

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ЭКОЛОГИИ И ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
Кафедра прикладной экологии

Г.Р. ВАЛЕЕВА
М.Ш. СИБГАТУЛЛИНА

МЕТОДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОГО
ОПРОБОВАНИЯ И АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие к лабораторным занятиям

Часть 2. Электрохимические методы анализа



КАЗАНЬ

2024

УДК 543.4

ББК 24.4

Рекомендовано к изданию Учебно-методическим советом Института экологии и природопользования КФУ (протокол № 1 от 2 февраля 2024 г.)

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор В.З. Латыпова

доктор биологических наук, профессор Н.Ю. Степанова

Методы геохимического опробования и анализа: Учебно-методическое пособие к лабораторным занятиям. Часть 2. Электрохимические методы анализа / Г.Р. Валеева, М.Ш. Сибгатуллина. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2024. – 55 с.

В учебно-методическом пособии рассмотрены методы, которые нашли наиболее широкое применение в практике работы исследовательских и прикладных лабораторий, ориентированных на решение текущих аналитических задач в области экологии и природопользования: прямая потенциометрия, кондуктометрическое и потенциометрическое титрование.

Дано краткое теоретическое обоснование электрохимических методов физико-химического анализа, представлены методические рекомендации по выполнению 6 лабораторных работ.

Пособие предназначено для обеспечения лабораторного практикума по дисциплине «Методы геохимического опробования и анализа» для студентов, обучающихся по направлению «Экология и природопользование».

Может представлять интерес для преподавателей, аспирантов, студентов ВУЗов и специалистов соответствующих профилей.

УДК 543.4

ББК 24.4

© Валеева Г.Р., Сибгатуллина М.Ш., 2024

© Издательство Казанского университета, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

	<i>стр.</i>
Введение.....	4
1. Теоретические основы электрохимических методов анализа.....	5
1.1. Классификация ЭМА.....	5
1.2. Устройство и принцип действия гальванических элементов.....	6
1.3. Потенциометрические методы анализа.....	10
1.4. Кондуктометрические методы анализа.....	14
2. Лабораторный практикум.....	18
2.1. Прямая потенциометрия.....	18
2.2. Обратная потенциометрия (потенциометрическое титрование)...	39
2.3. Кондуктометрия.....	51
Литература.....	55

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические методы – это методы качественного и количественного анализа веществ, основанные на электрохимических явлениях в исследуемой среде или на границе соприкасающихся фаз и связанные с изменением структуры, химического состава или концентрации.

В основе электрохимических методов анализа (ЭМА) лежат процессы, протекающие на поверхности электродов или в приэлектродном пространстве. При погружении металла в раствор электролита (раствора или расплава, содержащего ионы) на нем всегда возникает потенциал. Величина потенциала определяется концентрацией потенциал-определяющих ионов и при неизменных условиях она постоянна, т.е. она отражает состояние системы в состоянии равновесия. При наложении на электрод внешнего потенциала, отличающегося от равновесного (более отрицательного или более положительного), система стремится скомпенсировать это воздействие за счет изменения своего состояния и в ней начинают протекать соответствующие процессы (окисления или восстановления), то есть протекает ток; в этом случае электрод уже является инструментом воздействия на систему.

В соответствии с этим при выполнении электрохимических анализов используют либо функциональную зависимость электродного потенциала, силы тока, электрической проводимости (сопротивления) от концентрации определяемого вещества в растворе, либо измеряют эти параметры для установления конечной точки титрования определяемого вещества подходящим титрантом. Иначе говоря, аналитическим сигналом в ЭМА служит электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией определяемого компонента раствора и поддающийся правильному измерению.

Электрохимические методы анализа нашли широкое применение благодаря высокой чувствительности, селективности, скорости проведения анализов, возможности автоматизации и дистанционности определений.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

1.1. Классификация ЭМА

В зависимости от измеряемого параметра электрохимические методы анализа можно классифицировать следующим образом (таблица 1).

Таблица 1. Электрохимические методы анализа

Измеряемый параметр	Условия измерения	Название метода
Потенциал E , В	$I_{\text{вн.цепи}} = 0$	Потенциометрия (прямая, обратная - потенциометрическое титрование)
Сила тока I , мкА, А	$I = f(E_{\text{вн.}})$	Вольтамперометрия (прямая, инверсионная, косвенная)
Электропроводность χ , См* см ⁻¹	$I \sim (1000 \text{ Гц})$	Кондуктометрия (прямая, кондуктометрическое титрование)
Количество электричества Q , Кл	$I = \text{const } E = \text{const}$	Кулонометрия (прямая кулонометрическое титрование)
Масса m , г	$I = \text{const}, E = \text{const}$	Электрогравиметрия

Потенциометрия – это группа методов, основанных на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых электрохимических цепей, в которых потенциал рабочего электрода близок к равновесному значению. Потенциометрия включает редоксметрию, ионометрию, и потенциометрическое титрование.

Вольтамперометрия – группа методов, основанная на исследовании зависимости тока поляризации от напряжения, прикладываемого к электрохимической ячейке, когда потенциал рабочего электрода значительно отличается от равновесного значения. Это самая

многочисленная группа из всех электрохимических методов анализа, широко используемая для определения веществ в растворах и расплавах.

Кулонометрия объединяет методы анализа, основанные на измерении количества вещества, выделяющегося на электроде в процессе электрохимической реакции в соответствии с законами Фарадея. В кулонометрии потенциал рабочего электрода отличается от равновесного значения. Различают потенциостатическую и гальваностатическую кулонометрию, причём последняя включает прямой и инверсионный методы, электроанализ и кулонометрическое титрование.

Кондуктометрия – группа методов, в которых измеряют электропроводность электролитов (водных и неводных растворов, коллоидных систем, расплавов, твёрдых веществ). Кондуктометрический анализ основан на изменении концентрации или химического состава среды в межэлектродном пространстве; он не связан с потенциалом электрода, который обычно близок к равновесному значению. Кондуктометрия включает прямые методы анализа и косвенные с применением постоянного или переменного тока (низкой и высокой частоты), а также низкочастотное и высокочастотное титрование.

Электрогравиметрия – метод количественного анализа, основанный на измерении массы металлов (или их оксидов), которые осаждаются на электродах, погруженных в исследуемый раствор, под действием постоянного электрического тока.

1.2. Устройство и принцип действия гальванических элементов

Гальванический элемент (ГЭ) — это устройство для превращения химической энергии в электрическую. ГЭ состоит из двух электродов (полуэлементов). Простейший полуэлемент состоит из металлической пластинки, опущенной в раствор своей соли. Более активный металл называется анодом. На его поверхности протекает процесс окисления. При

работе ГЭ анод заряжается отрицательно. На менее активном металле, называемом катодом, протекает процесс восстановления. При работе гальванического элемента катод заряжается положительно. На рис.15 представлена схема медно-цинкового гальванического элемента Якоби-Даниеля.

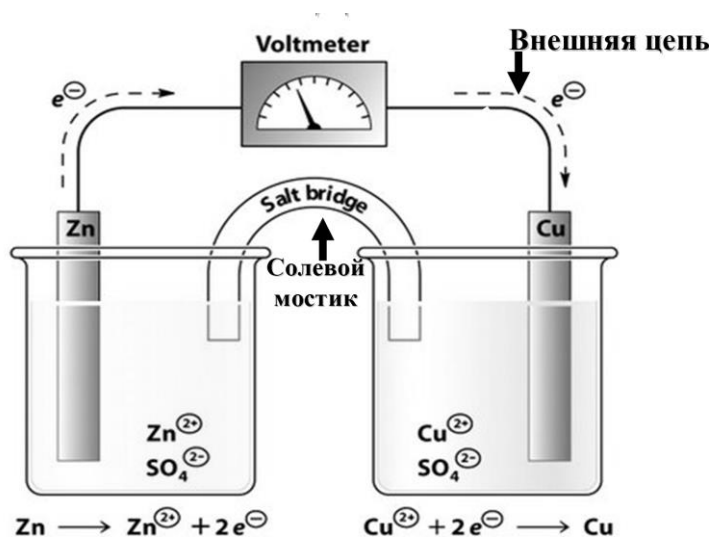
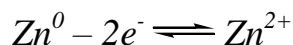


Рисунок 1. Медно-цинковый элемент Якоби-Даниеля

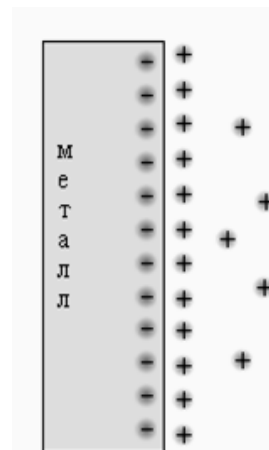
Медный и цинковый электроды соединены металлическим проводником, образующим внешнюю цепь гальванического элемента. Растворы солей CuSO_4 и ZnSO_4 соединены между собой солевым мостиком, образующим внутреннюю цепь гальванического элемента. Солевой мостик (электролитический ключ) — это стеклянная трубка, заполненная раствором электролита.

Цинковый электрод является анодом; на нем протекает процесс окисления:



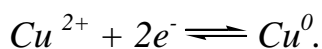
Катионы Zn^{2+} переходят в раствор, вследствие чего раствор приобретает положительный заряд, а электрод — отрицательный.

Электроны, отданные цинком, поступают во



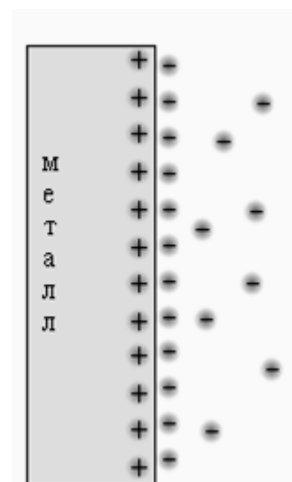
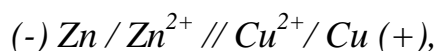
внешнюю цепь и мигрируют к меди.

Медный электрод является катодом; на нем протекает процесс восстановления:



Катионы Cu^{2+} принимают электроны, поступающие из внешней цепи, восстанавливаются и осаждаются на медном электроде. В результате раствор приобретает отрицательный заряд, а электрод – положительный.

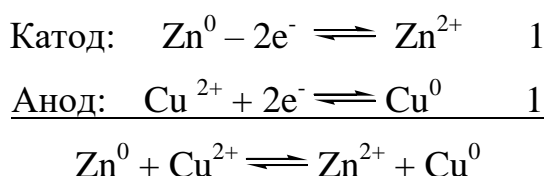
Схема медно-цинкового гальванического элемента записывается следующим образом:



где: / обозначает поверхность раздела металл-раствор, а также ОВ потенциал (электродный потенциал), возникающий на поверхности электрода вследствие того, что металл и раствор имеют разноименные заряды;

// обозначают границу раздела двух растворов, а так же диффузионный потенциал, возникающий из-за их разноименных зарядов.

Суммируя уравнения окислительно-восстановительных полуреакций, получаем уравнение суммарной токообразующей реакции:



ЭДС гальванического элемента рассчитывают как разность окислительно-восстановительных потенциалов катода и анода:

$$E = \varphi_{(\text{катод})} - \varphi_{(\text{анод})}.$$

Помимо окислительно-восстановительных и диффузионных потенциалов, возникновение электрического тока в гальваническом элементе происходит за счет мембранных потенциалов, возникновение которых обусловлено неравномерным распределением заряженных частиц (например, ионов) по обе стороны мембраны. Именно такое распределение ионов характерно для клеток человека (таблица 2).

