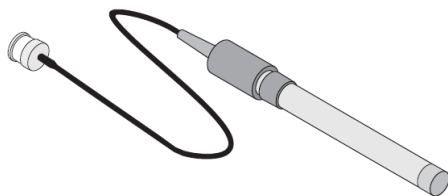


Т. Н. Кропачева

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

**Учебно-методическое пособие
для лабораторных работ**



Министерство образования и науки
ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет»
Кафедра фундаментальной и прикладной химии

Т. Н. Кропачева

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
Учебно-методическое пособие
для лабораторных работ



Ижевск
2016

УДК 544.6 (075.8)

ББК 24.461.1я73

К835

Рекомендовано к изданию Учебно-методическим советом УдГУ

Рецензент: Л.В. Трубачева, к.х.н.

К835 Кропачева Т.Н.

Электрохимические методы анализа: учеб.-метод. пособие. – Ижевск: Издательский центр «Удмуртский университет», 2016. –41 с.

Пособие предназначено для проведения лабораторных занятий по электрохимическим методам анализа при изучении различных курсов в рамках специализации/профиля «Аналитическая химия» по направлениям подготовки «Химия», «Фундаментальная и прикладная химия» (квалификации: бакалавр, специалист, магистр). Пособие содержит подробное описание лабораторных работ, иллюстрирующих широкие возможности электрохимических методов для анализа разнообразных объектов.

УДК 66.0

ББК 35

© Т.Н. Кропачева, 2016

© ФГБОУ ВПО «Удмуртский
государственный университет»», 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА	
Лабораторная работа № 1 «Определение содержания ионов калия в почве»	5
Лабораторная работа № 2 «Определение содержания нитрат-ионов в пищевых продуктах (воде, почве)»	9
Лабораторная работа № 3 «Определение содержания фторид-ионов в воде».....	14
Лабораторная работа № 4 «Определение содержания хлорид-ионов в воде (почве)»	17
Лабораторная работа № 5 «Определение содержания тяжелых металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) в их солях».....	22
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА	
Лабораторная работа № 6 «Определение содержания тяжелых металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) в воде (почве)».....	24
Лабораторная работа № 7 «Определение содержания витамина С в соке»	30
Лабораторная работа № 8 «Определение содержания Zn^{2+} в его солях».....	34
КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА	
Лабораторная работа № 9 «Определение содержания Ni^{2+} в его солях»	36
Лабораторная работа № 10 «Определение содержания лимонной кислоты в цитрусовых»	38
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	40

ВВЕДЕНИЕ

Изучение электрохимических методов анализа, включающих потенциометрию, вольтамперометрию, кулонометрию и кондуктометрию, играет важную роль при подготовке специалистов в области аналитической химии. Электроаналитические методы, благодаря высокой чувствительности, селективности, экспрессности, относительно простой и доступной аппаратуре, имеют необычайно широкие и разнообразные области применения: от анализа металлов и минералов до определения следовых концентраций неорганических и органических загрязнителей в объектах окружающей среды. Успешное освоение теории и практики электрохимических методов невозможно без выполнения лабораторных работ, некоторые из которых приведены в настоящем пособии. Каждая представленная лабораторная работа включает базовую часть, демонстрирующую общие приемы работы с использованием данного метода, а также прикладную часть, связанную с анализом реального объекта (вода, почва, продукты питания, реактивы). Перед описанием хода работы приводится краткое введение научно-познавательного характера. Проведение самостоятельного лабораторного эксперимента позволяет студентам глубже разбираться в результатах исследований с использованием электрохимических методов анализа, представленных в различных учебниках, монографиях, публикациях в периодической печати, нормативных документах на методики измерений. В ходе выполнения лабораторных работ студенты закрепляют навыки основных химико-аналитических операций (взвешивание, титрование и пр.) и овладевают приемами работы с современными электроаналитическими приборами (рН-метры, иономеры, полярографы, электрохимические анализаторы, кондуктометры), используемыми во многих химических лабораториях.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Лабораторная работа № 1

«Определение содержания ионов калия в почве»

