

1

Кемеровский государственный университет
Кафедра аналитической химии

" Утверждаю"
Декан химического
факультета


В.Я. Денисов

" 29 " июня 2000 г

**Методические указания по ионометрическому
определению галогенид-анионов**

Кемерово 2000

Содержание

	Стр.
Введение	3
1. Общие указания к практическим работам	3
2. Определение активности, концентрации ионов брома.	
Оценка коэффициента селективности	3
2.1. Оборудование и реактивы	4
2.2. Измерение ЭДС гальванического элемента на приборе рН-340	4
2.3. Порядок определения	6
3. Литература	12

Введение

В методических указаниях описывается методика ионометрического определения галогенид-анионов с применением соответствующих ионоселективных электродов (ИСЭ) с твердыми мембранами. Используя соответствующие ИСЭ, можно аналогичным образом определить цианид- и роданид-анионы, либо активность ионов металлов, если индикаторными являются катионоселективные электроды. Пользуясь методом ионометрии, можно определить в питьевой воде содержание Cl^- - ионов, сравнив полученные результаты с полученными результатами по методике ГОСТ.

1. Общие указания к практическим работам

1. Прежде чем приступить к выполнению практических работ по ионометрии, необходимо ознакомиться с:

- а) описанием прибора, с методикой измерения на нем по инструкции;
- б) методикой выполнения работы.

2. Изучить правила подготовки электродов к работе и обращения с ними.

3. Перед выполнением работ надо четко представлять себе теоретические основы метода, механизм изучаемых химических и электрохимических процессов.

4. По окончании работы электроды ополоснуть дистиллированной водой и оставить на хранение в соответствии с инструкцией.

5. Прибрать рабочее место, посуду, сдать рабочее место лаборанту.

2. Определение активности, концентрации ионов брома.

Определение коэффициента селективности $K_{\text{Br}^-/\text{Ag}^+}$

Определение активности, концентрации ионов брома проводится прямым методом, называемым также методом калибровочных кривых.

2.1. Оборудование и реактивы, посуда

1. Индикаторный электрод ОР-Вг-7111Д.
2. Хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-ИМ-3.
3. Нитратный электролитический ключ.
4. Стандартный раствор 0,1М КВг.
5. 0,1М раствор KNO_3 , 0,1М раствор KCl , $KCNS$.
6. Мерные колбы (50 мл или 100 мл), пипетки на 10 или 20 мл, стаканчики.
7. Измерительный прибор рН-милливольтметр.

2.2 Измерение э.д.с. гальванического элемента на приборе рН-340

Прибор рН-340 может быть применен не только как рН-метр, но и как милливольтметр, причем электроды ГЭ могут подключаться и непосредственно к клеммам прибора и через датчик ДЛ-02.

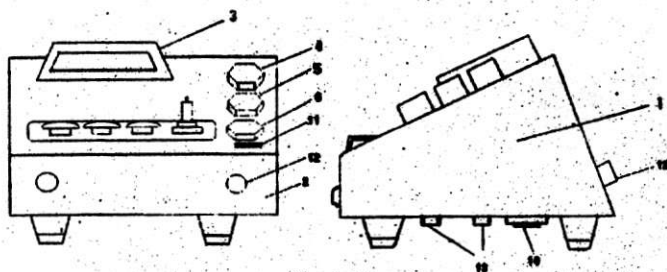
В качестве измерительного электрода используется ионоселективный электрод, в качестве сравнительного – хлорсеребряный электрод. Электроды подключаются непосредственно к прибору в соответствии с маркировкой на задней стенке корпуса (см. рис. 2).

Подключить прибор к сети 220 В; 50 Гц с помощью сетевого шнура, включить прибор, для чего повернуть ручку 9 (рис. 1) по часовой стрелке. При наличии напряжения питания на передней панели прибора загорается контрольная лампочка. Переключатель рода работы включить на измерение э.д.с. в мВ. Переключатель размаха работы включить на измерение э.д.с. в мВ. Переключатель размаха работ поставить на отметку 15. В этом случае размах шкалы -100 - +1400 мв. Выяснив приблизительное значение э.д.с., измерить более точно значение э.д.с., переводя переключатель «размах» в положение «ЗрН».