Для каждого проникающего иона мембранный потенциал рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi = \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[X]_{\text{внешн.среда}}}{[X]_{\text{внутр.среда}}}$$

где $[X]_{\text{внешн. среда}}$ и $[X]_{\text{внутр. среда}}$ — это концентрации иона во внешней и внутренней средах соответственно, моль/л; n — заряд иона.

Таблица 2. Ионный состав нервной клетки

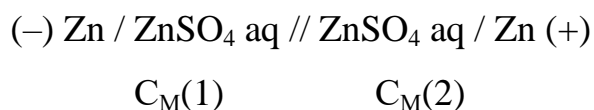
Ионы	Внутренняя среда	Внешняя среда
K^+	400 ммоль/л	20 ммоль/л
Na^+	50 ммоль/л	440 ммоль/л
Cl^-	120 ммоль/л	550 ммоль/л

Мембранные потенциалы клеток называют *биопотенциалами*. Метод регистрации биопотенциалов используется при исследовании деятельности различных органов, например, при диагностике сердечных заболеваний (электрокардиография). Регистрация биопотенциалов мозга (электроэнцефалограмма) в ряде случаев позволяет судить о патологических нарушениях центральной нервной системы.

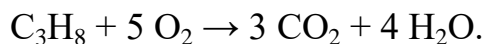
Классификация гальванических элементов по устройству

Различают три типа гальванических элементов: химические, концентрационные и топливные.

Химические гальванические элементы состоят из различных электродов. Примером является медно-цинковый элемент Якоби-Даниеля. Концентрационные элементы состоят из одинаковых электродов и отличаются только концентрацией электролитов них:



В топливных элементах энергия, выделяющаяся при горении топлива, превращается в электрическую энергию:



Классификация гальванических элементов по назначению

Различают элементы, используемые как химические источники тока, и элементы, применяемые для потенциометрических методов анализа.

1.3. Потенциометрические методы анализа

Потенциометрия — это совокупность физико-химических методов анализа, основанных на измерении ЭДС специально составленных гальванических элементов.

Электрохимические методы исследований широко применяются в клиническом анализе и в практике санитарно-гигиенических исследований. Так, с помощью потенциометрических методов возможно определение концентрации физиологически активных ионов (H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , Br^-) в биологических жидкостях и тканях. При применении специальных электродов возможно определение глюкозы, мочевины, аминокислот и других метаболитов, а с помощью газовых электродов можно вести контроль над состоянием воздушной среды.

Различают потенциометрию двух видов:

- (а) прямая потенциометрия: например, определение рН различных биологических жидкостей.
- (б) косвенная потенциометрия; к ней относят различные формы потенциометрического титрования.

Типы электродов, применяемых в потенциометрии

1) **Электрод 1-го рода** — это металл, опущенный в раствор своей соли. Например, $\text{Cu}^0 / \text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$; $\text{Zn}^0 / \text{Zn}^{2+}_{\text{aq}}$. Для электродов 1-го рода уравнение Нернста записывается следующим образом:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,0592}{n} \cdot \lg [Me^{n+}]$$

где Me^{n+} — потенциалопределяющий ион.

2) **Электрод 2-го рода** — это металл, покрытый слоем своего труднорастворимого соединения и опущенный в раствор соли. Самым распространенным электродом этого вида является **хлорсеребряный электрод**, состоящий из серебряной проволоки покрытой слоем соли $AgCl$ и опущенной в насыщенный раствор KCl .

Схема хлорсеребряного электрода: $Ag, AgCl / KCl$ (нас).

При его работе протекает ОВ полуреакция: $AgCl + e^{-} \rightleftharpoons Ag + Cl^{-}$.

Потенциал данного электрода рассчитывается по уравнению:

$$\varphi = \varphi^{\circ} - 0,0592 \lg [Cl^{-}].$$

3) **Газовые электроды** — это электроды, в которых газы выступают в роли окислителей или восстановителей. Важнейшим является **водородный электрод**, состоящий из платиновой пластинки, опущенной в раствор соляной или серной кислоты. Водород, подаваемый в раствор под давлением 1 атм, адсорбируется на платине (рис. 2).

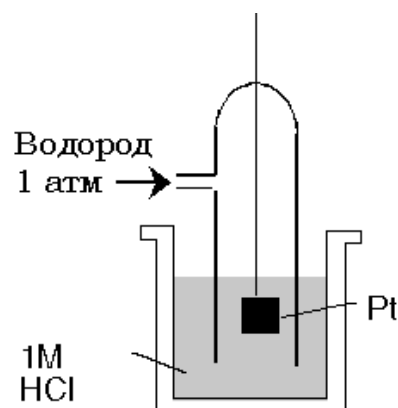
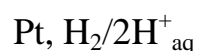


Рисунок 2. Устройство водородного электрода



При работе электрода протекает следующая полуреакция: $2 H^+ + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2$.

Рассчитать ОБ потенциал водородного электрода можно по уравнениям:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + 0,0592 \cdot \lg [\text{H}^+] \text{ или } \varphi = -0,0592 \text{ рН},$$

т.к. стандартный потенциал водородного электрода принят равным нулю ($\varphi^{\circ} = 0$).

4) **Ионоселективные электроды (ИСЭ)** — это электроды, позволяющие определять содержание определенного иона в исследуемом растворе, содержащем смесь различных ионов. Примером является **стеклянный электрод с водородной функцией**, применяемый для потенциометрического определения рН растворов (рис. 3). Главной частью данного электрода является стеклянная мембрана, проницаемая только для катионов водорода H^+ . Внутри содержится миниатюрный хлорсеребряный электрод, выполняющий роль токовода.

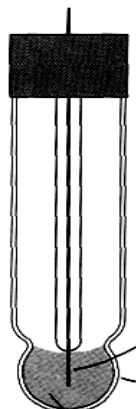


Рисунок 3. Устройство стеклянного электрода с водородной функцией

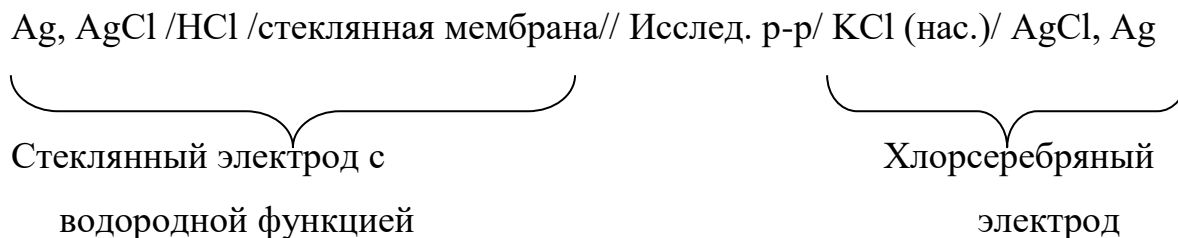
Схема стеклянного электрода с водородной функцией выглядит следующим образом: Ag, AgCl / HCl / стеклянная мембрана.

Из-за различного содержания катионов водорода H^+ во внутреннем и исследуемом растворах на поверхности мембраны возникает потенциал, равный:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + 0,059 \lg [\text{H}^+] \text{ или } \varphi = \varphi^{\circ} - 0,059 \text{ рН}.$$

Потенциометрическое определение pH растворов

Гальванический элемент, предназначенный для измерения pH, состоит из стеклянного электрода (измерительного) и хлорсеребряного электрода (вспомогательного):



ЭДС данного гальванического элемента зависит от концентрации ионов H^+ в исследуемом растворе. Величина ЭДС фиксируется при помощи потенциометра, называемого pH-метром.

Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование — это любой метод титриметрического анализа, в котором точка эквивалентности фиксируется по резкому изменению ЭДС гальванического элемента, опущенного в исследуемый раствор. Определение точки эквивалентности выполняется графическим способом при помощи интегральной или дифференциальной кривых титрования (рис. 4-5).

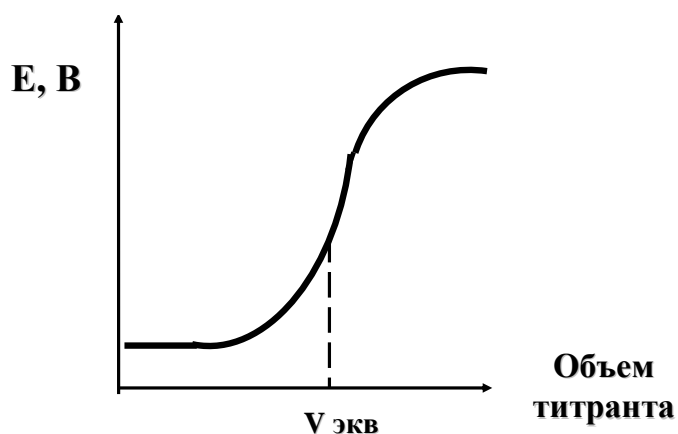


Рисунок 4. Интегральная кривая потенциометрического титрования

Потенциометрические методы анализа позволяют:

- анализировать окрашенные растворы, растворы с осадком и гели,
- получать точные результаты в короткое время (экспресс-анализ),
- исследовать состав биологических жидкостей человека без их разрушения, путем введения электродов в пораженные органы и ткани.

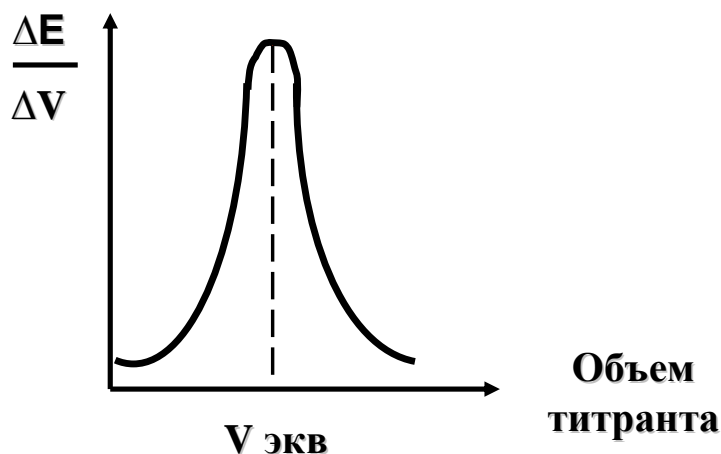


Рисунок 5. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования

1.4. Кондуктометрические методы анализа

Кондуктометрия — это электрохимический метод анализа, основанный на измерении электропроводности жидких электролитов, которая зависит от их концентрации. Достоинства кондуктометрии обусловлены высокой чувствительностью (нижняя граница определяемых концентраций до 10^{-5} моль/дм³), достаточно высокая точность (относительная погрешность определения до 2%), простота методик, доступность аппаратуры, возможность исследования окрашенных и мутных растворов, а также автоматизации анализа и экспрессность метода. Методы кондуктометрии бывают постоянноточковые и переменноточковые последние могут быть низкочастотными (частота до 10^5 Гц) или высокочастотными (частота более 10^5 Гц). Различают контактную и бесконтактную кондуктометрию в зависимости от наличия или отсутствия контакта между электролитом и входными цепями измерительного прибора. В кондуктометрических

измерениях наиболее распространены контактный низкочастотный и бесконтактный высокочастотный методы.

В контактной кондуктометрии измерения проводят с помощью контактных кондуктометрических ячеек. При этом чаще всего используют электроды из платины, титана или нержавеющей стали. Для измерения растворов с высокой концентрацией электролита (10^{-2} – 10^{-3} моль/дм³) применяют платинированные электроды с развитой поверхностью, для исключения влияния емкости двойного электрического слоя на результаты измерения активного сопротивления раствора. В прямой кондуктометрии определяют концентрацию электролита по его удельной электропроводности. При таком анализе необходимо строить градуировочные характеристики, а определение веществ в присутствии других электролитов возможно, если концентрации последних постоянны. Прямую кондуктометрию применяют при контроле регенерации ионитов, очистки воды, промывки осадков, при оценке качества вин, соков и других напитков, чистоты органических растворителей, газов, твердых солей, текстильных материалов, бумаги, зерна, почвы и т.д. Часто анализируемые образцы предварительно сжигают, а выделяющиеся газы поглощают подходящими растворами. По электропроводности поглотителей можно определить количество газа (в частности, CO₂, NO₂, SO₂), а, следовательно, и содержание соответствующих элементов, например, С, N, S, в металлах, сплавах и органических соединениях.

