

Министерство образования и науки Российской Федерации
Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Методические указания к лабораторным работам
«Определение рН и щелочности природной воды
методом потенциометрического титрования»,
«Определение фосфатов методом потенциометрического титрования»

Составитель О. А. Кузнециков

Волгоград
ВолгГАСУ
2015



© Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Волгоградский государственный
архитектурно-строительный университет», 2015

УДК 543.554:543.219+543.544.14](076.5)
ББК 24.461.13я73
П641

П641 **Потенциометрическое** титрование [Электронный ресурс] : методические указания к лабораторным работам «Определение рН и щелочности природной воды методом потенциометрического титрования», «Определение фосфатов методом потенциометрического титрования» / М-во образования и науки Рос. Федерации, Волгогр. гос. архит.-строит. ун-т; сост. О. А. Кузнечиков. — Электронные текстовые данные (0,3 Мбайт).— Волгоград : ВолгГАСУ, 2015. — Учебное электронное издание. — Систем. требования: РС 486 DX-33; Microsoft Windows XP; Internet Explorer 6.0; Adobe Reader 6.0. — Официальный сайт Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Режим доступа: <http://www.vgasu.ru/publishing/on-line/> — Загл. с титул. экрана.

Рассмотрены теория и общие принципы потенциометрического анализа, методы прямой потенциометрии и потенциометрического титрования, вопросы, касающиеся свойств и состава природных вод, — их рН, щелочности и содержания фосфатов, а также содержания фосфатов в строительных материалах; описано использование метода ионного обмена при определении фосфатов. Даны указания к определению рН водных растворов методом прямой ионометрии, а также к определению щелочности и содержания фосфатов в водных растворах методом кислотно-основного потенциометрического титрования.

Для студентов направления 08.03.01 «Строительство» профилей «Экономика и управление недвижимостью», «Производство строительных материалов, изделий и конструкций» и направления 08.05.01 «Строительство уникальных зданий и сооружений» профиля «Строительство высотных и большепролетных зданий и сооружений» дневной формы обучения по дисциплинам «Физико-химические основы оценки состояния объектов недвижимости», «Физико-химические методы контроля качества», «Химия в строительстве».

УДК 543.554:543.219 + 543.544.14] (076.5)
ББК 24.461.13я73

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ	3
ПРАВИЛА ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ.....	16
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «Определение рН и щелочности природной воды методом потенциометрического титрования»	17
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «Определение фосфатов методом потенциометрического титрования».....	20
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	23
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	23

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

1. Теоретические основы потенциометрии

Потенциометрическое титрование является разновидностью *потенциометрического метода анализа*, который, в свою очередь, относится к группе *электрохимических методов анализа*. Последние основаны на использовании процессов, происходящих в электролитической ячейке: на электродах или в межэлектродном пространстве. При этом возникает или изменяется ряд параметров системы: потенциал, сила тока, количество электричества, сопротивление, емкость, электропроводность, диэлектрическая проницаемость.

Потенциометрический анализ может быть реализован двумя способами — как прямая потенциометрия и как потенциометрическое титрование.

Потенциометрия в целом основана на измерении потенциала электрода, опущенного в исследуемый раствор, и нахождении зависимости между величиной потенциала и концентрацией определяемого иона. Поскольку непосредственно измерить потенциал электрода (разность потенциалов между электродом и раствором) нельзя, то экспериментально определяют электродвижущую силу гальванического элемента, составленного из двух электродов, которые погружены в один и тот же раствор (или в два различных по составу раствора, имеющих жидкостный контакт — так называемый элемент с переносом). ЭДС является разностью потенциалов этих электродов:

$$E = E_1 - E_2.$$

Электрод, потенциал которого зависит от концентрации определяемого иона в растворе, называется **индикаторным**. Для нахождения его потенциала составляют гальванический элемент, используя второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов и вообще от состава раствора — *электрод сравнения*.

Потенциал электрода связан с концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, известным уравнением Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}, \quad (1)$$

где E^0 — стандартный потенциал системы; R — молярная газовая постоянная (ранее употребляемое название — универсальная газовая постоянная),

8,314 Дж/моль·К; T — абсолютная температура, К; z — число электронов, принимающих участие в электродной реакции; F — постоянная Фарадея, 96 485 Кл/моль; $[Ox]$ и $[Red]$ — концентрации окисленной и восстановленной форм окислительно-восстановительной системы соответственно.

Известно, что в уравнении Нернста следует подставлять величину не концентрации $C_{\text{иона}}$ (в общепринятой записи — химический символ в квадратных скобках: $[Ca^{2+}]$, $[F^-]$), а *активности* ионов $a_{\text{иона}}$, которая обычно меньше концентрации из-за явления межйонного взаимодействия, причем $a/C = k$ — коэффициент активности. Последний уменьшается с увеличением концентрации из-за мешающего влияния ионов друг на друга (говорят, что при этом растет *ионная сила раствора*). При исследовании разбавленных растворов можно полагать $a = C$ и $k = 1$ и использовать величины концентрации, имея в виду, что термины *активность* и *концентрация* в таких условиях взаимозаменяемы.

Если в формулу Нернста подставить значения физико-химических констант R и F и перейти от натурального логарифма к десятичному ($\ln a = 2,303 \lg a$), то для температуры 25°C (298 К) получим выражение:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}.$$

Если электрод металлический, то величина $[Red]$ — постоянная, поскольку концентрация атомов металла в самом металле — величина постоянная. Она учитывается в значении E^0 , а уравнение принимает вид:

$$E_{Me^{z+}/Me} = E_{Me^{z+}/Me}^0 + \frac{0,059}{z} \lg [Me^{z+}], \quad (2)$$

где $[Me^{z+}]$ (или $C_{Me^{z+}}$) — концентрация ионов металла в растворе, моль/л. Таким образом, потенциал электрода является функцией концентрации ионов металла в растворе (по отношению к ним используют термин — *потенциало-пределяющие ионы*).

Водородный и стеклянный электроды. Для *водородного электрода*, как и для металлического, ионная форма является окисленной. Поскольку давление газообразного H_2 (который является восстановленной формой) поддерживается равным единице, а стандартный потенциал водородного электрода принят равным нулю, формула (1) упрощается к виду, аналогичному формуле (2). Если же учесть, что по определению $pH = -\lg[H^+]$, формула принимает вид:

$$E_{H^+/1/2H_2} = E_{H^+/1/2H_2}^0 + 0,059 \lg [H^+] = 0,059 \lg [H^+] = -0,059 pH. \quad (3)$$

Из формулы видно, что водородный электрод может являться не только электродом сравнения, имеющим в 1 н. растворе кислоты постоянный потенциал, равный нулю, но и индикаторным электродом по отношению к ионам водорода. Из-за сложностей в конструкции и в работе в аналитических лабораториях водородный электрод не применяют. Как замену ему широко используют стеклянный электрод.

Стеклянный электрод представляет трубку с напаянным полым шариком из литиевого стекла. Электрод снабжен токоотводом. Внутрь сосуда залива-

ют стандартный раствор — 0,1 М раствор соляной кислоты. При погружении электрода в раствор между поверхностью шарика и раствором происходит обмен ионами, в результате которого ионы лития в поверхностных слоях замещаются ионами водорода. За счет этого устройство приобретает свойства водородного электрода. Между поверхностью стекла и раствором возникает разность потенциалов, величина которой зависит от концентрации ионов водорода в растворе, и для стеклянного электрода справедлива зависимость $E_{\text{стекл}}$ от рН, выраженная формулой (3).

