

Занятие 14

Основана на измерении разности электрических потенциалов, возникающей между разнородными электродами, опущенными в раствор с определяемым веществом. Электрический потенциал возникает на электродах при прохождении на них окислительно-восстановительной (электрохимической) реакции. Окислительно-восстановительные реакции протекают между окислителем и восстановителем с образованием окислительно-восстановительных пар, потенциал E которых определяется по уравнению Нернста концентрациями компонентов пар [ox] и [red]

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}$$

Ознакомление с устройством, правилами работы с приборами и техникой выполнения измерений

Приборы и техника измерений. В потенциометрическом анализе основными измерительными приборами являются потенциометры различных типов. Они предназначены для измерения ЭДС электродной системы. Так как ЭДС зависит от активности соответствующих ионов в растворе, с помощью потенциометров можно непосредственно измерять также величину pX — отрицательный логарифм активности иона X . Такие потенциометры в комплекте с соответствующим ионоселективным электродом называются *иономерами*. Если потенциометр и электродная система предназначены для измерения активности только дородных ионов, прибор называется pH -метром.

Общая тенденция в конструировании и усовершенствовании приборов для потенциометрии состоит в том, что растет число функций, которые выполняет современный иономер: он должен показывать непосредственно концентрацию определяемого вещества, управлять производственным процессом или автотитратором, иметь выход на компьютер.

Большинство современных отечественных иономеров — это микропроцессорные приборы.

Иономер универсальный ЭВ-74. Это наиболее распространенный в настоящее время прибор, используемый для потенциометрических измерений в комплекте с ионоселективными электродами. Предназначен для определения активности одно- и двухзарядных анионов и катионов (величины pX) в водных растворах, а также для измерения окислительно-восстановительных потенциалов в этих же растворах. При работе с блоком автоматического титрования прибор может быть использован для потенциометрического титрования. Пределы измерения величины pX от -1 до $+19$ pX с узкими диапазонами $-1 \div 4$ pX , $4 \div 9$ pX , $9 \div 14$ pX , $14 \div 19$ pX и с широким диапазоном от -1 до 19 pX . Допускаемая погрешность измерения составляет $(0,04 \div 0,08)$ pX на узких диапазонах (5 pX) и $0,40$ pX на широком диапазоне (20 pX). Погрешность при измерении pH по буферным растворам составляет $\pm 0,05$ pH .

Измерительным прибором служит преобразователь, общий вид которого изображен на рис. 1. На лицевой панели расположены устройства оперативного управления и показывающий Прибор 1. Ручки заводской настройки и регулировки расположены в нижней части лицевой панели. Резисторы 6,8 — «калибровка», «крутизна» и « pX » предназначены для оперативной настройки прибора на данную электродную систему. С помощью кнопок 2 выбирают род работы. Кнопка «анионы/катионы» позволяет измерять либо активности анионов или положительные потенциалы (в отжатом состоянии), либо активности катионов или отрицательные потенциалы (в нажатом состоянии). Кнопку X'/X'' используют для измерения активности одновалентных (в отжатом положении) или двухвалентных ионов (в нажатом положении). Кнопками « mV » и « pX » включают прибор в режим милливольтметра или иономера соответственно. Кнопкой « t° » вместе с ручкой 9 устанавливают температуру раствора при ручной термокомпенсации. Элементы внешних соединений (разъемы, гнезда

для подключения электродов и т. д.) находятся на задней планке прибора и на рисунке не показаны.

Для крепления электродов и установки сосуда с контролируемым раствором в комплект иономера входит подставка, изображенная на рис. 6. Она состоит из штатива 1, на котором закрепляется труба. На трубе крепятся два кронштейна 2 и 4, которые можно перемещать по высоте. Кронштейн 2 может поворачиваться вокруг вертикальной оси. На нем находится столик 9. Чтобы сменить раствор, необходимо приподнять стакан 3 и отвести столик 9 в сторону.