Кондуктометрическое титрование основано на изменении проводимости раствора при протекании химической реакции, связанной с изменением концентрации ионов с различной подвижностью. Кондуктометрическое титрование проводят в водных, водно-органических и неводных средах. Кривые титрования, представляющие собой зависимость электропроводности от количества прибавленного титранта, имеют излом в конечной точке титрования. При титровании смесей электролитов число

изломов равно числу определяемых компонентов, взаимодействующих с титрантом. Форма кривых может быть различной (рис. 6).

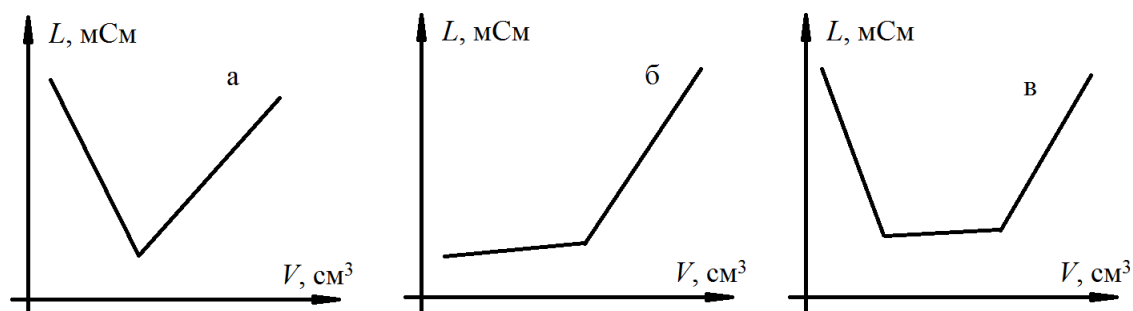


Рис. 6. Кривые кондуктометрического титрования:

а — титрование соляной кислоты сильным основанием, *б* — титрование уксусной кислоты сильным основанием, *в* — титрование смеси серной кислоты и сульфата меди сильным основанием.

Кондуктометрическое титрование может быть основано на различных реакциях. Наиболее широко используются кислотно-основные взаимодействия. Например, разработаны методы определения в воде кислот и оснований с $pK < 10$, солей слабых кислот или оснований. При титровании сильными основаниями сильных кислот электропроводность до конечной точки титрования понижается (высокоподвижные ионы H^+ заменяются менее подвижными катионами титранта), а при титровании слабых кислот электропроводность соответственно увеличивается (например, в результате диссоциации соли). При избытке сильного основания после конечной точки титрования электропроводность резко увеличивается. При титровании солей до конечной точки титрования электропроводность сравнительно мало изменяется, так как подвижности заменяющих друг друга ионов близки, поэтому возможен анализ смесей солей с кислотами или основаниями, содержащих от 2 до 5 компонентов. При кондуктометрическом титровании, основанном на комплексообразовании, катионы (например, Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}) титруют этилендиаминтетраацетатом Na (ЭДТА), а также тартрат-, оксалат-, цитрат-, цианид-ионами и др.

Контактные методы отличаются высокой точностью. Они применяются не только для химического анализа, но и для изучения кинетики реакций, определения констант диссоциации электролитов, растворимости осадков, коэффициентов диффузии и т.д.

2. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

2.1. Прямая потенциометрия

Лабораторная работа № 1. Определение ионов фтора в воде и почве

(составлено по РД 52.24.360-95 "Методические указания. Определение фторидов в водах с использованием ионселективного электрода" и САН ПиН 42-128-4433- 87 «Санитарные нормы допустимых концентраций химических веществ в почве. Фтор. Определение водорастворимых форм»)

Цель работы: определить характеристики фторидселективного электрода и найти содержание фторидов в предложенных пробах воды и почвы путем измерения потенциала фторидселективного электрода с использованием различных количественных методов.

Введение. Фтор широко распространен в природе, составляя примерно 0,08% земной коры. Известно свыше 100 минералов, содержащих фтор, из которых наибольшее значение имеют флюорит CaF_2 , виллиолит NaF , селдант MgF_2 , криолит $\text{Na}[\text{AlF}]$.

Содержание фтора в почвах колеблется в пределах 0,003-0,032%, составляя в среднем 0,02%. Вымыванию элемента из почвы способствуют щелочные воды, но эта убыль постоянно компенсируется в результате разрушения фторсодержащих минералов, отмирания и распада растений и животных организмов, внесения с атмосферными осадками, фосфорными удобрениями, при орошении полей фторсодержащими сточными водами. Особенно высоко содержание фтора в почвах, прилегающих к электростанциям, работающим на угле, вблизи алюминиевых заводов и предприятий по производству фосфорных удобрений (загрязнение происходит, главным образом, через атмосферу). Из почвы фтор легко мигрирует в растения, в грунтовые и поверхностные воды, вымывается атмосферными водами в моря и океаны.

Основными источниками поступления фторидов в водные объекты являются вымывание из почвы, выщелачивание фторсодержащих минералов,

вулканические выбросы, сточные воды некоторых отраслей промышленности: горнорудного производства (добыча бокситов, флюорита), металлургической промышленности (алюминиевые заводы), производства фосфорных удобрений и т.д. Фторид-ион относится к устойчивым компонентам природных вод. На его миграционную способность заметно влияют только ионы кальция, образующие с ионами фтора малорастворимое соединение. Концентрация фторидов в поверхностных водах суши обычно ниже 1 мг/л, в подземных водах может достигать 10 мг/л.

Фториды имеют существенное значение для нормального течения физиологических процессов в организме человека и животных; как недостаток, так и избыток фтора в воде может оказывать негативное воздействие, связанное главным образом с нарушением обмена веществ. Длительное употребление человеком питьевой воды с повышенным (более, чем 5-103 %) содержанием фтора ведет к заболеванию флюорозом, с другой стороны, низкое содержание фтора в воде приводит к другому заболеванию кариесу. Содержание фторидов в природных водах нормируется. ПДК для водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет 0,75 мг/л, для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения 0,75-1,5 мг/л в зависимости от региона (для средней полосы ПДК = 1,2 мг/л).

Поскольку повышенное содержание фторид-иона в почве тоже может привести к развитию эндемического флюороза (особенно у детей), содержание водорастворимых форм фтора в почве нормируется: ПДК-10,0 мг/кг.

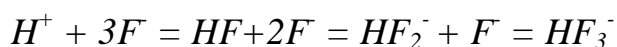
Сущность метода. Наиболее простым и экспрессным методом определения ионов фтора в воде и водных вытяжках из почв является потенциометрический с применением ионселективных электродов. Сущность метода заключается в измерении потенциала электродной системы, состоящей из измерительного фторидселективного электрода, чувствительного к по- нам фтора, и вспомогательного хлорсеребряного

электрода. Величина электродного потенциала зависит от содержания ионов фтора в анализируемом растворе.

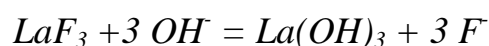
Метод позволяет определять содержание ионов фтора в воде в диапазоне 0,19 - 190 мг/л даже в мутных и окрашенных пробах без предварительной обработки и в водных вытяжках из почв при диапазоне содержаний фторидов в почве от 2 до 200 мг/кг.

Ионы Al^{3+} и Fe^{3+} оказывают мешающее действие на определение фторид-ионов, т.к. связывают ионы фтора в комплексное соединение. Поэтому в состав буфера для создания общей ионной силы (см. ниже) добавляют цитрат натрия (или трилон Б), который вытесняет фторид-ионы из их комплексов с металлами.

В кислых и слабокислых растворах активность свободных ионов фтора отличается от общей концентрации даже в разбавленных растворах, вследствие равновесия между связанными и свободными ионами в соответствии с уравнением:



При высоких значениях pH ($pH > 6$) на поверхности электрода образуется слой $La(OH)_3$, с одновременным освобождением ионов фтора по реакции:



Поэтому ионы OH^- оказывают существенное влияние на фторидную функцию электрода. При введении в стандартные и анализируемые растворы буфера для регулирования общей ионной силы (БРОИС) мешающим влиянием ионов OH^- можно пренебречь.

Реактивы. 1. Исходный стандартный раствор фторида натрия, концентрации 0,1 М готовят растворением 4,1990 г фторида натрия, высушенного до постоянной массы при $105^\circ C$, в мерной колбе на 1 л. Концентрация фторида в нем равна 1,9 г/л.

2. Буферный раствор для регулирования общей ионной силы (БРОИС). При анализе природных и сточных вод используют следующий состав

буферного раствора: 58,45 г NaCl, высушенного до постоянной массы, 0,357 г цитрата натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и 102,06 г ацетата натрия ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) помещают в мерную колбу вместимостью 1 л и растворяют в количестве дистиллированной воды, затем добавляют 14,4 мл ледяной уксусной кислоты. Раствор перемешивают и доводят дистиллированной водой до метки pH полученного раствора $\approx 5,5$.

При анализе водных вытяжек из почв применяют несколько иной состав буферного раствора: в стакан вместимостью 1 л вносят 1 г трилона Б, 58 г хлорида натрия, 57 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют приблизительно до 700 мл дистиллированной водой. Затем раствор нейтрализуют 50% раствором гидроксида натрия до pH $5,8 \pm 0,1$, прибавляют 10 мл 0,01 М раствора нитрата лантана и 3 мл 0,01 М раствора натрия. Смесь переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят до метки дистиллированной водой.

3. Насыщенный раствор хлорида калия. 60 г KCl растворяют в 200 мл дистиллированной воды при температуре 50-60° С. После охлаждения используют раствор над осадком для заполнения вспомогательного электрода.

Ход работы

1. Подготовить к работе фторидселективный электрод и иономер. Фторидный электрод имеет форму цилиндра и состоит из корпуса, ионселективной мембраны и внутреннего электрода. Активной частью электрода является мембрана, представляющая собой монокристалл фторида лантана с фторида европия. Перед работой новый фторидный электрод необходимо выдержать в течение суток в 0,001 М растворе фторида натрия, а затем промыть дистиллированной водой. Когда работа с электродом производится ежедневно, его хранят, погрузив в 0,0001 М раствор фторида натрия.

Перед работой фторидселективный электрод тщательно промыть дистиллированной водой.

Иономер включить в сеть и прогреть в течение 30 минут. Фторидселективный электрод подключить к гнезду «ИЗМ» прибора, а хлорсеребряный электрод сравнения к гнезду «ВСП». Установить механический нуль прибора, выбрать и установить диапазон измеряемых значений потенциала.

2. Построить постоянный градуировочный график и определить характеристики фторидселективного электрода. Для этого путем последовательного разбавления из основного стандартного раствора фторида натрия приготовить градуировочные растворы с концентрацией фторидов 10^{-2} ; 10^{-3} ; 10^{-4} ; 10^{-5} ; 10^{-6} М. Разбавление производить дистиллированной водой в мерных колбах на 25 мл.