Примерами индикаторных электродов могут также служить металлические активные и инертные электроды. *Активные* изготавливают из металлов, играющих роль восстановленной формы окислительно-восстановительной системы (Ag, Pb, Cu, Cd). Их потенциал является функцией активности их собственных ионов в растворе в соответствии с формулой (2). *Инертные* металлические электроды изготавливают из благородных металлов (Pt, Au); они служат только переносчиками электронов от восстановленной формы к окисленной, причем та и другая находятся в растворе. От того, в какую сторону смещен окислительно-восстановительный процесс, зависит и потенциал платинового электрода.

В качестве электродов сравнения обычно используют хлоридсеребряный и каломельный электроды. *Хлоридсеребряный* состоит из серебряной проволоочки, покрытой слоем хлорида серебра и погруженной в раствор хлорида калия. Поскольку происходит полуреакция $\text{AgCl}_{(\text{ТВ})} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$, то потенциал электрода зависит от активности хлорид-ионов. Чаще всего применяют насыщенный раствор KCl и, соответственно, *насыщенный* хлоридсеребряный электрод; его потенциал при 25 °С равен +0,222 В. Сосуд с раствором KCl, в котором находится электрод, соединяют с анализируемым сосудом солевым мостиком.

В основе работы *каломельного* электрода (*каломель* – это хлорид ртути (I) формулы Hg_2Cl_2) лежит окислительно-восстановительная полуреакция $\text{Hg}_2\text{Cl}_2_{(\text{ТВ})} + 2\bar{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$, и потенциал его зависит от концентрации раствора хлорида калия (можно использовать 0,1 М, 1 М и насыщенный раствор), контактирующего с пастой из металлической ртути и каломели. Серийно выпускают *насыщенный* электрод, потенциал которого +0,24 В при 25 °С.

2. Потенциометрические измерения

Прямая потенциометрия (ионометрия) основана на использовании зависимости потенциала электрода от активности потенциалоопределяющего иона, выраженной уравнением Нернста. Это *удобный, простой, достаточно точный* (точность определений при прямых потенциометрических измерениях составляет 2...10 %) и *экспрессный* метод; продолжительность анализа определяется временем подготовки пробы, так как на само измерение тратится не более 1-2 мин. Наиболее часто этот метод применяют для определения рН (*рН-метрия*), используя стеклянный электрод. В последнее время создано

значительное количество новых *ионселективных* электродов, т. е. таких, которые меняют потенциал в зависимости от концентрации только (или преимущественно) какого-то конкретного иона, что позволяет использовать ионометрию для определения нескольких десятков различных ионов.

Расчет с использованием самого уравнения Нернста требует знания о том, насколько различаются концентрация и активность иона в растворе, что является сложной задачей. Поэтому на практике при потенциометрических определениях используют эмпирические зависимости вида:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + k \lg C_{\text{Ox}},$$

не интересуясь, впрочем, точным значением E^0 . Существуют три способа установления зависимости между потенциалом электрода и концентрацией определяемого иона: метод градуировки электрода, метод градуировочного графика и метод добавок. Самый быстрый и простой из них — метод *градуировки электрода*: достаточно измерить потенциал электрода в двух растворах с известной концентрацией определяемого иона, принимая в дальнейшем зависимость в координатах E — $\lg C$ линейной (т.е., считая k постоянной) во всем диапазоне измеряемых концентраций (в рН-метрии, например, градуировку электрода выполняют по двум буферным растворам, каждый из которых характеризуется определенной и постоянной величиной рН). Для построения *градуировочного графика* используют серию стандартных растворов определяемого иона, концентрации которых охватывают область возможных значений концентрации исследуемого раствора. Приготавливая их, наиболее часто применяют прием последовательного разбавления исходного раствора дистиллированной водой. В методе *добавок* сначала измеряют потенциал электрода в анализируемом растворе, а затем — в том же растворе с известной добавкой определяемого иона. Разность ЭДС двух определений связана с приростом ΔC концентрации иона формулой:

$$E_{x+\text{ст}} - E_x = \frac{0,059}{z} \lg \frac{C_x + \Delta C}{C_x},$$

откуда можно вычислить концентрацию C_x иона в исходном растворе. Метод позволяет учитывать влияние примесей посторонних электролитов в растворе, так как введение добавки стандартного раствора практически не изменяет ионную силу раствора (а значит, коэффициенты активности ионов также остаются неизменными).

Потенциометрическое титрование основано на регистрации изменения потенциала индикаторного электрода в процессе химической реакции между определяемым компонентом и титрантом.

В потенциометрическом титровании могут быть использованы, при наличии подходящего электрода, все типы реакций, используемые в титриметрии: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования и осаждения, при условии, что они протекают быстро и *количественно*.

В процессе окислительно-восстановительного титрования потенциал каждой из двух окислительно-восстановительных систем изменяется в соответствии с формулой Нернста при изменении соотношения окисленной и восстановленной формы. Потенциал системы окислителя уменьшается, а потенциал системы восстановителя увеличивается. При этом изменяется потенциал инертного платинового электрода.

В методе нейтрализации регистрируют потенциал, как правило, стеклянного электрода, по которому судят о концентрации ионов водорода в титруемом растворе.

В реакциях осаждения и комплексообразования в качестве индикаторных электродов применяют металлические электроды, потенциал, которых зависит от концентрации иона металла (например, потенциал серебряного электрода в аргентометрии зависит от $[Ag^+]$), или электроды с потенциалом, зависящим от анионов, например, хлоридсеребряный.

По данным измерения E в ходе титрования строят *кривую титрования* в координатах $E — V$ (рис. 1, *a*). Точку эквивалентности находят *по скачку потенциала* на кривой титрования, который соответствует моменту завершения реакции (прибавляемое в дальнейшем количество титранта является избытком).

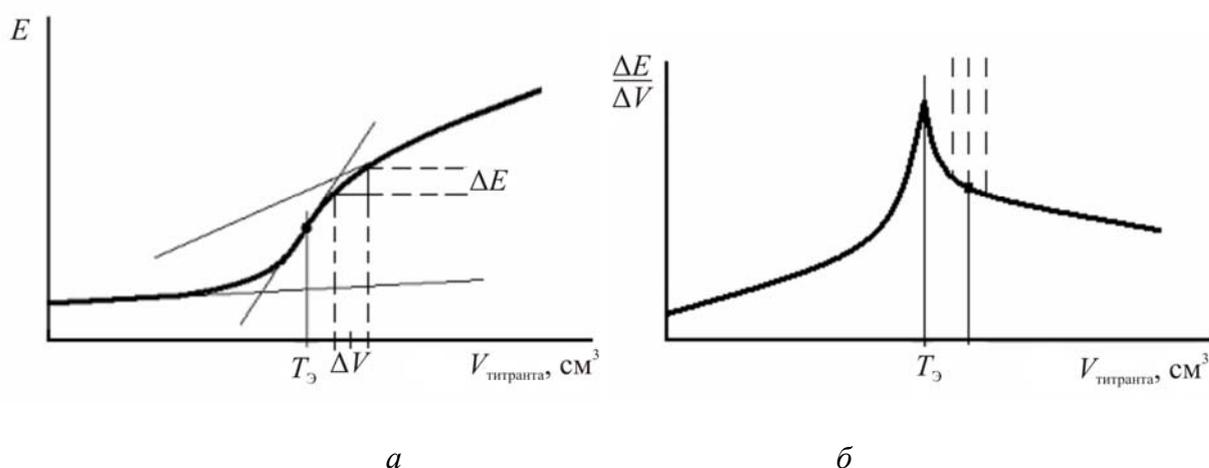


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования: *a* — интегральная; *б* — дифференциальная

При построении кривых в координатах $E — V$ часто оказывается, что скачок выражен недостаточно четко, особенно при титровании разбавленных растворов. Для более точного нахождения точки перегиба проводят (рис. 1, *a*) касательные к пологим верхней и нижней частям кривой и касательную к наклонной части. Середину отрезка, образованного точками пересечения проведенных прямых, принимают за точку эквивалентности. В еще более сложных случаях строят зависимость величины первой производной от объема титранта (так называемую дифференциальную кривую)

в координатах $\Delta E/\Delta V — V$ (рис. 1, б). Исходную интегральную кривую численно дифференцируют, находя для каждого прибавления очередной порции титранта ΔV изменение потенциала ΔE и рассчитывая отношение $\Delta E/\Delta V$, являющееся тангенсом угла наклона исходной кривой* в этой точке. Полученное значение относят к середине участка ΔV , для которого производится расчет. Максимум на дифференциальной кривой соответствует точке эквивалентности — перегибу на интегральной кривой.