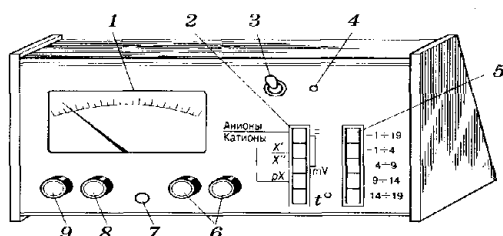


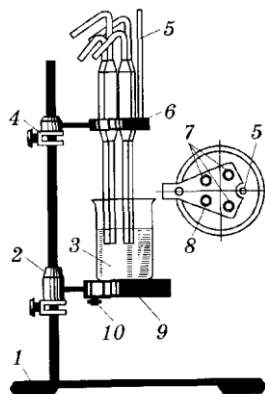
Рис. 1. Внешний вид иономера универсального ЭВ-74:

1 — показывающий прибор; 2 — переключатель выбора рода работы; 3 — тумблер включения в сеть; 4 — индикаторная лампа включения прибора; 5 — переключатель выбора диапазона измерения; 6, 8 — ручки оперативного управления прибором; 7 — корректор нуля; 9 — ручка установки температуры раствора.

Подготовка прибора к работе.

1. В зависимости от вида измерений подбирают необходимые электроды и принадлежности и собирают установку в соответствии с рис. 2. Измерительный электрод подключают к гнезду «изм», а вспомогательный — к гнезду «всп», оба гнезда расположены на задней стенке прибора. Переключатель 2 (см. рис. 5) ставят положение « t° », переключатель 5 — в положение «-1 ÷ 19», включают прибор тумблером 3 в сеть и прогревают 3 мин.

Рис. 2. Подставка для крепления электродов к иономеру ЭВ-74:



1 — штатив;

2, 4 — кронштейны;

3 — стакан с раствором;

5 — термометр;

6 — держатель;

7 — электроды;

8 — автоматический термокомпенсатор;

9 — поворотный столик;

10 — зажимный винт

2. Выбирают вид температурной компенсации. Ручная термокомпенсация используется при постоянной температуре раствора, автоматическая - при изменяющейся температуре. Переключение на тот или иной вид производят с помощью переключателя «термокомпенсатор», находящегося на задней стенке прибора и имеющего два положения: «ручн» или «авт». При выборе режима автоматической термокомпенсации в одно из отверстий держателя (см. рис. 6) устанавливают автоматический термокомпенсатор; глубина погружения его в раствор должна быть не менее 30 мм.

3. При ручной термокомпенсации устанавливают температуру раствора с точностью 0,5 °С. Для этого нажимают кнопку одного из диапазонов измерений 5 (см. рис. 5), кроме «-1 ÷ 19», затем нажимают кнопку « t° » и ручкой 9 «температура раствора» устанавливают стрелку показывающего прибора на значение по шкале 0—100, соответствующее измеренной температуре раствора.

4. Промывают электроды струей дистиллированной воды, затем удаляют остатки воды с помощью фильтровальной бумаги. В стакан 3 (см. рис. 6) наливают исследуемый раствор.

Измерение окислительно-восстановительного потенциала.

1. Погружают электроды в стакан с раствором.
2. Нажимают кнопку «mF» и кнопку выбранного диапазона измерений 5.
3. Нажимают или отжимают кнопку «анионы/катионы» в зависимости от того, отрицательные или положительные потенциалы измеряются.
4. После установления показаний снимают отсчет по верхней шкале показывающего прибора 1, умножая показания на 100.
- 5.

Измерение рХ.

Перед измерением рХ иономер должен быть настроен на данную электродную систему по контрольным растворам с известными значениями рХ. Настройку осуществляет лаборант, положение ручек управления 6 и 8 (см. рис. 19.1) студентам изменять не разрешается. Измерение рХ проводят следующим образом.