Измерение разности потенциалов производить в полиэтиленовых стаканчиках вместимостью около 50 мл. Поскольку в процессе измерения необходимо перемешивание, в стаканчик поместить якорек в полиэтиленовой оправе, а сам стаканчик поставить на магнитную мешалку. В стаканчик внести 10 мл соответствующего (см. раздел Реактивы) буферного раствора и 10 мл градуировочного раствора с концентрацией 10^{-6} М. погрузить электроды и включить магнитную мешалку. После установления постоянного значения разности потенциалов (примерно через 1 минуту) записать показания прибора. Электроды и стаканчик промыть дистиллированной водой и аналогичным образом измерить разности электродных потенциалов в остальных градуировочных растворах, разбавляя их в соотношении 1:1 буферным раствором для регулирования ионной силы.

По измеренным значениям разности потенциалов (E) построить градуировочный график, откладывая по оси абсцисс логарифм концентрации фторид-ионов $\lg C_{F^-}$, а по оси ординат разность потенциалов E. По наклону линейной части графика определить крутизну электродной функции. Если ее значение равно 56 ± 3 мВ, фторидселективный электрод можно использовать в работе.

По графику найти область линейности градуировочного графика и определить нижнюю границу определяемых содержаний фторид-иона по рассматриваемой методике.

3. Определить концентрацию фторид-ионов в контрольной пробе по градуировочному графику. После измерения разности потенциалов в градуировочных растворах особенно тщательно промыть электроды и измерительный стаканчик дистиллированной водой.

Задание 1

Определить концентрацию фторид-ионов в пробе природной или сточной воды. Для этого в измерительный стаканчик поместить 10 мл пробы и 10 мл буферного раствора для регулирования ионной силы (того же, что и при построении графика). Стаканчик установить на магнитную мешалку, включить ее и погрузить в раствор электроды. Через 1 минуту записать показания прибора разность электродных потенциалов E в исследуемом растворе.

По градуировочному графику найти $\lg C_{F^-}$, соответствующий измеренному значению разности электродных потенциалов. Рассчитать концентрацию фторид-ионов в моль/л и мг/л и сравнить с гигиеническим нормативом.

Задание 2

Определить содержание водорастворимых фторидов в почве.

Воздушно-сухую почву просеять через сито Кноппа с ячейками 1 мм и растереть в агатовой ступке до состояния пудры. 10 г почвы поместить в полиэтиленовый стакан, добавить 50 мл дистиллированной воды и встряхивать в течение 15 минут на ротаторе, а затем оставить стоять на ночь. Содержимое стаканчика перемешать, отцентрифугировать или профильтровать, отбросив первую порцию фильтрата.

10 мл полученного фильтрата (водная вытяжка) поместить в измерительный стаканчик, добавить 10 мл буферного раствора (см. раздел Реактивы; этот же буферный раствор используется и для построения

градуировочного графика) и произвести измерение разности электродных потенциалов, как описано выше.

По градуировочному графику определить логарифм концентрации фторидов в водной вытяжке, а затем и концентрацию в моль/л.

Учитывая соотношение почва : вода, взятое при приготовлении водной вытяжки, рассчитать содержание водорастворимых фторидов в почве (X) в мг/кг:

$$X = \frac{C_{F-} \cdot V \cdot A}{b} \cdot 1000$$

Где C_{F-} - концентрация фторид-ионов в водной вытяжке в моль/л, найденная из градуировочного графика; V – объем воды, использованный для приготовления водной вытяжки, мл; A – атомная масса фторид-иона, г/моль; b – навеска почвы, г.

Лабораторная работа № 2. Определение нитратов в поверхностных водах (составлено по РД 52.24.367-95 «Методические указания. Определение нитратов в водах с использованием ионселективного электрода»)

Цель работы: определить характеристики нитратселективного электрода и найти концентрацию нитратов в контрольных пробах по градуировочному графику и путем калибровки шкалы иономера. Произвести контроль погрешности одного из определений.

Введение. Азот относится к числу биогенных элементов и его соединения имеют особое значение для развития жизни в водных объектах. При отсутствии азотсодержащих соединений в воде рост и развитие водной растительности прекращается, однако избыток этих соединений также приводит к негативным последствиям, вызывая процессы эвтрофикации водного объекта и ухудшение качества воды.

Минеральные формы азота в водных объектах представлены в основном нитритами, нитратами, аммиаком и ионами аммония.

Источниками поступления соединений азота в природные воды являются разложение клеток отмерших организмов, прижизненные выделения гидробионтов, атмосферные осадки, фиксация из воздуха в результате жизнедеятельности азотфиксирующих бактерий. Значительное количество азота может попадать в водные объекты с бытовыми, сельскохозяйственными и промышленными сточными водами. Понижение содержания соединений азота в водоемах связано в основном с потреблением их водными растениями. Некоторую роль в этом процессе играет денитрификация, т.е. перевод связанного азота в свободное состояние.

Нитраты являются конечным продуктом минерализации органических азотсодержащих веществ, их содержание в воде, как правило, значительно превышает содержание аммонийного и нитритного азота. В незагрязненных водных объектах концентрация нитратного азота обычно не превышает десятков микрограммов в литре. Для нитратов характерно уменьшение содержания в вегетационный период за счет потребления водными растениями и увеличение осенью при отмирании водных организмов и минерализации органических веществ. Максимальное содержание нитратов наблюдается в зимний период.

Содержание нитратов в подземных водах обычно значительно выше, чем в поверхностных.

Предельно допустимая концентрация нитратного азота в природных водах составляет 9,1 мг/л для водных объектов рыбохозяйственного назначения и 10 мг/л для водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения.

Сущность метода. В основу определения положено измерение потенциала электрода, селективного к нитратным ионам (нитратселективного электрода). По величине электродного потенциала из градуировочной зависимости или с помощью другого количественного метода находят концентрацию в пробе нитрат-ионов. Методика предназначена для

определения нитратов в поверхностных водах в диапазоне концентраций 0,6-6200 мг/л.

Возможное мешающее влияние хлорид, иодид и бромид-ионов устраняют введением в анализируемую пробу раствора сульфата серебра, а мешающее влияние гидрокарбонат ионов введением фосфатного буферного раствора с рН 2,2, одновременно выполняющего роль регулятора ионной силы.

Нитраты являются биохимически нестойким компонентом, поэтому анализ должен быть проведен в день отбора пробы. При охлаждении до 3-5°C допускается хранение проб в течение 3 суток. Более длительное хранение возможно при замораживании пробы.

Реактивы. 1. *Фосфатный буферный раствор (рН 2,2).* К 300 мл дистиллированной воды приливают при перемешивании 68 мл H_3PO_4 . В небольшом количестве дистиллированной воды растворяют 28 г КОН. Оба раствора смешивают в химическом стакане, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл и доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

2. *Раствор сульфата серебра 10^{-2} моль/л.* 3,117 г Ag_2SO_4 растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 мл и доводят дистиллированной водой до метки на колбе. Хранят в темной склянке не более 3 мес.

3. *Насыщенный раствор хлорида калия* для заполнения вспомогательного электрода (см. работу 1).

4. *Исходный стандартный раствор нитрата калия 10^{-1} моль/л.* Раствор готовят из стандартного образца нитратных ионов в соответствии с инструкцией по его применению, или 10,11 г KNO_3 , предварительно сушеного при 105°C до постоянной массы, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 мл и доводят объём дистиллированной водой до метки на колбе.

5. *Раствор калия сернокислого концентрации 1 моль/л* для заполнения электролитического ключа.

Ход работы

1. Подготовить к работе нитратселективный электрод и иономер. Активной частью нитратного электрода является полихлорвиниловая мембрана, пропитанная веществом анионообменником. Перед работой новый нитратный электрод необходимо выдержать в течение суток в 0,1 М растворе нитрата калия, а затем промыть дистиллированной водой. Когда работа с электродом производится ежедневно, его хранят, погрузив в 0,1 М раствор нитрата калия. Перед работой нитратселективный электрод тщательно промыть дистиллированной водой.

В качестве электрода сравнения обычно используется хлорсеребряный электрод. При опускании его в раствор, содержащий катионы серебра (сульфат серебра добавляется к пробам для устранения мешающего влияния галогенид-ионов), хлориды из электрода сравнения будут взаимодействовать с катионами серебра с образованием трудно растворимого хлорида серебра. Процесс этот будет происходить не только в растворе, но и в мембране электрода сравнения, приводя со временем к его порче. Во избежание этого необходимо пространственно разделить ионселективный электрод, опускаемый непосредственно в измерительный стаканчик с пробой, и электрод сравнения, опуская его во вспомогательный стаканчик, заполненный раствором сульфата калия, концентрации 1 моль/л. Для обеспечения контакта стаканчики соединить электролитическим ключом, залив его тем же раствором сульфата калия. Раствор во вспомогательном стаканчике можно не менять в течение всего опыта.

Иономер включить в сеть и прогреть в течение 30 минут. Нитратселективный электрод подключить к гнезду «ИЗМ» прибора, а хлорсеребряный электрод сравнения - к гнезду «ВСП». Установить механический нуль прибора, выбрать и установить диапазон измеряемых значений потенциала.

2. Построить постоянный градуировочный график и определить характеристики нитратселективного электрода. Для этого путем последовательного разбавления из основного стандартного раствора нитрата калия приготовить градуировочные растворы с концентрацией нитратов 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} М. Разбавление производить дистиллированной водой в мерных колбах на 25 мл.

В измерительный стаканчик вместимостью 50 мл внести 20 мл градуировочного раствора нитрата калия с концентрацией 10 моль/л, добавить 2 мл раствора сульфата серебра и 2 мл фосфатного буферного раствора. Стакан установить на магнитную мешалку, погрузить в раствор якорь магнитной мешалки, нитратселективный электрод и плечо электролитического ключа, обеспечивающего контакт с электродом сравнения, находящимся во вспомогательном стаканчике. Показания прибора (разность электродных потенциалов, мВ) записывать после установления постоянного значения потенциала. Время его установления зависит от концентрации нитратных ионов в градуировочных растворах и составляет от нескольких секунд до минут.

Электрод и измерительный стаканчик промыть дистиллированной водой и аналогичным образом измерить разности электродных потенциалов в остальных градуировочных растворах, добавляя к ним по 2 мл сульфата серебра и по 2 мл фосфатного буферного раствора на 20 мл градуировочного раствора.

Для каждой концентрации градуировочного раствора проводить по 3 параллельных измерения разности потенциалов и за результат принимать среднее арифметическое.

Градуировочную зависимость построить в координатах: по оси абсцисс значения градуировочных растворов (отрицательный логарифм концентрации нитратных ионов $pNO_3 = \lg[NO_3^-]$, моль/л); по оси ординат соответствующие им значения разности потенциалов E , мВ.

Градуировочную зависимость устанавливают перед каждой серией определений, а также при замене измерительного или вспомогательного электродов.

По наклону градуировочного графика определить крутизну электродной функции. Если ее значение равно 56 ± 3 мВ, нитратселективный электрод можно использовать в работе.

По графику найти область линейности градуировочного графика и определить нижнюю границу определяемых содержаний нитрат-иона по рассматриваемой методике.

3. Определить концентрацию нитратов в контрольной пробе по градуировочному графику. После измерения градуировочных растворов особенно тщательно промыть электрод и измерительный стаканчик дистиллированной водой.

20 мл анализируемой пробы внести в измерительный стаканчик, прилить 2 мл раствора сульфата серебра и 2 мл фосфатного буферного раствора. Стакан установить на магнитную мешалку, погрузить в раствор якорь магнитной мешалки, нитратселективный электрод и плечо электролитического ключа. После установления равновесного значения потенциала записать показания прибора. Измерения разности потенциалов в каждой пробе производить трижды и использовать для расчета концентрации нитратов среднее арифметическое значение. После окончания измерений разности потенциалов электрод отмыть дистиллированной водой.

Значения pNO_3^- в анализируемых пробах найти по градуировочному графику и измеренным значениям разности потенциалов E .