Для определения точки эквивалентности можно также использовать прием *титрования до заданного потенциала*, позволяющий обойтись без построения кривой. Если потенциал электрода (т. е. ЭДС составленного гальванического элемента), соответствующий точке эквивалентности, можно установить из предварительных титрований или теоретическим расчетом, то анализируемый раствор титруют до тех пор, пока измеряемая ЭДС не приобретет заданное значение. В этом случае при приближении к точке эквивалентности титруют с малым шагом — по $0,1 \text{ см}^3$. До того прибавляют титрант по $0,5 \text{ см}^3$, а если приблизительный объем для достижения точки эквивалентности был установлен заранее при *ориентировочном титровании*, то сразу добавляют почти весь объем титранта за вычетом $1,5 \dots 2 \text{ см}^3$.

Потенциометрическое титрование позволяет дифференцировано титровать компоненты смеси, без предварительного разделения пробы, в одном растворе. Каждому веществу соответствует свой скачок потенциала на кривой титрования (см. далее графики на рис. 2, 3).

Достоинства метода потенциометрического титрования:

- высокая точность и объективность измерений; точность потенциометрического титрования составляет $0,5 \dots 1\%$;
- высокая чувствительность и возможность исследования разбавленных растворов;
- возможность анализа окрашенных или мутных растворов в отличие от титрования с визуальным фиксированием точки эквивалентности (с цветными индикаторами);
- возможность раздельного определения веществ в смесях;
- возможность полной или частичной автоматизации (автоматизировать можно подачу титранта, запись кривой титрования, отключение подачи титранта при достижении точки эквивалентности, т. е. заданного значения потенциала).

* имеется в виду, что исходная кривая при такой обработке заменяется на определенное число последовательных линейных участков, для каждого из которых и определяется тангенс угла наклона

3. Водородный показатель и щелочность природных вод

Водородный показатель рН является важной характеристикой растворов, используемых в технологических процессах, и различных видов вод: природных, питьевых, сточных. Так, в воде хозяйственно-питьевого назначения рН регламентируется в пределах 6,5...8,5. Водородный показатель воды просто и быстро определяется методом *прямой потенциометрии* с использованием стеклянного электрода.

Следует представлять, что рН раствора может быть определен и классическим способом аналитической химии — *колориметрическим* определением. К раствору добавляют цветной индикатор (удобно использовать известный универсальный индикатор, охватывающий весь диапазон рН) и сравнивают полученную окраску со стандартной шкалой. Как шкалу можно использовать растворы с заранее известным рН и добавлением того же индикатора. В качестве таких образцов используют не растворы сильных кислот и щелочей, а набор *буферных растворов*, достоинство которых — в точном значении и стабильности при хранении приписанной величины рН. Метод имеет невысокую точность, особенно при анализе мутных и окрашенных растворов, и сравнительно трудоемок, если только не использовать бумажные полоски, пропитанные индикатором, и заранее напечатанную на бумаге шкалу. Хотя метод позволяет обходиться без приборов, разработка современных портативных потенциометров делает незначимым это преимущество даже в полевых условиях.

В природных водах рН зависит, в основном, от соотношения между содержащимися в ней различными соединениями углекислоты и тесно связан с величиной щелочности воды.

Щелочность воды — способность некоторых компонентов, содержащихся в воде, связывать добавленное к ней определенное количество кислоты, т. е. нейтрализовать поступающие в водоем кислотные агенты. Щелочность обусловлена присутствием растворимых оснований (ионы OH^-), средних и кислых солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями (ионы HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- , HSO_3^- , HSiO_3^- , HPO_4^{2-}). *Щелочность определяется* как количество сильной кислоты, необходимой для замещения вышеперечисленных анионов в их соединениях, и выражается расходом кислоты определенной нормальности на литр воды, *ммоль экв/дм³* (по ранее применявшейся терминологии использовалась размерность *мг-экв/л*).

В природных водах щелочность зависит в основном от присутствия гидрокарбонатов щелочных и щелочноземельных металлов и определяется равновесием (1) между свободной углекислотой и гидрокарбонат-ионами или равновесием (2) между гидрокарбонат- и карбонат-ионами:

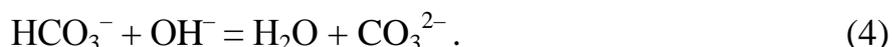


Одновременное присутствие всех трех форм углекислоты невозможно, т. е. имеет место либо равновесие между молекулами H_2CO_3 и ионами HCO_3^- , либо равновесие между ионами HCO_3^- и CO_3^{2-} . Следует понимать, что записанные в правых частях каждого равновесия ионы водорода на самом деле в растворе отсутствуют, так как после диссоциации сразу же нейтрализуются

щелочными компонентами и заменяются таким образом на ионы обычно щелочных металлов, а сами входят в состав образующихся при этом молекул воды. Поэтому чем больше рН раствора, тем сильнее равновесие — сначала (1), а затем (2) — сдвинуто вправо.

В зависимости от вида и соотношения содержащихся в воде компонентов щелочности возможны различные случаи.

А. В сравнительно *сильнощелочной среде*, при значениях рН более 12, равновесие (2) полностью сдвинуто вправо (образовавшиеся при диссоциации ионы водорода нейтрализованы присутствующими в растворе гидроксид-ионами; таким образом, имеющиеся в растворе карбонат-ионы являются анионами в составе средних солей металлов). В этих условиях невозможно одновременное существование в растворе наряду с карбонат-ионами также гидрокарбонат-ионов, так как последние были бы нейтрализованы сильными основаниями по реакции:



Воды с такой сильной щелочной реакцией в природе обычно не встречаются, так как в воздухе всегда присутствует углекислый газ CO_2 , дающий при растворении угольную кислоту H_2CO_3 , постепенно нейтрализующую щелочь.

В. В менее щелочной среде, при рН в интервале от 8,3 до ≈ 12 , щелочность определяется совместным присутствием карбонатов и гидрокарбонатов (воды с таким составом и рН называются *щелочными*) и взаимные переходы ионов отвечают равновесию (2). В этих условиях невозможно присутствие свободной щелочи или углекислоты, которые были бы нейтрализованы соответственно кислой солью по реакции (4) и средней солью по реакции



Таким образом, за счет содержания растворенных компонентов, а именно, карбонатов и гидрокарбонатов, вода приобретает свойства буферного раствора, химический состав которого обеспечивает постоянство рН при добавлении кислых или щелочных агентов, что имеет большое значение в природных процессах.