Можно работать, используя следующие диапазоны э.д.с., мВ: -100-200; 200-500; 500-800; 800-1100; или те же диапазоны со знаком «минус».

Ручку «Температура раствора» установить на значение температуры контролируемого раствора. После измерения электроды следует ополоснуть дистиллированной водой и осушить фильтрованной бумагой.

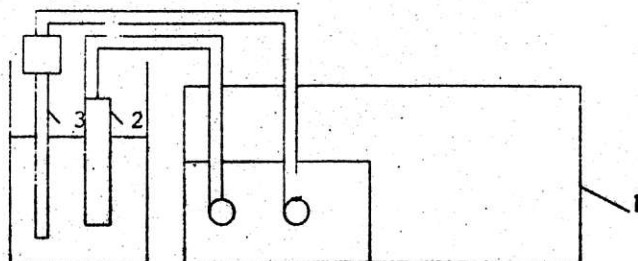
Рис. 1. Общий вид прибора рН-340



- 1 - основание
- 2 - крышка
- 3 - показывающий прибор
- 4 - переключатель рода работы
- 5 - переключатель пределов измерения
- 6 - ручной термокомпенсатор
- 7 - потенциометр настройки E_1
- 8 - потенциометр настройки E_2
- 9 - потенциометр установки нуля-индикатора и включатель сети
- 10 - переключатель размаха шкалы
- 11 - индикатор включения
- 12 - винты крепления крышки к основанию
- 13 - винты для установки соединительной коробки

14 - скоба для измерения угла наклона прибора

Рис. 2. Схема использования рН-340 для измерения э.д.с.



1 - прибор рН-340;

2 - измерительный электрод (стеклянный или платиновый)

3 - вспомогательный электрод

2.3. Порядок определения

1. Подготавливают к работе гальванический элемент. В качестве индикаторного используется ионоселективный электрод марки ОР-В-7111Д, обратимый к Вг^- - ионам. Данный электрод позволяет определять величину pВг в интервале 1-6. Перед работой электрод вымачивают 1-2 часа в 10^{-1} - 10^{-3}M растворе КВг . Электродом сравнения служит хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-ИМ-3. Электрод перед измерением подготавливают к работе, попеременно трижды выдержав в холодной и горячей воде по 20 мин, заканчивая выдержкой в холодной воде. Затем через боковое отверстие в стеклянном корпусе электрода заливают насыщенный раствор хлорида калия. В процессе работы необходимо следить, чтобы отверстие было открыто.

Потенциал хлорсеребряного электрода очень чувствителен к следам бромид-ионов: так, присутствие в хлориде калия 0,01 моль % бромид-ионов ведет к смещению потенциала на 0,1-0,2 мВ. Мешают определению бромид-ионов с Вг – селективным электродом ОР-Вг-7111Д хлорид-ионы. Поэтому индикаторный электрод следует отделить электролитическим ключом с 0,1 М KNO_3 в агар-агаре. Перед работой ключ необходимо ополоснуть дистиллированной водой, осушить. После окончания работы ключ положить в стакан с дистиллированной водой.

2. Измерительный прибор включают в сеть за 40 мин до начала измерений.

3. В мерных колбах готовят последовательным разбавлением 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} М растворы КВг из 0,1 М раствора, при этом каждый раз раствор доводят до метки децимолярным раствором нитрата калия, поддерживающим постоянную ионную силу.

4. Измеряют э.д.с. ГЭ. Измерения проводят, переходя из растворов с меньшей концентрацией к растворам с большей концентрацией. Перед погружением измерительного электрода, кончика электролитического ключа в исследуемый раствор, их следует осушить фильтрованной бумагой.