Концентрацию нитратов в пробе C_x мг/л рассчитать по соотношению:

$$C_x = 10^{-pNO_3^-} \cdot 62,0 \cdot 10^{-3},$$

где 62,0 – молярная масса нитрат-иона, г/моль.

Рассчитать концентрацию нитратного азота в анализируемых пробах воды и сравнить с нормативами.

Лабораторная работа №3. Определение нитратов в почве и растениеводческой продукции (составлено по ГОСТ 26951-86 «Почвы. Определение нитратов ионометрическим методом» и «Методическим указаниям по определению нитратов и нитритов в продукции растениеводства» от 19.04.1989)

Цель работы: определить характеристики нитратселективного электрода (крутизну электродной функции, область линейности градуировочного графика и найти массовую долю нитратов в почве и продукции растениеводства методом градуировочного графика.

Введение. Почвенный азот усваивается растениями в пределах 25-83%. Однако удобрения вносят с избытком, в результате возникает опасность накопления нитратов в почве и растениях. Значительные количества нитратов поступают в окружающую среду со сточными водами лакокрасочного, стекольного производств, производства фотоматериалов, бытовыми сточными водами, поверхностным стоком с территории сельхозугодий.

Нитраты являются естественными компонентами растений, начальным звеном в цепи биосинтеза белка, поэтому сельскохозяйственные культуры способны накапливать нитраты. Уровень загруженности растений нитратами зависит от их вида, недостатка или избытка влаги, интенсивности солнечной радиации и др. Содержание нитратов значительно выше в тепличных овощах, нежели в выращиваемых в открытом грунте. Особенно высокие концентрации (до 450-2280 мг/кг) характерны для шпината, салата, редиса, свеклы, сельдерея, петрушки, укропа, капусты. В процессе хранения овощей, особенно при комнатной температуре, может происходить превращение нитратов в нитриты.

Из 90 мг нитратов, ежедневно поступающих в организм взрослого человека, 70% поступает с овощами, 20% с водой и 6% с мясом и

консервированными продуктами. Поэтому контроль содержания нитратов в почве и продукции растениеводства является важной гигиенической задачей.

При длительной употреблении воды и пищевых продуктов с высоким содержанием нитратов увеличивается опасность заболевания человека метгемоглобинемией. Признаками заболевания являются: повышенное содержание метгемоглобина в крови (до 20%), тахикардия, рвота, головокружением, головные боли. Особенно опасна метгемоглобинемия для грудных детей, в организме которых отсутствуют ферменты, способствующие восстановлению метгемоглобина в гемоглобин.

Нитраты оказывают на человека как прямое, так и косвенное воздействие. В желудочно-кишечном тракте часть нитратов легко всасывается в неизменном виде, но часть, в зависимости от присутствия микроорганизмов, значения рН и т.д., может восстанавливаться в более ядовитые аммиак, гидроксилламин и нитриты. Последние могут стать источником образования вторичных N-нитрозаминов, обладающих высокой мутагенной и канцерогенной активностью, непосредственно в кишечнике человека. Выявлена прямая зависимость между случаями возникновения злокачественных опухолей и интенсивностью поступления в организм человека нитратов.

Гигиенические нормативы содержания нитратов в почве, овощах и фруктах приведены в таблице 2.1.

Сущность метода состоит в извлечении нитратов из анализируемого материала (почва, растениеводческая продукция) раствором алюмокалиевых квасцов (1%) с последующим измерением их концентрации в полученной вытяжке с помощью ионоселективного электрода. В качестве электрода сравнения используется хлорсеребряный электрод.

Для ускорения анализа вместо вытяжки может быть использован сок анализируемой продукции, разбавленный раствором алюмокалиевых квасцов. При анализе капусты для разрушения примесей, мешающих

определению нитратов, дополнительно проводят их окисление марганцевокислым калием.

Таблица 2.1. Допустимые уровни содержания нитратов в продуктах растительного происхождения (СанПиН 42-123-4619-88 от 30 мая 1988 г.)

Продукт	ПДК, мгNO ₃ /кг		Продукт	ПДК, мгNO ₃ /кг	
	Открытый грунт	Защищенный		Открытый грунт	Защищенный
Картофель	250		Лук репчатый	80	
Капуста: ранняя (до 1.08) поздняя			Лук перо	600	800
	900		Салат, петрушка, укроп	2000	
	500		Кабачки	400	400
Морковь: ранняя (до 1.08) поздняя			Арбузы	60	
	400		Перец сладкий	200	400
	250		Яблоки	60	
Томаты	150	300	Виноград	60	
Огурцы	150	400	<u>Почва</u>	130	
Свекла	1400				

Соотношение массы почвы и объема раствора 1:2,5; массы растениеводческой продукции и объема экстрагента 1:5.

Метод непригоден, если содержание хлоридов в анализируемом материале более чем в 25 раз превышает содержание нитратов при их концентрации до 50 мг/кг и в 50 раз при более высоких.

Нижний предел обнаружения нитратов - 6 мг на 1 дм³ анализируемого раствора.

Реактивы.

1. Раствор алюмокалиевых квасцов, 1% (экстрагирующий раствор 1).
2. Сульфат калия, 0,5 м раствор (экстрагирующий раствор 2).
3. Исходный стандартный раствор нитратов с концентрацией 0,1 М. 10,11 г KNO₃, высушенного до постоянной массы при температуре 105°C

взвешивают с погрешностью не более 0,01 г, помещают в мерную колбу на 1 л и растворяют в соответствующем экстрагирующем растворе, доводя объем до метки.

Ход работы

1. Построить постоянный градуировочный график и определить характеристики нитратселективного электрода. Для этого путем последовательного разбавления из основного стандартного раствора нитрата калия приготовить градуировочные растворы с концентрацией нитратов 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} М. Разбавление производить дистиллированной водой в мерных колбах на 25 мл.

В измерительный стаканчик вместимостью 50 мл внести 20 мл градуировочного раствора нитрата калия с концентрацией 10 моль/л, добавить 2 мл раствора сульфата серебра и 2 мл фосфатного буферного раствора. Стакан установить на магнитную мешалку, погрузить в раствор якорь магнитной мешалки, нитратселективный электрод и плечо электролитического ключа, обеспечивающего контакт с электродом сравнения, находящимся во вспомогательном стаканчике. Показания прибора (разность электродных потенциалов, мВ) записывать после установления постоянного значения потенциала. Время его установления зависит от концентрации нитратных ионов в градуировочных растворах и составляет от нескольких секунд до минут.

Электрод и измерительный стаканчик промыть дистиллированной водой и аналогичным образом измерить разности электродных потенциалов в остальных градуировочных растворах, добавляя к ним по 2 мл сульфата серебра и по 2 мл фосфатного буферного раствора на 20 мл градуировочного раствора.

Для каждой концентрации градуировочного раствора проводить по 3 параллельных измерения разности потенциалов и за результат принимать среднее арифметическое.

Градуировочную зависимость построить в координатах: по оси абсцисс значения градуировочных растворов (отрицательный логарифм концентрации нитратных ионов $pNO_3 = \lg[NO_3^-]$, моль/л); по оси ординат соответствующие им значения разности потенциалов E , мВ.

Градуировочную зависимость устанавливают перед каждой серией определений, а также при замене измерительного или вспомогательного электродов.

По наклону градуировочного графика определить крутизну электродной функции. Если ее значение равно 56 ± 3 мВ, нитратселективный электрод можно использовать в работе.

По графику найти область линейности градуировочного графика и определить нижнюю границу определяемых содержаний нитрат-иона по рассматриваемой методике.

2. Откалибровать иономер в режиме рХ. Из приготовленных градуировочных растворов (см. п. 1) выбрать три, характеристики которых лежат в линейной области градуировочного графика. Обычно для калибровки иономера с нитратселективным электродом используются растворы с концентрацией нитратов 10^{-2} ($pNO_3 = 2$), 10^{-3} ($pNO_3 = 3$) и 10^{-4} ($pNO_3 = 4$).

В измерительный стаканчик налить 20 мл градуировочного раствора с концентрацией 10^{-2} моль/л, поставить стаканчик на мешалку и опустить в него электроды. После установления постоянного значения разности потенциалов переключить иономер в режим измерения величин рХ и ручкой «Калибровка» выставить на шкале прибора значение pNO_3 измеряемого раствора, равное 2. Электрод и стаканчик тщательно промыть дистиллированной водой.

Затем в измерительный стаканчик налить 20 мл градуировочного раствора с концентрацией нитратов 10^{-4} моль/л, опустить в раствор электроды и в режиме измерения рХ ручкой «Крутизна» выставить значение $pNO_3 = 4$, соответствующее измеряемому градуировочному раствору.

По градуировочному раствору промежуточной концентрации 10^{-3} моль/л проверить правильность калибровки. При этом отклонение измеренного значения pNO_3 не должно превышать $\pm 0,05$ единиц рХ от номинального значения контрольного раствора сравнения.

После калибровки шкалы иономера тщательно промыть электроды и измерительный стаканчик дистиллированной водой.

Задание 1

Определить массовую долю нитратов в почве.

Пробы почвы анализируют в воздушно-сухом состоянии. Для этого образцы почвы высушивают до постоянной массы при температуре 40 °С и пропускают через сито с отверстиями диаметром 1-2 мм. 20 г пробы почвы взвешивают на технических весах с точностью до 0,1 г и переносят в стеклянный стакан. К пробе приливают 50 мл 1%-го раствора алюмокалиевых квасцов, и перемешивают содержимое в течение 3 мин. Затем полученную суспензию профильтровывают и в фильтрате с помощью электродной пары измеряют активность нитрат-иона. Содержание нитрат-ионов находят по калибровочному графику в единицах – pNO_3 . Затем по этой величине с помощью таблицы 2.2 или по формуле определяют массовую долю азота нитратов в почве (X, мг/кг):

$$X = \frac{V \cdot 10^{-pNO_3} \cdot 62 \cdot 1000}{b},$$

где V – объем экстрагирующего раствора, которым обрабатывали почву, мл;
b – навеска почвы, г; 62 – молярная масса нитрат-иона, г/моль.

Полученные результаты сравнивают с предельно-допустимой концентрацией (ПДК) и делают вывод о пригодности исследуемой пробы почвы к использованию. ПДК нитратов в почве = 130 мг/кг.