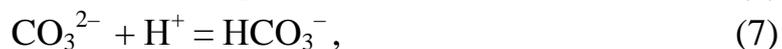
С. В нейтральной и слабощелочной среде при рН в интервале от $\approx 4,5$ до 8,3, что свойственно *природным водам*, присутствуют углекислота и гидрокарбонаты и действует равновесие (1). В этих условиях невозможно присутствие не только щелочи, но и карбонатов, которые были бы превращены в гидрокарбонаты по реакции (5). Щелочность воды невелика, но последняя продолжает сохранять буферные свойства по отношению к сильным кислотам, которые могут быть нейтрализованы за счет реакции с гидрокарбонат-ионами.



Д. Если рН воды менее 4,5, то принимается, что ее общая щелочность равна нулю. Действительно, в такой сравнительно кислой среде карбонаты и гидрокарбонаты уже отсутствуют и нет компонента, который в этом случае

реагировал бы с добавляемой сильной кислотой. Равновесие (1) полностью сминуто влево.

Определение щелочности анализируемой воды производят путем титрования раствором кислоты с фиксированием одного или двух скачков рН. При этом последовательно происходят реакции



В соответствии с вышеперечисленными случаями А—D для различного состава воды получают различные кривые (см. рис. 2).

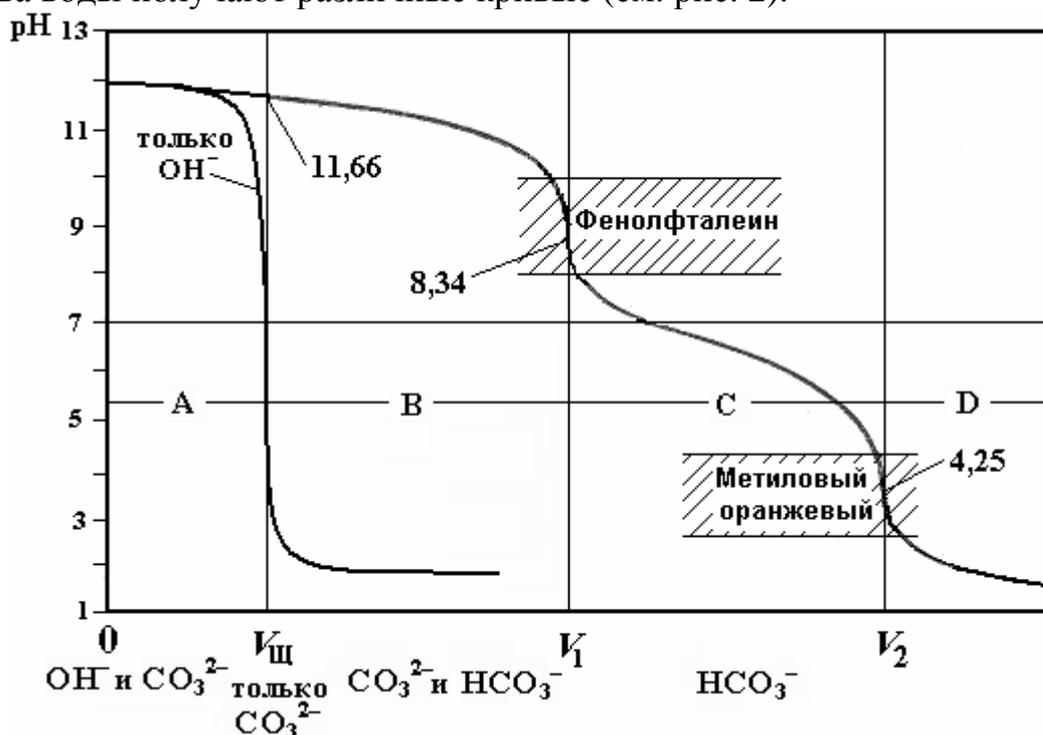


Рис. 2. Потенциометрическое титрование компонентов щелочности воды раствором сильной кислоты

В случае А компоненты щелочности — ионы OH^- и CO_3^{2-} . Сначала нейтрализуется сильное основание по реакции (6), а после значения $\text{pH} = 11,66$ происходит реакция (7) нейтрализации карбонатов по первой ступени, до гидрокарбонатов — вплоть до скачка при $\text{pH} = 8,34$, что означает завершение реакции (7). Далее, до скачка при $\text{pH} = 4,25$ происходит нейтрализация образовавшихся в интервале от $V_{\text{щ}}$ до V_1 гидрокарбонатов. Скачок означает завершение реакции (8). При описанном исходном составе компонентов щелочности объем титранта до первого скачка больше, чем объем титранта между скачками: $V_1 > V_2 - V_1$.

Для сильнощелочного раствора может быть случай, когда в нем содержится *только основание* (компонент щелочности — ионы OH^-), но отсутствуют соли слабых кислот. Тогда нейтрализация происходит только по уравнению (6), а на кривой наблюдается один скачок.

Если раствор содержит *только карбонат*, то кривая начинается с точки $\text{pH} = 11,66$ (участка кривой, проходящей по области *A* нет!), расход реагента на реакции (7) и (8) одинаков, титрант на нейтрализацию щелочи не расходуется ($V_{\text{щ}} = 0$) и объем V_1 равен разности $V_2 - V_1$.

В *случае B* компоненты щелочности — ионы CO_3^{2-} и HCO_3^- . Сначала, до первого скачка нейтрализуется более сильное основание — карбонат — по реакции (7), а после значения $\text{pH}=8,34$ и до $\text{pH} = 4,25$ происходит реакция (8), в ходе которой нейтрализуются гидрокарбонаты, как образовавшиеся из карбонатов при титровании до первого скачка, так и содержащиеся в исходной пробе. Для данного состава объем титранта до первого скачка меньше, чем объем титранта между скачками: $V_1 < V_2 - V_1$.

В *случае C* компоненты щелочности в исходном растворе — только ионы HCO_3^- . Точка на кривой титрования, отвечающая такому состоянию раствора, уже находится в области скачка при $\text{pH} = 8,34$ или справа от него. Происходит только реакция (8), на кривой наблюдается один скачок при $\text{pH} = 4,25$.

В *случае D* щелочность отсутствует. Точка на кривой титрования, отвечающая такому состоянию раствора, уже находится в области скачка при $\text{pH} = 4,25$ или справа от него. При добавлении сильной кислоты никакого скачка на зависимости $\text{pH}=f(V)$ не наблюдается.

Содержание компонентов и различные виды щелочности можно определить путем нахождения объема титранта (кислоты) отдельно для достижения каждого из скачков титрования. *Общая щелочность* включает все компоненты, реагирующие с кислотой: и основания, и, суммарно, средние и кислые соли (рассчитывается по значению V_2). Составной частью общей щелочности является *активная щелочность*, которая обусловлена содержанием в воде щелочей и карбонатов (рассчитывается по значению V_1).

Из значений V_1 и $(V_2 - V_1)$, см^3 , можно в пробе воды объемом a , см^3 , найти отдельно концентрацию каждого вещества C_i , ммоль экв/дм³: карбоната и другого присутствующего в воде компонента: основания или гидрокарбоната.

Для случая, когда $\text{pH} > 8,34$, при любом исходном pH раствора в расчет содержания *карбонатов* подставляют *удвоенное значение разности* ($V_2 - V_1$):

$$C_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot 2(V_2 - V_1) \cdot 1000}{a}, \quad (9)$$

где C_{HCl} — молярная концентрация эквивалента (ранее применявшийся термин — *нормальная концентрация*) титранта, моль экв/дм³; 1000 — коэффициент перехода от моль к ммоль.