Во время измерения соблюдают все правила работы с используемым рН-милливольтметром.

Перед измерением контролируют температуру раствора.

5. Результаты измерений заносят в таблицу:

Скв, М	рВг	Е, мВ

Для определения рВг следует по справочнику найти величину f_1 при заданном значении ионной силы раствора, которая в сантимольярном и более

разбавленных растворах бромида калия составляет 0,1. В 0,1М растворе KBr $J=0,2$. Можно величину коэффициента активности рассчитать по выражению Дебая-Хьюкеля:

$$-\log \gamma_i = (A n_i^2 \cdot I^{1/2}) / (1 + B n_i I^{1/2}), \text{ где}$$

I – ообщая ионная сила раствора ($I=1/2 \cdot \sum c_i n_i^2$);

A, B – постоянные, зависящие от характера растворителя и температуры ($A = 0,509$ и $B = 0,328$ для воды при 25°C);

k – параметр Кизланда, зависящий от величины гидратированного иона.

Коэффициенты активности для разных ионов и для разных величин ионной силы можно определить с помощью следующих таблиц.

Величины параметра Кизланда для разных ионов

Одновалентные ионы	
9	H^+
6	$\text{Li}^+, (\text{C}_2\text{H}_5)_4^+, \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO}^-$
5	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+, \text{CHCl}_2\text{COO}^-$
4	$\text{Na}^+, (\text{CH}_3)_4\text{N}^+, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+, \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+, \text{HCO}_3^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$
3	$\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{Ag}^+, \text{NH}_4^+, (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+, \text{CH}_3\text{NH}_3^+, \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CNS}^-, \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-, \text{H}_2$ (цитрат)
Двухвалентные ионы	
8	$\text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$
6	$\text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$
5	$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}, (\text{COO})_2^{2-}, (\text{CHONCOO})_2^{2-}, (\text{CH}_2\text{COO})_2^{2-}, (\text{CH}_2\text{COO})_2^{2-}, \text{H}$ (цитрат) ²⁻
4	$\text{Hg}_2^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}$
Трехвалентные ионы	
9	$\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$
5	(цитрат) ³⁺

4	PO_4^{3-}
Четырехвалентные ионы	
11	$\text{Th}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$

Величины коэффициента активности (γ_i), рассчитанные по расширенному выражению Дебая-Хюккеля для водных растворов при 25 °С

Ионная сила							
	0,001	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
Коэффициенты активности, γ_i							
к	Одновалентные ионы						
9	0,967	0,950	0,933	0,914	0,88	0,86	0,83
6	0,965	0,948	0,929	0,907	0,87	0,835	0,80
5	0,964	0,947	0,928	0,904	0,865	0,83	0,79
4	0,964	0,947	0,927	0,901	0,855	0,815	0,77
3	0,964	0,945	0,925	0,899	0,85	0,805	0,755
к	Двухвалентные ионы						
8	0,872	0,813	0,755	0,690	0,595	0,52	0,45
6	0,870	0,809	0,749	0,675	0,570	0,485	0,405
5	0,868	0,805	0,744	0,670	0,555	0,465	0,38
4	0,867	0,803	0,740	0,660	0,545	0,445	0,355
к	Трехвалентные ионы						
9	0,738	0,632	0,540	0,445	0,325	0,245	0,180
5	0,728	0,616	0,510	0,405	0,270	0,180	0,115
4	0,725	0,612	0,505	0,395	0,250	0,160	0,095
к	Четырехвалентные ионы						
11	0,588	0,455	0,350	0,255	0,155	0,100	0,065

Строят по полученным данным калибровочный график и находят область прямолинейной зависимости. Определяют угловой коэффициент наклона прямой $\text{tg } \alpha = \Delta E / \Delta C$, где ΔC – градиент концентраций, равный 10 (например, между 10^{-2} и 10^{-3} М), и сравнивают его с теоретическим значением, или $\text{tg } \alpha = \Delta E / \Delta pBr$, где $\Delta pBr = 1$.