При анализе проб в состоянии естественной влажности, полученный результат (X) пересчитывают на сухую почву, умножая его на коэффициент K_1 и K_2 , которые учитывают долю влаги в почве и увеличение объема

экстрагирующего раствора, взаимодействующего с анализируемой пробой, за счёт содержащейся в почве влаги, которые вычисляют по формулам:

$$K_1 = \frac{100}{100-W}$$

$$K_2 = \frac{250+W}{250}$$

Таблица 2.2. Пересчёт NO_3^- рС в массовую долю азота нитратов в почве (X), мг/кг

рNO ₃	Сотые доли рNO ₃									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
Массовая доля азота нитратов в почве (X), мг/кг										
2,5	109	107	105	102	100	97,7	95,5	93,3	91,2	89,1
2,6	87,1	85,1	83,2	81,3	79,4	77,6	75,9	74,1	72,4	70,8
2,7	69,2	67,6	66,1	64,6	63,1	61,7	60,3	58,9	57,5	56,2
2,8	55,0	53,7	52,5	51,3	50,0	49,0	47,9	46,8	45,7	44,7
2,9	43,6	42,7	41,7	40,7	39,8	38,9	38,0	37,2	36,3	35,5
3,0	34,7	33,9	33,1	32,4	31,6	30,9	30,2	29,5	28,8	28,2
3,1	27,5	26,9	26,3	25,7	25,1	24,6	24,0	23,4	22,9	22,4
3,2	21,9	21,4	20,9	20,4	20,0	19,5	19,1	18,6	18,2	17,8
3,3	17,4	17,0	16,6	16,2	15,9	15,5	15,1	14,8	14,5	14,1
3,4	13,8	13,5	13,2	12,9	12,6	12,3	12,0	11,8	11,5	11,2
3,5	11,0	10,7	10,5	10,2	10,0	9,8	9,6	9,3	9,1	8,9
3,6	8,7	8,5	8,3	8,1	7,9	7,8	7,6	7,4	7,2	7,1
3,7	6,9	6,8	6,6	6,5	6,3	6,2	6,0	5,9	5,8	5,6
3,8	5,5	5,4	5,2	5,1	5,0	4,9	4,8	4,7	4,6	4,5
3,9	4,4	4,3	4,2	4,1	4,0	3,9	3,8	3,7	3,6	3,5
4,0	3,5	3,4	3,3	3,2	3,2	3,1	3,0	3,0	2,9	2,8

Для определения массовой доли влаги в почве (W, %) навеску почвы помещают в фарфоровые стаканчики. Для глинистых, высокогумусных почв с высокой влажностью навеска составляет 15-20 г, для легких почв с невысокой влажностью – 40-50 г. Стаканчик с пробой вместе с крышкой

помещают в сушильный шкаф. Нагревают при $(105\pm 2)^\circ\text{C}$. Песчаные почвы высушивают в течение 3 ч, остальные – в течение 5 ч. Последующие высушивания проводят в течение 1 ч для песчаных почв и 2 ч – для остальных почв. После каждого высушивания стаканчики с почвой закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе и взвешивают с погрешностью не более 0,01 г. Высушивание проводят до постоянной массы, расчёт массовой доли влаги в почве (W , %) выполняют по формуле:

$$W = \frac{m - m_1}{m - m_2} \cdot 100,$$

где m – масса бюкса с почвой до высушивания, г; m_1 – масса бюкса с почвой после высушивания, г; m_2 – масса пустого бюкса.

Массовую долю азота нитратов в пересчёте на сухую почву (X_1 , мг/кг) определяют по формуле: $X_1 = X \cdot K_1 \cdot K_2$, где X_1 – массовая доля азота нитратов в пересчёте на сухую почву, мг/кг. X – массовая доля азота нитратов во влажной почве, мг/кг.

Задание 2

Определить содержание нитратов в растениеводческой продукции

Пробу свежего материала массой $10,0\pm 0,1$ г растереть в ступке с прокаленным песком или битым стеклом до однородной массы и перенести с помощью 50 мл раствора алюмокалиевых квасцов (экстрагирующий раствор 1) в коническую колбу объемом 100 мл. Можно протереть анализируемый продукт через терку, а затем взять навеску $10,0\pm 0,1$ г в коническую колбу на 100 мл и залить 50 мл раствора алюмокалиевых квасцов.

Пробу с экстрагирующим раствором перемешивать в течение 3 минут на ротаторе. Полученную суспензию использовать для измерения концентрации нитрат-ионов.

Измерения производить также как при определении нитратов по градуировочному графику измерить разность электродных потенциалов, а затем по графику найти величину $p\text{NO}_3$ по шкале прибора его

предварительно откалибровать по стандартным растворам. Тогда значение pNO_3 суспензии можно считать непосредственно со шкалы прибора.

Массовую долю нитратов в анализируемом образце растениеводческой продукции (M) в мг/кг рассчитать по формуле:

$$M = \frac{\left(V + \frac{W \cdot b}{100} \right) \cdot 10^{-pNO_3} \cdot 62 \cdot 1000}{b},$$

где V – объем экстрагирующего раствора, мл; W – массовая доля воды в анализируемом объекте, %; b – навеска, г; 62 – молярная масса нитрат-ионов, г/моль; 10^{-pNO_3} – концентрация нитратов в вытяжке, моль/л.

Выражение $V + \frac{W \cdot b}{100}$ характеризует увеличение объема экстрагирующего раствора за счет влаги, содержащейся в анализируемой продукции.

Для точного учета этого фактора необходимо экспериментально определить массовую долю воды W в анализируемом продукте. Определение производится гравиметрически до и после высушивания образца. Однако этот дополнительный эксперимент можно исключить и основываться на справочных данных о 70-80% содержании воды в картофеле, моркови, столовой свекле, репчатом луке, винограде и 80-90% содержания воды в арбузах, дынях, огурцах, томатах, зеленом луке, капусте, хурме, сладком перце.

При использовании в расчетах справочных данных рекомендуется использовать верхний предел массовой доли воды в пробе, чтобы не занижить результат анализа.

С учетом суммарной погрешности определения нитратов в растениеводческой продукции ($\pm 12\%$) сравнить результаты анализа одной и той же пробы с использованием градуировочного графика и путем калибровки шкалы иономера.

Сопоставить результаты анализа с нормативными значениями.

2.2. Обратная потенциометрия (потенциометрическое титрование)

Лабораторная работа 4. Определение щелочности природных вод и массовой концентрации гидрокарбонат- и карбонат-ионов (составлено по РД 52.24.493-95 «Методические указания. Титриметрическое определение гидрокарбонатов в поверхностных водах суши»)

Цель работы. Построить кривые потенциометрического титрования пробы природной воды раствором НСІ и проанализировать качественный состав компонентов щелочности. Количественно определить различные виды щелочности и, если возможно, рассчитать содержание в воде гидрокарбонат- и карбонат-ионов.

Введение. Главными формами существования угольной кислоты в поверхностных водах суши являются гидрокарбонаты, карбонаты и свободный диоксид углерода, количественные соотношения между которыми определяются состоянием карбонатно-кальциевой системы и в значительной степени зависят от величины рН. Гидрокарбонаты, будучи производными первой ступени диссоциации угольной кислоты, преобладают в воде в интервале рН 6,0-10,0 (максимальное их содержание при рН 8,3-8,4); карбонаты, как продукты второй ступени диссоциации угольной кислоты, появляются при рН>7 и становятся доминирующей формой нахождения производных угольной кислоты при рН 10,5. В кислых водах (рН 4-6) преобладает диоксид углерода (в основном в виде растворенных молекул СО₂) и недиссоциированные молекулы угольной кислоты Н₂СО₃, на долю которых приходится около 1%.

С содержанием гидрокарбонатов и карбонатов в значительной степени связана величина щелочности природных вод, определяемая как сумма концентраций анионов слабых кислот (в основном НСО₃⁻ и СО₃²⁻) и гидроксил-ионов. Экспериментально щелочность определяется титрованием пробы сильной кислотой. Различают четыре формы щелочности - карбонатную, гидрокарбонатную свободную и общую. Свободная

щелочность обусловлена присутствием в воде гидроксильных и карбонатных ионов и определяется количеством кислоты, идущей на титрование пробы воды по рН 8,3.

Общая щелочность характеризует содержание в воде анионов слабых органических и неорганических кислот гидроксильных ионов и определяется титрованием пробы воды до рН=4,5.

Карбонатная щелочность обусловлена присутствием в воде только гидрокарбонатов и карбонатов и определяется количеством кислоты, идущей на титрование пробы воды до рН 4,5.

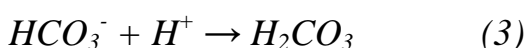
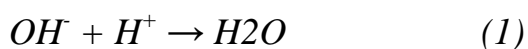
Гидрокарбонатная щелочность обусловлена присутствием в воде только гидрокарбонатов (при этом рН воды не поднимается выше 8,3). В малозагрязненных поверхностных водах карбонатная щелочность обусловлена присутствием главным образом гидрокарбонатов и ее можно принять равной общей щелочности. При наличии в воде одной лишь карбонатной щелочности результаты ее определения могут быть использованы для нахождения концентрации гидрокарбонат- и карбонат-ионов.

Основными источниками поступления гидрокарбонатов и карбонатов в поверхностные воды являются природные процессы химического выветривания и растворения карбонатных пород, а также сточные воды предприятий химической, силикатной, содовой промышленности. Диоксид углерода образуется в природных водах в результате окисления органических веществ, биохимического распада растительных и животных остатков, дыхания водных организмов. В подземных водах высокие концентрации диоксида углерода могут быть обусловлены выделением образующихся в недрах земли вулканических газов.

Сведения о содержании и соотношении форм угольной кислоты в воде необходимы при изучении карбонатной системы водных объектов различных гидрохимических процессов (эрозия земной поверхности, образование осадочных пород и др). Они также весьма нужны при решении некоторых

практических задач, поскольку от содержания гидрокарбонатов, карбонатов и диоксида углерода в воде зависит коррозия бетона и металлов, выпадение карбонатной накипи в паровых котлах и т.д.

Сущность метода. Определение щелочности и ее компонентов основано на взаимодействии гидрокарбонатных и карбонатных ионов с сильной кислотой с образованием слабой угольной кислоты H_2CO_3 , распадающейся в растворе на H_2O и свободный CO_2 . Определение производят потенциометрическим титрованием пробы воды стандартным раствором HCl с индикаторным стеклянным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения с регистрацией всех возможных скачков рН. При этом могут происходить следующие реакции:



В зависимости от компонентов щелочности возможны следующие варианты титрования:

1. На кривой титрования один скачок:

- а) начальное значение рН $> 8,3$ - компоненты щелочности - ионы OH^- ;
- б) начальное значение рН $< 8,3$ - компоненты щелочности - ионы HCO_3^- ;

2. На кривой титрования два скачка: первому соответствует объем титранта V_1 , второму - V_2 :

- а) $V_1 = V_2$ - компонентами щелочности являются ионы CO_3^{2-} , титруемые ступенчато по уравнениям (2 - 3). Для расчета карбонатной щелочности в моль/л эквивалентов вещества используют объем $V_{HCl} = (V_1 + V_2)$;
- б) $V_1 > V_2$ - компонентами щелочности являются OH^- и CO_3^{2-} . Первый скачок V_1 соответствует реакциям (1 - 2), второй - реакции (3). Для расчета карбонатной щелочности в моль/л эквивалентов используют объем $V_{HCl} = 2V_2$; а щелочности, обусловленной OH^- - объем $V_{HCl} = (V_1 - V_2)$;
- в) $V_1 < V_2$ - компонентами щелочности являются ионы HCO_3^- и CO_2^{2-} .

Первый скачок V_1 соответствует реакции (2), второй V_2 - реакции (3).

Для расчета гидрокарбонатной щелочности в моль/л эквивалентов используют объем $V_{\text{HCl}} = (V_2 - V_1)$. Общую щелочность воды, являющуюся в данном случае исключительно карбонатной, рассчитывают с учетом объема $V_{\text{HCl}} = (V_2 + V_1)$. Тогда доля карбонатной щелочности в моль/л эквивалентов, обусловленная наличием карбонатов может быть рассчитана, исходя из объема $V_{\text{HCl}} = 2V_1$.

Реактивы. 1. Буферные растворы с рН 4,01; 6,86 и 9,18 для калибровки рН-метра.

2. Раствор HCl с концентрацией 0,02 моль/л.

Ход работы

1. Подготовить электроды и прибор к измерению. Собрать электродную систему, состоящую из стеклянного электрода, предварительно вымоченного в буферном растворе с рН 6,86, и хлорсеребряного электрода сравнения: рН-метр прогреть в течение 30 минут, присоединить электроды и откалибровать прибор по буферным растворам с рН 4,01 и 9,18 в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Проверить калибровку по буферному раствору с рН 6,86. Если измеренное значение рН в этом буферном растворе не отличается от истинной величины более, чем на 0,05 единиц рН, прибор готов к работе.