Для раствора с исходным $\text{pH} > 11,66$ (OH^- и CO_3^{2-}) рассчитывают содержание *щелочи*, используя *разность объемов* до первого скачка и между скачками:

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot (V_1 - (V_2 - V_1)) \cdot 1000}{a}. \quad (10)$$

Для раствора с рН от 4,3 до 8,34 (CO_3^{2-} и HCO_3^-) при расчете содержания гидрокарбонатов из разности объемов между скачками вычитают объем до первого скачка:

$$C_{\text{HCO}_3^-} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot ((V_2 - V_1) - V_1) \cdot 1000}{a} \quad (11)$$

Массовое содержание c_i , мг/дм³, любого компонента в пробе рассчитывается из величины C_i с учетом молярной массы химического эквивалента вещества $M_{\text{экв } i}$:

$$c_i = C_i \cdot M_{\text{экв } i} \quad (12)$$

Фиксирование каждого из скачков в отдельности может быть осуществлено титрованием с цветными индикаторами (рис. 2). Использование потенциометрии обеспечивает объективность и более высокую точность определений. Титрование проводят с использованием *стеклянного* электрода в качестве индикаторного и *хлоридсеребряного* в качестве электрода сравнения.

4. Определение фосфатов в воде и строительных материалах

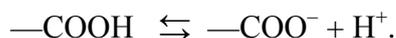
Соединения фосфора необходимо определять, например, в воде водоемов, где они присутствуют обычно в виде различных фосфорных кислот и их солей (орто-, мета-, пиро-, полифосфаты). Туда они поступают с различными стоками, поскольку фосфор содержится в антинакипинах, компонентах моющих средств, пестицидах, удобрениях. Также возникает необходимость определять фосфор при изготовлении жаростойких бетонов на алюмофосфатных и алюмохромофосфатных связках, когда надо знать его содержание в исходном сырье — цементе.

Индивидуальные методы анализа разработаны далеко не для всех фосфоросодержащих соединений, поэтому удобно бывает определять их групповым методом по общему содержанию фосфатов. Содержание фосфора принято выражать в пересчете на фосфорный ангидрид P_2O_5 . Однако определять фосфаты как таковые достаточно сложно: можно использовать только трудоемкий и длительный гравиметрический метод, переводя фосфат-ион PO_4^{3-} в малорастворимую форму.

Упростить определение позволяет перевод фосфатов в фосфорную кислоту путем предварительной обработки пробы по методу *ионного обмена*.

Метод ионного обмена рассматривается при изучении данной дисциплины в теме «Хроматография» и подробно описывается при изучении общей химии в теме «Жесткость воды». В применении к данной работе необходимо помнить следующие положения.

Так называемые *ионообменные смолы* — это вещества, основу которых образуют молекулы полимера, «сшитые» между собой, поэтому сама основа (матрица) нерастворима. Каким-либо химическим методом к полимерным цепям присоединяют («прививают») функциональные (*активные*) группы, способные вступать в определенные химические реакции. Например, если к цепи присоединена *кислотная* группа —COOH, в которой атом водорода удерживается сравнительно слабо, в водной среде произойдет процесс электролитической диссоциации:

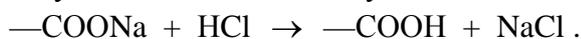


Если в окружающий раствор поступит значительное количество катионов другого вида, например, ионов натрия, поступивших с раствором соли, то произойдет ионный обмен:

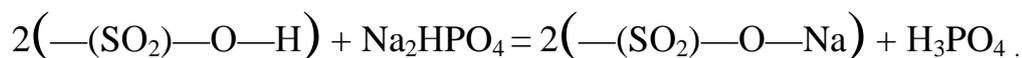
$$\text{—COO}^- + \text{H}^+ + \text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{—COO}^- + \text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{Cl}^- ,$$

т. е. ионы водорода из групп, содержащихся в смоле, и катионы металла соли «поменяются местами» друг с другом. Вместо соли в растворе появится эквивалентное количество кислоты. Приведенный процесс называется *катионным обменом*, а описанная в данном примере смола является *катионообменной смолой* или *катионитом*. В анионообменной смоле происходит подобный процесс, но активные группы имеют основной характер, и местами меняются анионы. В практике широко применяются катионообменники, содержащие в качестве активных групп фрагменты молекул серной кислоты: $\text{—(SO}_2\text{)—OH}$ (принято также записывать: $\text{—SO}_3\text{H}$). Такой катионит используется и при выполнении данной работы.

Следует иметь в виду, что для успешной работы ионообменной смолы перед проведением ионного обмена необходимо провести *регенерацию катионита*, т. е. перевести активные группы в исходное состояние, для чего атомы металла, которые могут остаться в составе групп после предыдущего использования, удалить действием избытка кислоты:

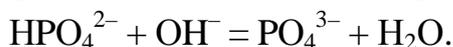
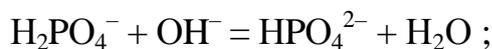
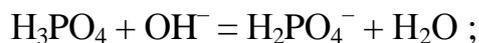


Для проведения ионного обмена анализируемый раствор, содержащий фосфаты, пропускают через колонку, заполненную катионообменной смолой. В результате в растворе происходит процесс замены катионов металла на катионы водорода. Например, для гидрофосфата натрия:



В растворе, взамен солей, образуется фосфорная кислота, причем в количестве, соответствующем количеству содержащихся в растворе фосфат-ионов, и, значит, эквивалентном количеству фосфат-ионов в исходной пробе. Количество полученной фосфорной кислоты легко определить обычным кислотно-основным титрованием: в потенциометрическом варианте или классическим методом — с цветными индикаторами.

Кисотно-основное титрование фосфорной кислоты. При нейтрализации фосфорной кислоты, являющейся *многоосновной*, процесс идет ступенчато, в три стадии, по реакциям:



Поэтому кривая титрования фосфорной кислоты имеет три точки эквивалентности (рис. 3). Первая отвечает образованию дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4 , вторая — образованию гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 , третья — образованию средней соли Na_3PO_4 .

Особенностью определения является то, что нельзя зафиксировать скачок по третьей ступени нейтрализации фосфорной кислоты и вместо четкого скачка наблюдается постепенное изменение величины pH. Это связано с тем, что соединение Na_2HPO_4 , а точнее, ион HPO_4^{2-} — очень слабая кислота, в которой ион водорода достаточно трудно отрывается от аниона. Константа ионизации фосфорной кислоты по третьей ступени $K_3 = 1,26 \cdot 10^{-12}$. Для срав-

нения: по первой ступени $K_1 = 7,52 \cdot 10^{-3}$ (поэтому H_3PO_4 – сильная кислота) и по второй — $K_2 = 6,31 \cdot 10^{-8}$. Соответственно, возрастает концентрация гидроксид-ионов, требуемая для осуществления нейтрализации по каждой следующей ступени: увеличивается значение рН, при котором происходит скачок.

Для достижения первой и каждой следующей из точек эквивалентности необходимо добавить щелочь в количестве один моль на моль исходной фосфорной кислоты. Этим соотношением можно пользоваться в количественном определении: не титровать кислоту до полной нейтрализации, а фиксировать первый или второй скачок на кривой (или цветной переход соответствующего индикатора) и в расчет количества H_3PO_4 подставлять ее эквивалент как одноосновной или двухосновной кислоты. При анализе смеси фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия, найдя отдельно V_1 и $(V_2 - V_1)$, можно рассчитать количество каждого из компонентов отдельно, аналогично тому, как находят содержание карбоната и гидрокарбоната в смеси (см. раздел 3).