6. По градуировочному графику находят концентрацию неизвестного раствора.

7. Измеряют э.д.с. ГЭ в 0,1 М растворе HCl, 0,1 М KCNS, и рассчитывают коэффициенты селективности методом бионных потенциалов. Результаты представляют в виде таблицы.

Тип иона	E, мВ	$K_{Br-/An-}$
Br ⁻		
Cl ⁻		
CNS ⁻		

$K_{Br-/An-}$ рассчитывают по формуле

$$\text{lg } (K_{Br-/An-}) = -(E_2 - E_1) / v, \quad K = 10^{-\Delta E / v},$$

где E_2 – э.д.с. ГЭ в 0,1 М растворе соли KCl, KCNS, а E_1 – э.д.с. ГЭ в 0,1 М растворе KBr, $v = \text{tg } \alpha$, угловой коэффициент, найденный экспериментально при соответствующей температуре $K_{Br-/An-} = 10^{-\Delta E / v}$.

В присутствии посторонних ионов потенциал анионоселективных электродов, в том числе и галогенид-селективных, может быть описан уравнением Никольского-Эйзенмана:

$$E = E^0 - (RT / Z_{hal-} F) \cdot \text{lg} (a_{hal-} + K_{hal-/An-} \cdot a_{An-}^{Z_{hal-} / Z_{An-}}),$$

где $K_{hal-/An-}$ – коэффициент селективности Hal^- селективного электрода,

Z_{hal-} – заряд галогенид-аниона,

Z_{An-} – заряд постороннего аниона.

Для оценки величины коэффициента селективности $K_{\text{hal}^-/\text{An}^-}$ измеряем потенциал в растворе, содержащем только Hal^- - анионы, с активностью a_{hal^-} , при этом $E_1 = E^0 - (RT/ZF)\ln(a_{\text{hal}^-})$.

Далее измеряем потенциал электрода в растворе, содержащем только посторонние ак. ионы с активностью $a_{\text{an}} = a_{\text{hal}^-}$,

$$E_2 = E^0 - (RT/Z_{\text{hal}^-}F) \ln(K_{\text{hal}^-/\text{An}^-} \cdot a_{\text{an}})$$

Находим $\Delta E = E_2 - E_1$, пусть $Z_{\text{hal}^-} = Z_{\text{An}^-} = 1$, тогда

$$\begin{aligned} \Delta E &= E^0 - (RT/F) \ln(K_{\text{hal}^-/\text{An}^-} \cdot a_{\text{an}}) + E^0 + (RT/ZF) \ln(a_{\text{hal}^-}) = \\ &= (RT/F) \ln(a_{\text{hal}^-} / (K_{\text{hal}^-/\text{An}^-} \cdot a_{\text{an}})) = (2,3RT/F) \lg (1 / K_{\text{hal}^-/\text{An}^-}), \end{aligned}$$

$$K_{\text{hal}^-/\text{An}^-} = 10^{-\Delta E/v}, \quad v = 2,3RT/F.$$

Если речь идет о катинонотерапевтических электродах, то

$$K_{\text{A}^+/B^+} = 10^{\Delta E/v}.$$

Литература

1. Никольский В.П., Матерова Е.А. Ионотерапевтические электроды. -Л.: Химия, 1980.
2. Камман К. Работа с ионотерапевтическими электродами. - М.: Мир, 1980. - С. 283.
3. Лакшминараянах Н. Мембранные электроды. - Л.: Химия, 1979. - С. 18.
4. Серебрянникова Н.В. Ионотерапия: Учебное пособие. - Кемерово, 1984.

Подписано к печати 17.10.2000. Формат 60x84 1/16.

Печать офсет. Бумага газетная. Печ. л. 15.

Тираж 100 экз. Заказ № 173/896.

Кемеровский государственный университет, 650043, Кемерово, ул. Красная, 6.

Издательство "Кузбассвузиздат".
650043, Кемерово, ул. Ермака, 7.