1. Погружают промытые и осушенные электроды в исследуемый раствор.
2. Нажимают на переключателе 2 кнопку «рХ»; кнопку «анионы/катионы» нажимают (если измеряют рХ катиона) или отжимают (при измерении рХ аниона).
3. Нажимают кнопку «-1 ÷ 19» на переключателе 5 и по шкале показывающего прибора 1 определяют ориентировочное значение рХ. В соответствии с ним нажимают одну из кнопок «узкого диапазона» переключателя 5 и записывают уточненное значение рХ по верхней шкале. При этом начало шкалы соответствует началу выбранного диапазона рХ.
4. По окончании измерений нажимают кнопку « t° ». При этом электроды для измерения рН должны быть погружены в воду, а электроды для измерения рNa, рK, рAg и т. д. — в растворы соответствующих солей.

Правила работы на рН-метре.

В потенциометрическом титровании вместо потенциометров можно использовать рН-метры. рН-метр-милливольтметр типа рН-673М позволяет проводить анализ методом прямого потенциометрического титрования. Шкала прибора отградуирована в единицах рН или мВ и позволяет работать в диапазоне рН -1 ÷ 14 и в диапазоне потенциалов -1400 ÷ 1400 мВ. Прибор готов к работе через 30 мин после включения в сеть.

Приступая к работе, необходимо тщательно промыть электроды дистиллированной водой, убедиться в правильности сборки электрохимической цепи, а также в том, что электроды надежно закреплены и погружены в растворы, отрегулировать скорость вращения мешалки, чтобы исключить разбрызгивание раствора.

При малом объеме анализируемого раствора в стакан добавляют дистиллированную воду для того, чтобы концы электродов были погружены в раствор.

При отсчете показаний значений pH ориентировочные измерения проводят по нижней шкале прибора в диапазоне $-1 \div 14$.

На основании полученного предварительного значения pH точные измерения необходимо проводить в одном из узких диапазонов ($-1 \div 4$; $4 \div 9$ или $9 \div 14$), при этом отсчет проводят по верхней шкале.

При измерении потенциалов ($+mV$ или $-mV$) также сначала ориентировочно оценивают величину потенциала по нижней шкале прибора, а при точном определении показаний по верхней выбранной шкале в соответствующем узком диапазоне, полученные значения умножают на 100.

Обработка результатов потенциометрического титрования

При проведении потенциометрического титрования по бюретке отмечают объем добавленного рабочего раствора (V , мл), а по шкале потенциометра (pH-метра-милливольтметра) полученные значения pH или потенциал (E , мВ). Результаты титрования заносят в таблицу и проводят расчеты.