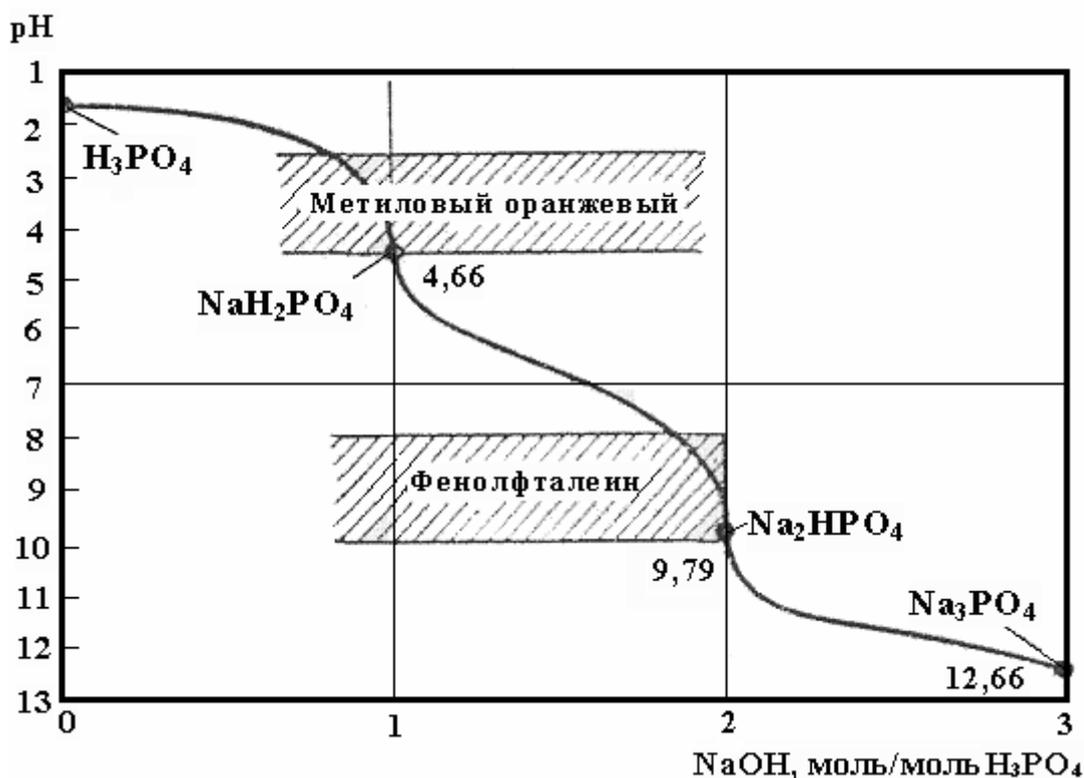


Рис. 3. Потенциометрическое титрование фосфорной кислоты гидроксидом натрия

После проведения ионного обмена не исключена возможность, что некоторое количество фосфат-ионов осталось в растворе в виде NaH_2PO_4 , не перейдя в форму H_3PO_4 ; тогда кривая титрования начнется с точки, лежащей где-то справа от теоретической точки начала нейтрализации чистой фосфорной кислоты без примесей дигидрофосфата (при $V=0$ на рис. 3). Тогда объём V_1 , а за ним и V_2 будут определены с ошибкой. Однако, если стоит задача определения *общего количества фосфатов*, то для расчета достаточно использовать объём титранта между первой и второй точками эквивалентности, соответствующий процессу нейтрализации дигидрофосфата, как содержав-

шегося в исходной пробе, так и образовавшегося при нейтрализации по первой ступени. Объём между V_1 и V_2 не зависит от того, все или не все фосфорсодержащие кислотные остатки исходной пробы пришли в состояние PO_4^{3-} . Поэтому масса фосфорной кислоты $g_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, г, соответствующая количеству содержащихся ионов PO_4^{3-} , может быть рассчитана по формуле:

$$g_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot (V_2 - V_1) \cdot M_{\text{экв H}_3\text{PO}_4}}{1000}, \quad (13)$$

где C_{NaOH} — нормальная концентрация титранта, моль экв/дм³; $M_{\text{экв H}_3\text{PO}_4}$ — молярная масса эквивалента фосфорной кислоты (как одноосновной!), г/моль экв; 1000 – коэффициент перехода от дм³ к см³.

Через фактор пересчета $F = M_{\text{P}_2\text{O}_5}/2M_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ переходят к массе фосфорного ангидрида $g_{\text{P}_2\text{O}_5}$, г:

$$g_{\text{P}_2\text{O}_5} = \frac{M_{\text{P}_2\text{O}_5}}{2M_{\text{H}_3\text{PO}_4}} \cdot \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot (V_2 - V_1) \cdot \mathcal{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{1000} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot (V_2 - V_1) \cdot M_{\text{P}_2\text{O}_5}}{1000 \cdot 2}, \quad (14)$$

а затем, рассчитывая ее отношение к массе G , г, пробы, взятой на анализ, или к объему a , см³, раствора, взятого на анализ, получают соответственно массовую долю P_2O_5 в образце, %_{масс}, или его концентрацию в воде, г/см³:

$$[\text{P}_2\text{O}_5] = \frac{g_{\text{P}_2\text{O}_5}}{G}; \quad (15)$$

$$C_{\text{P}_2\text{O}_5} = \frac{g_{\text{P}_2\text{O}_5}}{a}. \quad (16)$$

Фиксирование каждого из скачков в отдельности может быть осуществлено титрованием с цветными индикаторами (см. рис. 3). Потенциометрическое титрование обеспечивает объективность и более высокую точность определений по сравнению с визуальным вариантом. Титрование проводят с использованием *стеклянного* электрода в качестве индикаторного и *хлоридсеребрянного* в качестве электрода сравнения.

ПРАВИЛА ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

1. Прежде чем приступить к выполнению лабораторной работы, изучите методику ее проведения, получите инструктаж по технике безопасности (с последующей росписью в журнале) и разрешение преподавателя на выполнение работы.

2. Ознакомьтесь с расположением выключателей вентиляции, электрооборудования и общего рубильника, отключающего электроснабжение лаборатории. Соблюдайте правила работы с электроприборами, не оставляйте их без присмотра, после окончания работы не забывайте выключить их из сети.

3. Выполнение работы разрешается только на специально оборудованном рабочем месте. Хождение по лаборатории, не связанное с проведением эксперимента, запрещено.

4. При выполнении работы соблюдайте максимальную осторожность. Помните, что невнимательность, небрежность, поверхностное знакомство с применяемыми приборами и оборудованием могут повлечь несчастные случаи.

5. Будьте осторожны при работе с растворами кислот и щелочей, остерегайтесь попадания на кожу и одежду; в случае попадания быстро промойте пораженное место сильной струей воды.

6. Кислоту и щелочь наливать в бюретки из специально подготовленного стакана через воронку, слегка ее приподнимая. *После окончания работы бюретку из-под щелочи промыть водой обязательно.*

7. Нельзя вытирать и царапать поверхность шарика стеклянного электрода, так как его толщина составляет десятые доли миллиметра; гелевая поверхность электрода легко нарушается. По окончании измерений *электроды опустить в стаканы с растворами, в которых они должны находиться при перерывах в работе.*

8. По окончании работы доложите преподавателю о полученных результатах, рабочее место приведите в порядок и сдайте дежурному или лаборанту.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH И ЩЕЛОЧНОСТИ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ»

Средства измерений, реактивы и вспомогательное оборудование

1. Лабораторный pH-милливольтметр «МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ 103-1» или другого типа в комплекте с электродами.
2. Стакан вместимостью 100...200 см³ (ячейка для титрования).
3. Мешалка магнитная.
4. Дистиллированная вода.
5. Бюретка вместимостью 25 см³.
6. Титрованный раствор кислоты соляной молярной концентрации эквивалента (нормальности) 0,1 н. ($C(HCl) = 0,1 \text{ моль-экв/дм}^3$).

