# Методические указания к выполнению лабораторных работ по ионометрии

## Общие указания к практическим работам

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

а) описанием прибора, 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 выключить прибор, электроды ополоснуть дистиллированной водой и оставить на хранение в соответствии с инструкцией.

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

## Лабораторная работа №1

## Определение активности, концентрации бромид-ионов. Оценка коэффициента селективности.

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

*Оборудование и реактивы*

1. Индикаторный электрод ОР-Br-7111Д.

2. Хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-IM-3

3. Нитратный электролитический ключ.

4. Стандартный раствор 0,1 М KBr.

5. 0,1 M растворы KNO3, KCl, KCNS.

6. Мерные колбы (50 мл или 100 мл), пипетки на 5 мл, стаканчики.

7. Измерительный прибор pH - милливольтметр.

*Измерение ЭДС гальванического элемента на приборе pH-340*

Прибор pH – 340 может быть применен не только как pH – 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 ионселективный электрод, в качестве сравнительного – хлорсеребряный электрод. Электроды подключаются непосредственно к прибору в соответствии с маркировкой на задней стенке корпуса.

Подключить прибор к сети 220 В, 50 Гц с помощью сетевого шнура, включить прибор, для чего повернуть ручку 9 (рис. 24) 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 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 «3рH».

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 фильтровальной бумагой.



**1**

**5**

**6**

**7**

**4**

**3**

**2**

*Рис. 24. Общий вид прибора pH – 340*

1– показывающий прибор; 2 – переключатель рода работы;

3 – переключатель пределов измерения; 4 – указатель температуры раствора; 5 – кнопка включения в сеть; 6 – переключатель размаха шкалы; 7 – индикатор включения.

Схема использования прибора для измерения *э.д.с.* приведена на рис.25.

******

*Рис. 25. Схема использования pH – 340 для измерения э.д.с.*

1– прибор pH-340; 2 – измерительный электрод (стеклянный или платиновый); 3 – вспомогательный электрод.

*Ход работы*

1. Подготавливают к работе гальванический элемент. В качестве индикаторного используется ионселективный электрод марки ОР-Br-7111Д, обратимый к бромид-ионам. Данный электрод позволяет определять величину p*a*Br в интервале 1-6. Перед работой электрод вымачивают 1-2 часа в 10-3 – 10-1 М растворе KBr. Электродом сравнения служит хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-IM-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. В свою очередь, хлорид-ионы мешают определению бромид-ионов с Br - селективным электродом ОР-Br-7111Д. Поэтому индикаторный электрод следует отделить электролитическим ключом с 0,1 М KNO3 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 20 мин до начала измерений.

3. В мерных колбах готовят последовательным разбавлением 10–2, 10–3,10–4,10–5,10–6 М растворы KBr 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 фильтровальной бумагой.

Во время измерения соблюдают все правила работы с используемым pH – милливольтметром.

Перед измерением контролируют температуру раствора.

5. Результаты измерений заносят в таблицу:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *с*KBr, М | *paBr* | *E*, мВ |
|  |  |  |
|  |  |  |

Для определения *paBr* следует по таблице найти величину коэффициента активности *γi* при заданном значении ионной силы раствора, которая в сантимолярном и более разбавленных растворах бромида калия составляет 0,1. В 0,1 М растворе KBr *I*=0,2.

Коэффициенты активности для разных ионов и для разных величин ионной силы можно определить с помощью таблицы 7.

По полученным данным строят калибровочный график *Е=f(paBr)* и находят область прямолинейной зависимости. Определяют угловой коэффициент наклона прямой *tgα= ΔE/Δ paBr*, где *ΔpaBr* - градиент активностей, (равный 1, например, между 10–2 и 10–3 М), по калибровочному графику находят активность и концентрацию неизвестного раствора.

## Определение коэффициента селективности

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



где *KHal-/An-* – коэффициент селективности галогенид-селективного электрода,

*zHal*- заряд галогенид-аниона,

*zAn* - заряд постороннего аниона.

Таблица 7.

Коэффициенты активности различных ионов при низких значениях ионной силы раствора

|  |  |
| --- | --- |
| **Ионы** | Значения коэффициента активности при различных значениях ионной силы раствора |
|  | 0,0005 | 0,001 | 0,0025 | 0,005 | 0,01 | 0,025 | 0,05 | 0,1 |
| H+ | 0,975 | 0,967 | 0,950 | 0,933 | 0,914 | 0,88 | 0,86 | 0,83 |
| Li+ | 0,975 | 0,965 | 0,948 | 0,929 | 0,907 | 0,87 | 0,835 | 0,80 |
| Rb+, Cs+, NH4+, Ag+, Tl+ | 0,975 | 0,964 | 0,945 | 0,924 | 0,898 | 0,85 | 0,80 | 0,75 |
| K+, Cl–, Br–, I–, CN–, NO2–, NO3– | 0,975 | 0,964 | 0,945 | 0,925 | 0,899 | 0,85 | 0,805 | 0,755 |
| OH–, F–, HS–, ClO3–, ClO4–, BrO3–, IO4–, MnO4–, OCN–, SCN– | 0,975 | 0,964 | 0,946 | 0,926 | 0,900 | 0,855 | 0,81 | 0,76 |
| Na+, CdCl+, ClO2–, IO3–, HCO3–, H2PO4–, HSO3–, H2AsO3– | 0,975 | 0,964 | 0,947 | 0,928 | 0,902 | 0,86 | 0,82 | 0,775 |
| Hg2+, SO42–, S2O32–, S4O62–, S2O82–, SeO42–, CrO42–, HPO42– | 0,903 | 0,867 | 0,803 | 0,740 | 0,660 | 0,545 | 0,445 | 0,355 |
| Pb2+, CO32–, SO32–, MoO42– | 0,903 | 0,868 | 0,805 | 0,742 | 0,665 | 0,55 | 0,455 | 0,37 |
| Sr2+, Ba2+, Ra2+, Cd2+, Hg2+, S2–, S2O42–,WO42– | 0,903 | 0,868 | 0,805 | 0,744 | 0,67 | 0,555 | 0,465 | 0,38 |
| Ca2+, Cu2+, Zn2+, Sn2+, Mn2+, Fe2+, Ni2+, Co2+ | 0,905 | 0,870 | 0,809 | 0,749 | 0,675 | 0,57 | 0,485 | 0,405 |
| Mg2+, Be2+ | 0,906 | 0,872 | 0,813 | 0,755 | 0,69 | 0,595 | 0,52 | 0,45 |
| PO43–, [Fe(CN)6]3– | 0,796 | 0,725 | 0,612 | 0,505 | 0,395 | 0,25 | 0,16 | 0,095 |
| Al3+, Fe3+, Cr3+, Sc3+, Y3+, La3+, In3+, Ce3+, Pr3+, Nd3+, Sm3+ | 0,802 | 0,738 | 0,632 | 0,54 | 0,445 | 0,325 | 0,245 | 0,18 |
| [Fe(CN)6]4– | 0,668 | 0,57 | 0,425 | 0,31 | 0,20 | 0,10 | 0,048 | 0,021 |
| Th4+, Zr4+, Ce4+, Sn4+ | 0,678 | 0,588 | 0,455 | 0,35 | 0,255 | 0,155 | 0,10 | 0,065 |