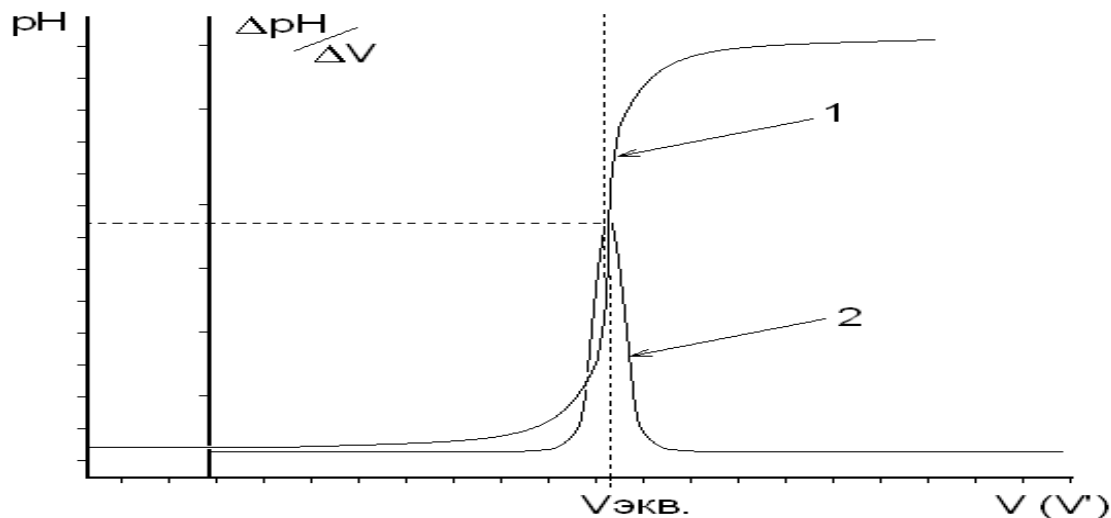


Рис. 3. Графики зависимости pH от объема добавленного титранта.

1 – Интегральная кривая 2 – Дифференциальная кривая

Титрование считают законченным, когда после достижения максимальных значений ΔpH или ΔE прибавлено еще не менее трех порций рабочего раствора. По данным титрования строят на миллиметровой бумаге две кривые: в координатах "pH – V" или "E – V" – интегральную кривую; в координатах " $\Delta pH/\Delta V$ – V" или " $\Delta E/\Delta V$ – V" – дифференциальную кривую. По дифференциальной кривой находят значение эквивалентного объема рабочего раствора ($V_{экв}$, мл), которое используют для расчетов результатов анализа.

Если в процессе титрования происходит последовательное титрование нескольких ионов (например, галогенидов раствором $AgNO_3$), то на дифференциальной кривой будут наблюдаться несколько максимумов,

каждому из которых будет соответствовать свой эквивалентный объем (рис.4). В этом случае предполагается, что титрование каждого последующего иона происходит лишь после полного осаждения предыдущего иона.

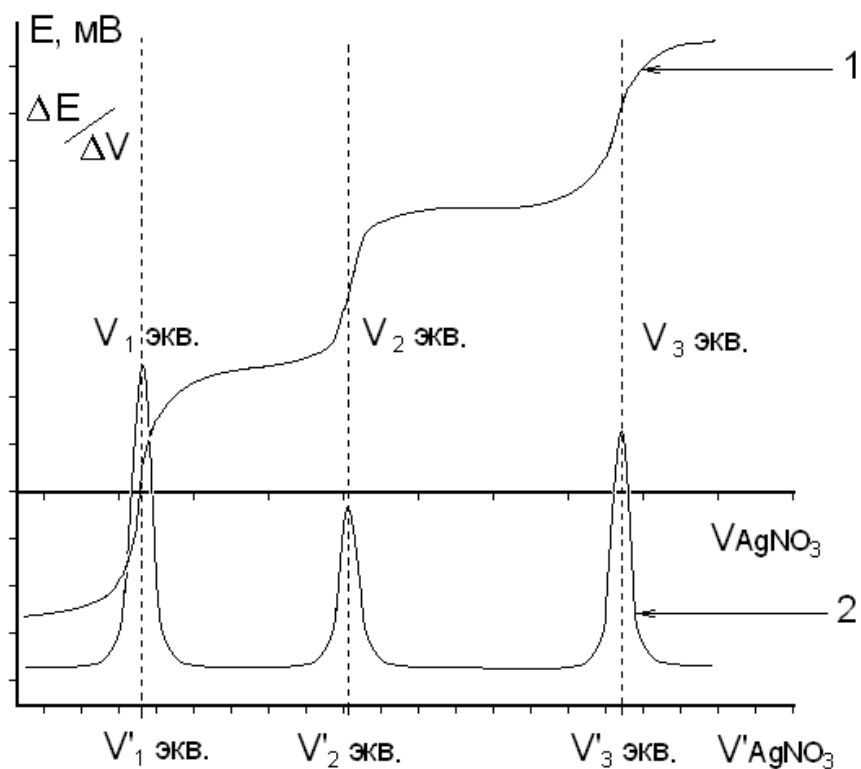


Рис.4. Графики зависимости электродного потенциала от объема добавленного титранта.

1 – Интегральная кривая 2 – Дифференциальная кривая