Методика выполнения работы

1. Определение pH

Внимание: электроды перед погружением в буферный, контрольный или анализируемый раствор *промыть дистиллированной водой, остатки воды с электродов удалять фильтровальной бумагой.*

Порядок подготовки к работе pH-метра «МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ 103-1»

Перед выполнением измерений pH следует провести градуировку, если это не было сделано ранее. Обычно для градуировки применяют буферные растворы, стабильно сохраняющие определенное значение величины водородного показателя. Из набора образцовых буферных растворов следует выбрать два с таким расчетом, чтобы ожидаемые зна-

чения pH находились между значениями pH стандартных растворов. Так, для контроля pH в диапазоне от 7 до 9 единиц следует выбрать фосфатный (pH=6,86 при 25 °С) и боратный (pH=9,18 при 25 °С). Градуировку стеклянного электрода достаточно проводить один раз в несколько дней. В учебной лаборатории градуировка прибора производится лаборантом до начала занятия. После проведения градуировки прибор готов к проведению измерения pH.

Измерение pH анализируемого раствора с использованием pH-метра «МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ 103-1»

1. Включить кабель питания прибора в сеть 220 В. Включить прибор. Для этого перевести переключатель сетевого питания на задней панели прибора в положение «включено». После включения на индикатор будет выведено название, наименование и вариант исполнения прибора.

pH-метр/иономер ИПЛ-103

2. После выполнения серии внутренних тестов прибор автоматически переходит в основное меню с активным пунктом «Измерение». В дополнительном прогреве прибор не нуждается.

◆ ◆ ◆ Измерение

3. Налить в ячейку анализируемый раствор (если исследуется проба природной воды, то ее предварительно промыть электроды), опустить электроды в раствор. При этом раствор должен покрывать шарик стеклянного электрода, а конец хлоридсеребряного электрода должен быть ниже шарика стеклянного электрода, но не менее чем в 4...6 мм от дна стакана. Электроды погрузить в анализируемый раствор и нажать клавишу "ВВОД". Выждать установление показаний.

□ □ - 25.4 °C
pH 6.860

Если результат измерения отображается не в единицах pH, а в величинах ЭДС (мВ), следует повторно нажать на клавишу "ВВОД" для переключения размерности отображаемой величины.

□ □ - 25.4 °C
-44.1 мВ
□ □ - 25.4 °C
pH 6.860

При последующих заходах в режим "Измерение" будет использоваться выбранная размерность.

Измерение pH повторить 2-3 раза с интервалом 2 мин. Последние два замера должны быть одинаковы. Записать результат.

4. По окончании работы нажать клавишу "ВЫХОД" и выключить прибор переключателем сетевого питания на задней панели. Выключение прибора возможно в любой момент при нахождении в любом режиме работы.

2. Определение щелочности

2.1. Пробу природной воды или анализируемого раствора в количестве 15...35 мл (объем уточнить у преподавателя или лаборанта) поместить в ячейку для потенциометрического титрования, погрузить электроды, включить магнитную мешалку. При необходимости добавить дистиллированную воду, чтобы электроды постоянно были покрыты жидкостью. Записать начальные показания прибора.

2.2. В бюретку налить 0,1 М раствор соляной кислоты. Провести титрование, добавляя в ячейку по 0,5 мл раствора титранта. После добавления каждой порции убедиться, что показания прибора установились и записать результат измерения в таблицу по нижеприведенной форме. Титрование прекращать после получения 7...10 точек, следующих за скачком при значении рН около 4,5. Титрование повторить.

Объем добавленного титранта $V_{\text{титр}}$, см ³	рН раствора	ΔpH	$V_{\text{титр}}$ для построения дифференциальной кривой, см ³	$\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta V}$
1	2	3	4	5
0,0	—	—
0,5	0,25
1,0	0,75
1,5	1,25
...
...

2.3. По полученным результатам рассчитать данные для построения дифференциальной кривой, построить кривые титрования в координатах рН — V и $\Delta\text{pH}/\Delta V$ — V . По графикам найти точки эквивалентности, отвечающие первому и второму скачкам титрования, и соответствующие объемы титранта V_1 и V_2 .

2.4. Рассчитать общую щелочность пробы Щ_0 , ммоль экв/дм³, по формуле:

$$\text{Щ}_0 = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_2 \cdot 1000}{a},$$

где a — объем воды, взятый для анализа, см³; 1000 — коэффициент перехода от моль к ммоль; C_{HCl} — молярная концентрация эквивалента титранта (т. е. нормальная концентрация кислоты), моль/дм³.

2.5. Определить компоненты, обуславливающие наличие щелочности. Рассчитать содержание компонентов по формулам (9)—(12).

Примечание: Если для достижения второй точки эквивалентности израсходовано более 15 мл титранта, пробу необходимо уменьшить; а если менее 5 мл, то следует использовать менее концентрированный раствор титранта.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФАТОВ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ»

Средства измерений, реактивы и вспомогательное оборудование

1. Лабораторный рН-милливольтметр «МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ 103-1» или другого типа в комплекте с электродами.
2. Стакан вместимостью 100–200 см³ (ячейка для титрования).
3. Мешалка магнитная.
4. Дистиллированная вода.
5. Бюретка вместимостью 25 см³.
6. Цилиндр вместимостью 100 см³.
7. Раствор кислоты соляной молярной концентрации 2 М ($C(\text{HCl}) = 2 \text{ моль/дм}^3$).
8. Колонка ионообменная, заполненная катионитом типа КУ-1 или КУ-2.
9. Колба коническая или стакан вместимостью 300–500 см³ из термостойкого стекла
10. Колба коническая или стакан вместимостью 200–500 см³ из химически стойкого стекла.
11. Бумага индикаторная универсальная.
12. Титрованный раствор натрия гидроокиси молярной концентрации эквивалента (нормальности) 0,1 н. ($C(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ моль-экв/дм}^3$).

Дополнительно при взятии на анализ аликвоты анализируемого раствора:

13. Колба мерная вместимостью 100 см³.
14. Пипетка градуированная или простая вместимостью 10 см³.

Дополнительно для определения рН и фосфатов в строительных материалах:

15. Весы лабораторные 4-го класса точности (технические).
16. Ступка фарфоровая.
17. Шкаф сушильный, обеспечивающий температуру 105 °С.
18. Печь муфельная, обеспечивающая температуру 750 °С.
19. Весы лабораторные 2-го класса точности (аналитические).
20. Часовое стекло или стаканчик для взвешивания, шпатель, воронка диаметром 80 мм.
21. Фильтры бумажные, черная лента.

Методика выполнения работы

1. Подготовка анализируемого раствора (включая измерение рН)

Примечание: Работы по данной части выполняются только в случае, если исследуется рН и наличие фосфатов в строительных материалах.

Пробу цемента массой около 6 г (предварительно взвесить на технических весах), измельчить в фарфоровой ступке до состояния пудры. Пересы-

пать в тигель и сушить в сушильном шкафу при 105 °С до достижения постоянной массы. Затем прокалывать в муфельной печи при 750 °С до постоянной массы.