Для оценки величины коэффициента селективности *KHal/An*измеряется потенциал в растворе, содержащем только Hal- - анионы, с активностью *aHal*, при этом

*.*

Далее измеряется потенциал электрода в растворе, содержащем только посторонние анионы с активностью *a*An = *a*Hal- ,

.

Находим *ΔE= E2 – E1,* пусть *zHal = zAn=* –1*,* тогда



.

Если речь идет о катионселективных электродах, то



6. Измеряют э.д.с. ГЭ в 0,1 М растворе КCl, 0,1 М KCNS, 0,1 М KBr и рассчитывают коэффициенты селективности методом отдельных растворов.

Коэффициент селективности *KBr-/An-*рассчитывают по формуле:



где *E2* – э.д.с. ГЭ в 0,1 М растворе соли KCl, KCNS,

*E1* – э.д.с. ГЭ в 0,1 М растворе KBr,

*S = tgα,* угловой коэффициент, найденный экспериментально при соответствующей температуре.

Результаты представляют в виде таблицы.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Тип иона | *Е*, мВ | *K* Br-/An- |
| Br– |  |  |
| Cl– |  |  |
| CNS– |  |  |

### Контрольные задания к защите лабораторных работ

#### Контрольные вопросы.

1. Дайте определение ионселективному электроду. Какие особенности отличают этот тип электродов от других электродов в потенциометрии.
2. Какая классификация предложена для ионселективных электродов?
3. Запишите схему гальванического элемента, используемого для определения активности бромид-ионов в растворе.
4. Какие ионы влияют на потенциал бромидселективного электрода и почему?
5. Дайте определение коэффициента селективности, какие методы используются для его расчета?
6. Какое значение коэффициента селективности является оптимальным для обеспечения низкой степени влияния мешающего иона на потенциал электрода?
7. Почему стандартные растворы бромида калия разбавляют раствором нитрата калия, а не дистиллированной водой?
8. В чем суть метода последовательного разбавления при приготовлении калибровочных растворов?
9. Какие из *рН*- чувствительных электродов являются ионселективными?
10. Какие требования предъявляются к измерительной схеме при работе с ячейками с высоким сопротивлением, в том числе с мембранными электродами?
11. Порядок работы на *рН*-метре. Настройка прибора по буферным растворам.
12. Как формируется потенциал стеклянного электрода? Каким уравнением его можно представить?
13. Каково происхождение потенциала асимметрии мембранных электродов?
14. С какой целью при измерениях *э.д.с.* проводят температурную компенсацию?
15. Какие компоненты входят в состав стекла, используемого в качестве мембраны? Какие характеристики электрода зависят от состава стекла?
16. Какие ионы переносят ток в толще и в поверхностных слоях стекла? Какой ионообменный процесс идет на границе мембрана-раствор?
17. Какой член в уравнении потенциала характеризует селективность стеклянного электрода?
18. Зачем стеклянный электрод калибруют по буферным растворам?
19. Чем ограничен интервал *рН*, в котором выполняется водородная функция? Может ли стеклянный электрод проявить натриевую функцию?
20. Опишите конструкцию и потенциал комбинированного стеклянного электрода, используемого в работе.
21. Какие требования предъявляются к реакции титрования слабых кислот и как они выполняются до и после перевода борной кислоты в маннитоборную ?
22. Какова могла быть разность показаний *рН*-метра в шкале концентраций и в шкале активностей для раствора 10–4 М *HCl* в 10–2 М *NaCl?*

**Контрольные задания**

Задание на типы электродов, применяемых в потенциометрии

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Название****электрода** | **Определение** | **Пример в виде схемы: М/М+** |
| **1 рода** |  |  |
| **2 рода** |  |  |
| **Инертные (redox)** |  |  |
| **Ионселективные (мембранные)** |  |  |
| **Газовые** |  |  |

**Контрольное задание к защите лабораторных работ**

|  |
| --- |
| Метод анализа |
| Аналитический сигнал |
| Схема гальванического элемента |
| Индикаторный электрод (название, тип, схема) | Электрод сравнения (название, тип, схема) |
| Потенциалопределяющие реакции |
|  |  |
| Уравнения электродных функций |
|  |  |
| Ход анализа |
|  |