2. Произвести потенциометрическое титрование пробы воды. Поместить в стакан 100 мл исследуемой воды, якорь магнитной мешалки и опустить в раствор предварительно промытые электроды. Стакан с пробой поместить на магнитную мешалку. Включить мешалку и измерить исходное значение рН пробы. Титровать пробу 0,05 М раствором HCl, добавляя титрант порциями по 0,5 мл. После добавления каждой порции титранта дать установиться показаниям прибора и записать результаты измерения рН.

По достижении первого скачка рН титрование продолжить до получения второго скачка и затем до незначительного изменения рН. Титрование повторить три раза.

3. Обработать экспериментальные результаты. По данным титрования построить кривые титрования в координатах рН - V и ΔрН/ ΔV - V. По кривым найти точки эквивалентности и определить объемы титранта, израсходованного до достижения первого скачка рН (V₁) и второго (V₂). Проанализировать кривые титрования и сделать вывод о качественном составе компонентов щелочности анализируемой воды. Различные виды щелочности воды (А) в моль/л эквивалентов вещества рассчитать по формуле:

$$A = \frac{V_{HCl} * C_{HCl}}{100},$$

где C_{HCl} - концентрация титранта, моль/л; V_{HCl} - объем титранта, пошедший на титрование (см. раздел Сущность метода), мл; 100 - объем пробы, взятый для титрования, мл.

Если щелочность природной воды является гидрокарбонатной (Агидрокарб.) или карбонатной (Акарб.), рассчитать по величине щелочности концентрацию карбонатов и гидрокарбонатов:

$$[HCO_3^-] = A_{ГИДРОКАРБ} \cdot 61,017 \cdot 1000$$

$$[CO_3^{2-}] = (A_{КАРБ} - A_{ГИДРОКАРБ}) \cdot 30,0 \cdot 1000$$

где [HCO₃⁻] и [CO₃²⁻] - концентрации гидрокарбонат- и карбонат. ионов в мг/л; 61,017 -молярная масса гидрокарбонат иона, г/моль; 30,0 - молярная масса эквивалента карбонат-иона, г/моль.

4. Произвести потенциометрическое титрование пробы воды раствором HCl до фиксированного значения рН. Если рН пробы больше 8,3, то произвести ступенчатое титрование, сначала до рН 8,3 (объем титранта V₁), а затем до рН 4,5 (объем титранта V₂). Для титрования взять пробу воды объемом 100 мл, концентрация титранта 0,05 моль/л. Титрант прибавлять небольшими порциями при перемешивании пробы до тех пор, пока показания прибора не будут соответствовать первой (рН 8,3), а затем второй (рН 4,5) точке эквивалентности. Записать объемы титранта, пошедшие на каждую ступень титрования.

При наличии блока автоматического титрования (БАТ) титрование произвести в полуавтоматическом режиме.

По результатам титрования количественно определить щелочность пробы, а также содержание гидрокарбонатов и карбонатов (см. пункт 3).

5. Сопоставить результаты титрования при разных способах нахождения точки эквивалентности: путем построения кривой титрования и при титровании до фиксированного значения рН.

Лабораторная работа 5. Определение хлорид-ионов в воде и почве

(составлено по ГОСТ 26425-85 «Почвы. Методы определения иона хлорида в водной вытяжке» и РД 52.24.361-95 «Определение хлоридов в водах с использованием ионселективного электрода»)

Цель работы. Произвести титрование хлорид-ионов раствором нитрата серебра в присутствии хлоридселективного электрода и электрода сравнения. Определить значение разности электродных потенциалов в точке эквивалентности по кривой титрования и расчетным способом. Титрованием до найденного значения разности потенциалов определить концентрацию хлорид-ионов в контрольных пробах.

Введение. Хлор встречается в природе только в виде соединений. Число собственных минералов 97, основной-галит NaCl; известны также крупные месторождения хлоридов: сильвин KCl, сильвинит (Na,K)Cl, бишофит MgCl₂·6H₂O.

Уровни содержания хлоридов в почве колеблются в широких пределах- от 1,0-10 мг/кг в почвах гумидных областей до целых процентов в засоленных почвах. Содержание хлора в последних является классификационным признаком хлоридного засоления. Хлориды в почве находятся, главным образом, в виде хорошо растворимых соединений, не поглощаются почвой и легко поступают в растения. Поэтому высокое содержание хлоридов в почве может оказывать негативное влияние на

растения, снижая поступление других жизненно важных элементов, или оказывая прямое токсическое действие.

Основной путь миграции хлоридов-водный, т.к. почти все встречающиеся в почвах хлориды хорошо растворимы. Хлориды относятся к главным ионам природных вод, содержание которых в речных и озерных водах колеблется от долей миллиграмма до граммов в литре; в морских и подземных водах концентрации хлоридов выше-до перенасыщенных растворов и рассолов.

Основными источниками поступления хлоридов в водные объекты являются соленосные отложения, магматические породы, в состав которых входят хлорсодержащие минералы, вулканические выбросы, засоленные почвы, из которых они вымываются атмосферными осадками. Большие количества хлоридов попадают в воду с промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами.

Хлориды в воде обладают высокой миграционной способностью к сорбции взвесями и донными отложениями и практически отсутствием накопления водными организмами.

Повышенные концентрации хлоридов ухудшают вкусовые качества воды, делая ее непригодной для питьевого водоснабжения, а также уменьшают или полностью исключают возможность использования для технических, хозяйственных целей и орошения сельскохозяйственных территорий. Для водных объектов рыбохозяйственного назначения предельно допустимая концентрация (ПДК) хлоридов равна 300 мг/л; для объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения ПДК равна 350 мг/л.

Хлориды относятся к устойчивым компонентам водной среды пробы, предназначенные для определения хлоридов не консервируют.

Сущность метода заключается в титровании хлорид-иона раствором нитрата серебра с образованием труднорастворимого соединения-хлорида серебра. Контроль за ходом титрования производят потенциометрически с

помощью хлоридселективного электрода. Разность электродных потенциалов в точке эквивалентности находят как точку перегиба кривой потенциометрического титрования.

Другой прием заключается в следующем. Уравнение Нернста для хлоридселективного электрода имеет вид:

$$E = E_0 - k \cdot \lg[Cl^-] \quad (1)$$

В точке эквивалентности концентрация хлорид-ионов в растворах создается лишь за счет диссоциации труднорастворимого продукта реакции- AgCl и равна корню квадратному из его ПР. Тогда разность электродных потенциалов в точке эквивалентности $E_{\text{эКВ}}$ равна:

$$E_{\text{эКВ}} = E_0 - k \cdot \lg\sqrt{ПР} = E_0 - k \cdot \lg\sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = E_0 + k \cdot 4,88 \quad (2)$$

Для стандартного раствора хлорид-иона с концентрацией моль/л уравнение Нернста имеет вид:

$$E_{10^{-3}Cl} = E_0 - k \cdot \lg 10^{-3} = E_0 + k \cdot 3,0 \quad (3)$$

Вычтя уравнение (3) из уравнения (2) получим уравнение для расчета разности потенциалов в точке эквивалентности:

$$E_{\text{эКВ}} = E_{10^{-3}Cl} + 1,88 \cdot k \quad (4)$$

где k - крутизна электродной функции, находимая экспериментально по двум стандартным растворам:

$$k = \frac{E_1 - E_2}{\lg C_1 - \lg C_2} \quad (5)$$

Реактивы. 1. Раствор калия хлористого концентрации 10^{-2} моль/л (стандартный раствор 1). 0,7456 г хлористого калия, прокаленного до постоянной массы при 105°C растворить в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л.

Раствор калия хлористого концентрации 10^{-3} моль/л (стандартный раствор 2) готовят десятикратным разбавлением стандартного раствора 1.

2. Раствор азотнокислого серебра концентрации 0,02 моль/л. 3,4 г азотнокислого серебра растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л. Точную концентрацию устанавливают в ходе выполнения работы

потенциометрическим титрованием 10 мл стандартного раствора 1 хлорида калия с концентрацией

3. *Кислота азотная, разбавленная 1:150.*

4. *Раствор калия азотнокислого концентрации 1 моль/л для заполнения электролитического ключа.*

5. *Раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ насыщенный для обработки электрода.*

Ход работы

1. Подготовить электроды и прибор к работе. Хлоридселективный электрод предварительно вымочить в течение 10-15 часов в растворе хлорида калия концентрации 10 моль/л. Перед работой электрод тщательно промыть дистиллированной водой и опустить в измерительный стаканчик с исследуемым раствором.

Поскольку хлориды из электрода сравнения будут мешать определению хлоридов в растворе, электрод сравнения опустить во вспомогательный стаканчик, заполненный раствором нитрата калия, концентрации 1 моль/л. Этим же раствором заполнить электролитический ключ и опустить его одним концом в раствор нитрата калия во вспомогательном стаканчике, а другим-в исследуемых раствор, находящийся в измерительном стаканчике. рН-милливольтметр прогреть в течение 30 минут и подключить к нему хлоридселективный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения.

2. Построить кривую потенциометрического титрования стандартного раствора хлорида (раствор 1) раствором нитрата серебра. Для этого в измерительный стаканчик поместить 15 мл стандартного 1, добавить 1 мл азотной кислоты, разбавленной 1:150, опустить в раствор хлоридселективный электрод и якорек магнитной мешалки. Измерительный стаканчик поставить на мешалку, включить ее и оттитровать 0,01 М раствор хлорида раствором нитрата серебра, добавляя его порциями по 0,5 мл. После добавления каждой порции титранта дождаться установления постоянного

значения разности потенциалов E и записать его. Титрование произвести 3 раза.

После каждого титрования серебряный электрод очищать от возможной пленки хлорида серебра. Для этого его на короткое время погрузить в раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ после чего тщательно промыть дистиллированной водой.

По данным титрования построить кривые титрования в координатах $E-V$ и $\Delta E/\Delta V - V$, где V -объем титранта. По кривым найти точку эквивалентности и определить разность потенциалов в точке эквивалентности E , а также объем титранта в мл, израсходованный на титрование стандартного раствора хлорида. По последней величине рассчитать точную концентрацию раствора нитрата серебра в моль/л:

$$C_{\text{AgNO}_3} = \frac{15 \cdot 10^{-2}}{V_{\text{эКВ}}} \quad (6)$$

3. Определить расчетным способом разность электродных потенциалов используемой электродной пары, соответствующую точке эквивалентности при титровании хлоридов нитратом серебра. Для этого необходимо измерить разность потенциалов в стандартных растворах хлорида с концентрациями 10^{-2} и 10^{-3} моль/л.

Измерение производить в измерительном стаканчике, соединенном со вспомогательным с помощью электролитического ключа. В измерительный стаканчик поместить якорек-мешалку, а сам стаканчик поставить на магнитную мешалку. В стаканчик внести 10 мл стандартного раствора 2 с концентрацией хлоридов 10^{-3} моль/л и погрузить в него хлоридселективный электрод. Электрод сравнения поместить во вспомогательный стаканчик. Включить магнитную мешалку и после установления постоянного значения разности потенциалов (примерно через 1 минуту) записать показания прибора. Электроды и стаканчик промыть дистиллированной водой и аналогичным образом измерить разность электродных потенциалов в стандартном растворе 1 с концентрацией хлоридов 10^{-2} моль/л.

По измеренным значениям разности потенциалов в стандартных растворах и уравнению (5) определить крутизну электродной функции, а затем по уравнению (4) рассчитать разность потенциалов в точке эквивалентности $E_{\text{экв}}$. Сравнить рассчитанное значение E со значением, определенным графически по кривым титрования (см. пункт 2).

4. Определить концентрацию хлорид-ионов в пробе природной воды по кривой титрования. В измерительный стаканчик налить 50-100 мл пробы, добавить 1 мл азотной кислоты, разбавленной 1:150, поместить якорек мешалки и опустить рабочий электрод. Расположение электрода сравнения такое же, как при предшествующих измерениях (см. пункты 2 и 3). Включить мешалку и произвести титрование пробы 0,02 М раствором нитрата серебра. Титрант добавлять порциями по 0,5 мл. После добавления каждой порции титранта дожидаться установления постоянного значения потенциала и записать его.