Доведение до постоянной массы производится при чередовании нагрева в течение 30 мин, охлаждения (обязательно в эксикаторе) до комнатной температуры в течение 20 мин и взвешивания на аналитических весах. Постоянная масса считается достигнутой, если разница между двумя последовательными взвешиваниями не превышает 0,0002 г.

5,000 г прокаленного образца (взвесить на аналитических весах на часовом стекле) поместить в коническую колбу со шлифом и залить 100 см³ дистиллированной воды, отмеренной цилиндром. Колбу плотно закрыть пробкой, перемешать взбалтыванием в течение 10...15 мин и оставить стоять на трое суток, периодически перемешивая. После этого отфильтровать и промыть водой осадок.

Полученный после фильтрования анализируемый раствор налить в ячейку и выполнить измерение рН согласно последовательности, изложенной выше в части 1 «Определение рН» методики выполнения лабораторной работы «Определение рН и щелочности природной воды». Измерения повторить 2-3 раза с интервалом 2 мин. Последние два замера должны быть одинаковы. Записать результат. Сделать вывод о характере сырья.

2. Подготовка и проведение ионного обмена

2.1. Первичное заполнение ионообменной колонки (при необходимости). Заполняют колонку сухим катионитом (удерживается вложенным в низ колонки тампоном из стекловаты). Слой катионита сверху прикрывают тампоном из стекловаты, чтобы предотвратить всплывание зерен при вливании жидкости. Катионит заливают дистиллированной водой и выдерживают для набухания в течение двух суток. Затем воду сливают, заливают соляную кислоту концентрации 2 М и выдерживают в течение суток, после чего кислоту сливают и промывают зерна водой до нейтральной среды.

2.2. Регенерация катионита. 200 см³ раствора соляной кислоты концентрации 2 М пропустить через колонку, поддерживая скорость тока жидкости (регулировать краном на выходе из колонки) 1-2 капли в секунду и таким образом, чтобы зерна катионита оставались под слоем жидкости. Затем 260 см³ дистиллированной воды нагреть до температуры 50...60 °С и промыть ею колонку, поддерживая скорость потока 2-3 капли в секунду. Периодически проверять рН выходящей жидкости с помощью универсальной индикаторной бумаги. Промывание производить до нейтральной реакции (рН = 7). После того, как установлена нейтральная реакция выходящей жидкости, кран на выходе из колонки следует перекрыть, не сливая жидкость, находящуюся в колонке. Промывные воды вылить: для дальнейшей работы они не нужны.

Катионит всегда должен находиться под слоем жидкости. Если в ионит попали пузырьки воздуха (это препятствует контакту жидкости с поверхностью зерен и снижает пропускную способность колонки), следует полностью слить жидкость и залить ее вновь.

2.3. Проведение ионного обмена. Анализируемый раствор (полностью или взятую по указанию преподавателя *аликвотную часть*) пропустить через колонку со скоростью 1 капля в секунду. Вытекающий из колонки раствор

(это — *элюат*, т. к. процесс вымывания вещества из поглотителя называется *элюированием*) собирать в стакан (колбу). Затем для полного вымывания анализируемого вещества пропустить через колонку 100 см³ дистиллированной воды, собирая элюат в тот же сосуд.

При работе с раствором, полученным в результате обработки навески цемента (п.1 настоящей методики) раствор берется в полном объеме.

Аликвотная часть может браться только в случае, если для ионного обмена используется готовый раствор, содержащий фосфаты. Для этого пипеткой анализируемый раствор в количестве 3...10 мл (объем уточнить у преподавателя или лаборанта) поместить в мерную колбу вместимостью 100 см³, довести объем раствора дистиллированной водой до метки, закрыть колбу пробкой, перемешать и отобрать пипеткой 10 см³ полученного раствора для дальнейшей работы.

3. Проведение потенциометрического титрования

3.1. Собранный элюат поместить в ячейку для потенциометрического титрования. Если ход выполнения данной работы не предусматривал измерений рН по части 1 настоящей методики, то перед титрованием следует включить рН-метр согласно последовательности, изложенной выше в части 1 «Определение рН» методики выполнения лабораторной работы «Определение рН и щелочности природной воды».

3.2. Погрузить электроды в жидкость, включить магнитную мешалку. При необходимости добавить дистиллированную воду, чтобы электроды постоянно были покрыты жидкостью.

3.3. В бюретку налить 0,1 М раствор гидроксида натрия. Провести титрование, добавляя в ячейку по 0,5 мл раствора титранта. После добавления каждой порции дать установиться стрелке прибора и записать результат измерения в таблицу по форме, приведенной выше в методике выполнения лабораторной работы «Определение рН и щелочности природной воды». Титрование прекращать после получения 7...10 точек, следующих за вторым скачком, происходящим при значении рН около 9,6.

3.4. По полученным результатам рассчитать данные для построения дифференциальной кривой, построить кривые титрования в координатах рН — V и $\Delta\text{pH}/\Delta V$ — V . По графикам найти точки эквивалентности, отвечающие первому и второму скачкам титрования, и соответствующие объемы титранта V_1 и V_2 .

Если содержание фосфатов в исходной пробе достаточно велико и скачки титрования четко выражены, преподаватель может скорректировать задание по пп. 3.3 и 3.4 с тем, чтобы для нахождения точек эквивалентности использовать прием титрования до заданного потенциала.

3.5. По найденным значениям объема раствора NaOH, пошедшего на титрование от первого до второго скачка, рассчитать содержание фосфора в пересчете на фосфорный ангидрид P₂O₅ в исходной пробе по формулам (13)—(16).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Сущность потенциометрического метода анализа.
2. Зависимость потенциала электрода от концентрации ионов.
3. Устройство и работа стеклянного электрода.
4. Виды и работа металлических электродов в потенциометрии.
5. Электроды сравнения, применяемые в потенциометрии.
6. Прямая потенциометрия: принцип, применение, достоинства метода.
7. Способы экспериментального установления зависимости потенциала электрода от концентрации.
8. Потенциометрическое титрование: сущность и преимущества метода.
9. Способы нахождения точки эквивалентности при потенциометрическом титровании.
10. Возможность дифференцированного определения компонентов пробы при потенциометрическом титровании.

Дополнительно к работе «Определение рН и щелочности природной воды»

11. Компоненты щелочности воды при различных значениях рН и вид кривых титрования.
12. Расчет содержания щелочи, карбонатов и гидрокарбонатов в воде, расчет общей щелочности.

Дополнительно к работе «Определение фосфатов»

13. Применение метода ионного обмена при определении фосфатов.
14. Особенности титрования фосфорной кислоты щелочью.
15. Расчет содержания фосфора в пробе.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Основы** аналитической химии: практическое руководство / под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Высш. школа, 2001. — С. 294—297, 304—308, 310, 314.
2. **Основы** аналитической химии. Кн. 2. Методы химического анализа / под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Высш. школа, 2000. — С. 132—151.
3. **Васильев В. П.** Практикум по аналитической химии / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина ; под ред. В. П. Васильева. — М. : Химия, 2000. — С. 240—246.
4. **Жебентяев А. И.** Аналитическая химия. Химические методы анализа [Электронный ресурс]: Учеб. для вузов / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. — 2 изд. — М; Минск : ИНФРА-М; Нов. знание, 2011.— 542 с. (ЭБС "ИНФРА-М")

План учеб.-метод. документ. 2015 г., поз. 22

Публикуется в авторской редакции

Подписано в свет 30.12.2015.

Гарнитура Таймс. Уч.-изд. л. 0,9. Объем данных 0,3 Мбайт

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет»
400074, Волгоград, ул. Академическая, 1
<http://www.vgasu.ru>, info@vgasu.ru