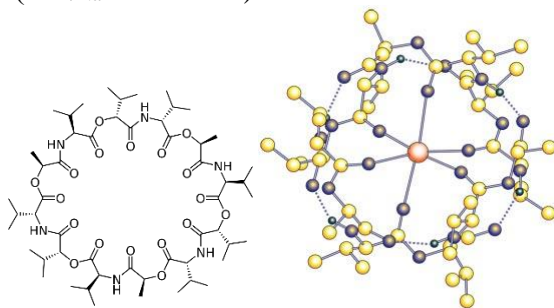
Калий в почвах. Значительная часть калия в почвах находится в составе первичных (полевые шпаты, слюды) и вторичных глинистых (сметиты, иллиты и др.) минералов. Содержащийся в почвенных минералах калий практически недоступен растениям (*необменный* (фиксированный) калий), однако, после их разрушения, освободившийся калий может использоваться растениями. Наиболее подвижная форма калия в почве— это *водорастворимый калий* (1-20 мг/кг почвы), который представлен легкорастворимыми солями калия (с минеральными и органическими кислотами), находящимися в почвенном растворе. Менее подвижная форма— *обменный калий* (вытесняется в почвенный раствор другими катионами или ионами водорода) входит в состав почвенного поглощающего комплекса.

Таблица 1. Содержание калия в почвах

Почва	Валовое содержание калия, %	Обменный калий, мг/100 г почвы	Необменный калий, мг/100 г почвы
Дерново-подзолистые песчаные	1,2	4–9	35–50
Глинистые	2,3	20–25	130–180
Черноземы типичные	2,2	25-35	5350-450
Черноземы южные	2,0	40–50	350–450
Темно-серые лесные	2,0	8–15	180-250
Сероземы	2,3	50-60	300–550

Характеристика калий-селективного электрода. Мембрана K^+ -селективного электрода представляет собой поливинилхлоридную пленку, пропитанную электроактивным

веществом – валиномицином. *Валиномицин*- это депсипептид, состоящий из чередующихся остатков α -аминокислот (три молекулы L-валина, три молекулы D-валина) и α -оксикислот (три молекулы молочной кислоты, три молекулы D- α -оксиизовалериановой кислоты), соединенных амидными и сложноэфирными связями в циклическую структуру. Наружная гидрофобная часть валиномицина контактирует с неполярной мембраной, а размер внутренней полярной полости (0,27–0,33 нм) хорошо соответствует размеру негидратированного иона K^+ , где он удерживается за счет ион-дипольных взаимодействий с атомами кислорода. Катионы меньшего радиуса (Li^+ , Na^+) плохо удерживаются в полости валиномицина, что обуславливает высокую селективность K^+ -электрода ($K_{K/Na} \approx 10^{-4} - 10^{-5}$).



Структурная формула валиномицина
и его комплекса с ионами K^+

Валиномициновый электрод может быть использован для определения концентрации ионов калия K^+ в водных растворах, в водных почвенных вытяжках, при проведении медико-биологических исследований.

Ход работы

Реактивы и оборудование:

–хлорид калия KCl (крист.),
–колбы мерные (50 мл), пипетки (1 мл, 5 мл, 50 мл), стаканы (100 мл), химическая воронка, коническая колба, мерный цилиндр, фарфоровая ступка с пестиком,

- аналитические весы,
- иономер (любого типа),
- K^+ -ИСЭ,
- хлорсеребряный электрод сравнения (с электролитическим мостиком, заполненным NaCl с концентрацией 1 моль/л),
- магнитная мешалка.

Исследование электродной функции K^+ -ИСЭ

- Ознакомиться с устройством и правилами работы на иономере.
- Подготовить к работе K^+ -ИСЭ согласно инструкции в паспорте электрода.
- Приготовить 50 мл раствора KCl с концентрацией 0,1 моль/л путем растворения соответствующей навески KCl в дистиллированной воде (раствор 1).
- Для калибровки электрода приготовить серию растворов с различной концентрацией иона K^+ . Для этого в колбу на 50 мл внести 5 мл раствора 1, довести до метки водой (раствор 2). Далее 5 мл раствора 2 перенести в колбу на 50 мл, довести до метки водой (раствор 3) и т.д.
- Перелить раствор 1 в химический стаканчик, погрузить электроды и измерить потенциал K^+ -ИСЭ при непрерывном перемешивании раствора. Показания прибора считывать не ранее чем через 1 мин (в разбавленных растворах через 5 мин). Тщательно промыть электроды дистиллированной водой, погрузить в раствор 2, измерить потенциал, и т. д. Полученные значения занести в таблицу.