Построить кривую титрования в координатах $E-V$ и $\Delta E/\Delta V - V$, где V - объем титранта. По кривой найти точку эквивалентности. По последней величине рассчитать концентрацию хлорид-ионов в пробе в мг/л:

$$[Cl^-] = \frac{C_{AgNO_3} \cdot V \cdot 35,5 \cdot 1000}{V_{\text{ТР}}} \quad (7)$$

где V - объем раствора $AgNO_3$, пошедший на титрование пробы объемом $V_{\text{ТР}}$ до достижения точки эквивалентности; 35,5 – атомная масса иона хлорида, г/моль; 1000 - коэффициент пересчета в мг.

5. Определить концентрацию хлорид-ионов в пробе природной воды титрованием до фиксированного потенциала. Подготовить пробу и электродную систему так же, как для определения концентрации хлоридов по кривой титрования (пункт 4). Титрование пробы произвести 0,02 М раствором нитрата серебра, добавляя титрант небольшими порциями до тех пор, пока показания прибора не достигнут определенного выше (пункт 2 и 3) значения $E_{\text{экв}}$. После этого зафиксировать объем титранта V по бюретке. Титрование до фиксированного потенциала произвести трижды и для расчета

концентрации хлоридов использовать среднее значение V . Расчет концентрации хлорид-ионов в пробе произвести по уравнению (7.7). Результат сравнить с концентрацией, определенной по кривой титрования (пункт 4).

Титрование до фиксированного значения разности потенциалов удобно производить с блоком автоматического титрования (БАТ).

6. Методом потенциометрического титрования определить концентрацию хлорид-ионов в водной вытяжке из почв. Приготовить водную вытяжку. Пробу почвы массой 30 г поместить в колбу и залить 150 мл дистиллированной воды. Колбу в течение 3 минут взбалтывать на ротаторе, а затем дать постоять 5 минут и профильтровать через двойной складчатый фильтр. Первые 10 мл фильтрата отбросить. Остальной фильтрат можно использовать для анализа.

В измерительный стаканчик отобрать 10-50 мл анализируемой вытяжки, добавить 1 мл азотной кислоты, разбавленной 1:150, и оттитровать 0,02 М раствором нитрата серебра, фиксируя конец титрования достижению значения разности электродных потенциалов $E_{\text{ЭКВ}}$.

По результатам титрования рассчитать массовую долю хлорид-ионов в почве (M) в процентах по формуле:

$$M = \frac{C_{\text{AgNO}_3} \cdot V \cdot V_{\text{ВВ}} \cdot 35,5}{V_{\text{ПР}} \cdot v \cdot 10} \quad (8)$$

где V -объем раствора AgNO_3 , пошедший на титрование аликвот водной вытяжки объемом $V_{\text{ПР}}$ до достижения точки эквивалентности; $V_{\text{ВВ}}$ - общий объем водной вытяжки, мл; v -навеска почвы, г.

2.3. Кондуктометрия

Лабораторная работа № 6. Определение содержания хлоридов в природных водах методом кондуктометрического титрования

Цель работы: определить содержание Cl^- – макрокомпонента природных вод - методом кондуктометрического титрования.

Сущность метода. Кондуктометрия – электрохимический метод анализа, связывающий электропроводность раствора с его составом. Электрическая проводимость растворов обусловлена наличием в них носителей электрического заряда – ионов. Все растворимые соли диссоциируют на ионы, поэтому проводимость ионных растворов значительно выше молекулярных.

Для определения хлоридов в объектах окружающей среды прямая кондуктометрия применяться не может. Прямая кондуктометрия заключается в определении электропроводности раствора содержащего определяемый компонент. Линейный характер носит только электропроводность индивидуальных растворов, либо смесей с точно известными концентрациями. Объекты окружающей среды кроме хлорид-ионов, содержат и другие, влияющие на электропроводность раствора. По этой причине для определения хлоридов используется метод кондуктометрического титрования.

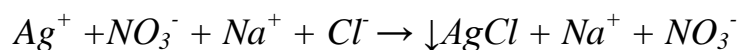
Кондуктометрическое титрование используется при определении индивидуальных веществ и анализе разнообразных смесей. Точку эквивалентности при кондуктометрическом титровании определяют по изменению электропроводности раствора. Электропроводность измеряют после добавления каждой порции титранта. Зависимость электропроводности раствора от количества добавленного титранта изображают графически. Полученный график называют кривой кондуктометрического титрования.

Кондуктометрические кривые имеют излом, соответствующий точке эквивалентности.

Кривые подобного типа могут быть использованы для аналитических целей только в том случае, если перед точкой эквивалентности наблюдается линейное изменение проводимости.

При титровании следует проводить большое число измерений электропроводности. Для определения точки эквивалентности используют близкие к ней участки кривых.

В методе кондуктометрического титрования могут применяться реакции осаждения:



Изменение состава ионов приводит к изменению электропроводности раствора.

Поскольку реакции осаждения часто протекают не мгновенно, измерение сопротивления раствора при титровании следует проводить после достижения постоянной проводимости.

При кондуктометрическом титровании необходимо, прежде всего, чтобы излом кондуктометрической кривой позволял устанавливать точку эквивалентности с достаточной точностью. Чем острее угол излома, тем выше точность. Когда угол излома очень тупой, установление точки эквивалентности затруднено.

Реактивы. 1. Раствор $AgNO_3$ концентрации 0,02 моль/л;

2. Раствор HCl концентрации 0,02 моль/л;

3. Стандартный раствор $NaCl$ концентрации 0,1 моль/л для установления точной концентрации раствора $AgNO_3$;

4. Раствор $NaOH$ концентрации 0,1 моль/л для проверки концентрации раствора HCl .

Ход работы

1. Приготовить прибор к работе в соответствии с инструкцией завода-изготовителя. При необходимости определить постоянную ячейки и занести

ее в память прибора. Электроды тщательно промыть дистиллированной водой.

2. Определить точные концентрации растворов AgNO_3 и HCl путем их титрования стандартными растворами NaCl и NaOH соответственно. Идентификацию конечной точки титрования осуществлять кондуктометрическим методом (см. рис. 7).

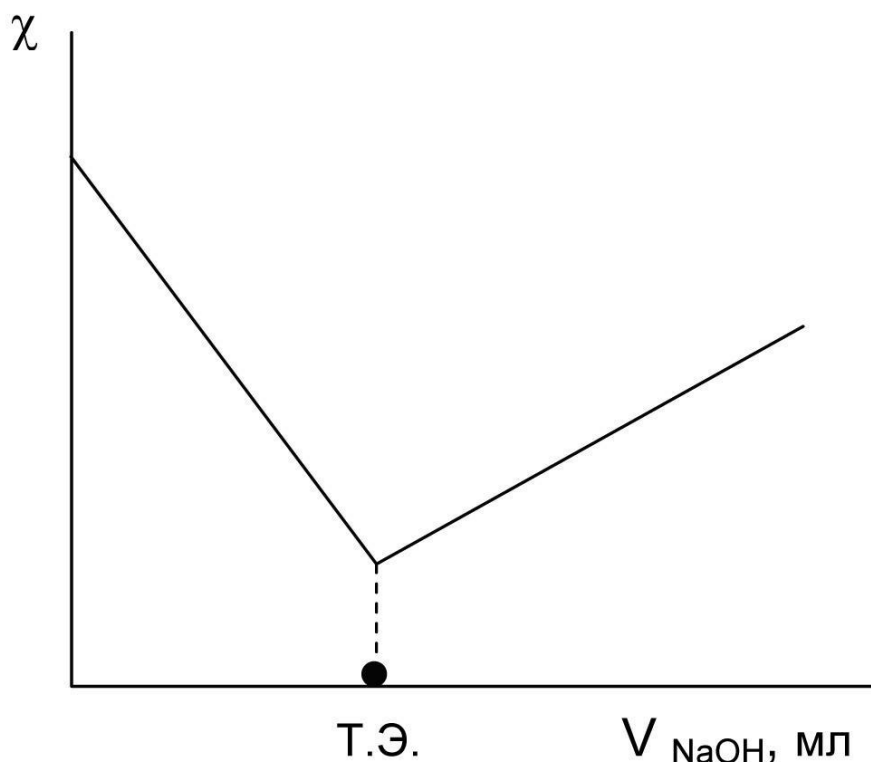


Рис. 7. Кондуктометрическое определение концентрации HCl

Для этого в измерительный стаканчик налить 50 мл титруемого раствора, опустить электроды и добавить дистиллированной воды столько, чтобы уровень раствора полностью перекрыл рабочую поверхность электродов. Оттитровать раствор подходящим титрантом, приливая его порциями по 0,5 мл. В процессе титрования раствор непрерывно перемешивать. После добавления каждой порции титранта фиксировать значение удельной электропроводности.

Построить кривую титрования в координатах: χ – объем титранта. По излому на кривой определить точку эквивалентности и, пользуясь формулами титриметрического анализа, рассчитать содержание определяемого вещества в титруемом растворе.

3. Определить содержание хлорид-ионов в пробе природной воды методом кондуктометрического титрования.

Для определения содержания хлоридов в пробе тщательно промойте электроды дистиллированной водой. Залить в измерительный стаканчик 50 мл пробы, опустить электрод и при необходимости добавить дистиллированной воды так, чтобы раствор полностью покрыл рабочую поверхность электродов. Бюретку заполнить раствором нитрата серебра, концентрация которого была установлена ранее, и оттитровать пробу при непрерывном перемешивании, добавляя титрант порциями по 0,5 мл. После добавления каждой порции титранта производить измерение удельной электропроводности.

Если уже при добавлении первых порций титранта наблюдается резкое увеличение электропроводности, то хлоридов в пробе мало, а концентрация титранта слишком велика. В этом случае титрант необходимо разбавить и повторить определение.

Если же, наоборот, при добавлении более 10 мл титранта резкого увеличения электропроводности не наблюдается, значит концентрация хлоридов в пробе очень высока и необходимо повторить определение либо разбавив пробу в определенное число раз, либо используя более концентрированный раствор титранта.

Построить кривую титрования в координатах χ – объем раствора AgNO_3 . По излому на кривой определить точку эквивалентности и, пользуясь формулами титриметрического анализа, рассчитать содержание хлорид-ионов в пробе.

Литература

1. Дмитриевич И.Н., Пругло Г.Ф., Федорова О.В., Комиссаренков А.А. Физико-химические методы анализа. Ч.I. Электрохимические методы анализа: учебное пособие для студентов заочной формы обучения / СПб ГТУРП. - СПб., 2014. - 78 с.
2. Зорькина, О. В. Введение в электрохимические методы анализа : учебное пособие / О. В. Зорькина. — Пенза: ПГУ, 2018. — 96 с.
3. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа / Под ред. И.П. Алимарина, В.М. Иванова. – М.: МГУ, 1987. – 206 с.
4. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1987. – 248 с.
5. Сборник вопросов и задач по электрохимическим методам анализа: Учебное-методические указания/ И.Ю.Ловчиновский, А.П.Рысев; - М., МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 2005 – 48 с.
6. Физико-химические методы анализа. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических специальностей / Е.В. Радион [и др.]. – Минск: БГТУ, 2010. – 110 с.
7. Электрохимические методы анализа : учеб. пособие / [А. Н. Козицина, А. В. Иванова, Ю. А. Глазырина, Е. Л. Герасимова, Т. С. Свалова, Н. Н. Малышева, А. В. Охохонин ; под общ. ред. А. И. Матерна]; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. — 128 с.