№ раствора	$C(K^+)$, моль/л	$\lg C(K^+)$	E, мВ
1			
3			
4			
5			
6			

- Построить градуировочную кривую в координатах E – $\lg C$. Используя программу Excel (или аналогичные), определить параметры уравнения градуировочной прямой.

–Сопоставить диапазон линейности и крутизну электродной функции (S , мВ/рК⁺) с паспортными значениями для используемого ИСЭ. Сделать выводы.

Определение содержания калия в водной почвенной вытяжке

Используемый алгоритм определения основан на положениях ГОСТ 27753.1-88 «Грунты тепличные. Метод приготовления водной вытяжки» и ГОСТ 27753.6-88 «Почвы. Методы определения водорастворимого калия». Для проведения анализа можно использовать почву или продажный грунт для выращивания рассады с указанным содержанием калия.

–Пробу для анализа довести до воздушно-сухого состояния путем подсушивания в сушильном шкафу при температуре 40°C. Проба считается доведенной, когда составляющие ее частицы не слипаются, не прилипают к твердым предметам, крошатся и пылят при раздавливании.

–Высушенную пробу растереть в фарфоровой ступке (камни, корни и прочие посторонние включения предварительно отбросить).

–Отобрать в коническую колбу навеску почвы (грунта) массой около 15 г, прилить мерным цилиндром 150 мл дистиллированной воды и перемешивать в течение 15 мин.

–Отфильтровать почву через бумажный фильтр. Первую порцию фильтрата объемом до 10 мл отбросить.

–Определить концентрацию ионов калия в водной вытяжке с использованием построенной ранее градуировочной кривой.

–В случае объектов сложного состава более надежным, чем метод градуировочного графика, является метод стандартных добавок (однократной или многократной). В потенциометрии метод добавок основан на измерении потенциала в анализируемом растворе до (E_x) и после введения известного объема стандартного раствора ($E_{x+доб}$).

–Отобрать пипеткой в стакан водную вытяжку объемом 50 мл, погрузить электроды и измерить потенциал.

- Добавлять пипеткой последовательно по 0,1 мл раствора KCl с концентрацией 0,1 моль/л и измерять потенциал ИСЭ. Занести полученные значения в таблицу.

V _{ст. доб} , мл	C _{ст} , моль/л	E, мВ	C _х , моль/л
0			
0,1			
0,2			
....			

–Рассчитать концентрацию K⁺ в водной вытяжке (C_х) по формуле: $C_x = C_{ст} / (10^{\Delta E/S} - 1)$, где $\Delta E = E_{x+доб} - E_x$; S–крутизна электродной функции; C_{ст} –концентрация раствора добавки. Найти среднее значение C_х.

–Рассчитать содержание водорастворимого калия (K) в мг/100 г почвы. Для грунта рассчитать содержание калия (в пересчете на K₂O) в мг/кг грунта и сопоставить полученное значения с указанным производителем на упаковке грунта.

–Сделать выводы по проделанной работе.

Лабораторная работа № 2

«Определение содержания нитрат-ионов в пищевых продуктах (воде, почве)»

Нитраты в воде, продуктах питания, почве. Из числа неорганических анионов, загрязняющих природные воды, большое внимание уделяют нитратам, естественным образом возникающим в азотном цикле в виде стабильной окисленной формы азота. Источниками нитратов в подземных и поверхностных водах являются азотные удобрения, городские стоки, недостаточно обработанные и необработанные промышленные сточные воды, утечки из канализации, фильтраты полигонов хранения твердых бытовых отходов и неорганизованные свалки, экскременты животных, а также оксиды азота в составе отходящих или отработанных газов. Предельно допустимая концентрация (ПДК) нитратов для питьевой воды составляет 45 мг/л. Нитраты накапливаются не только в воде, но и в растениях – как в продовольственных, так

и в кормовых. Нитрат-ионы представляют опасность для здоровья человека и животных (нитратная метгемоглобинемия), а легко образующиеся из них нитриты еще более высокотоксичные (ПДК для питьевой воды 3 мг/л), а нитрозамины (RR'NNO) вообще обладают канцерогенным эффектом. Увеличению содержания нитратов в растениях способствуют подкормки нитратными удобрениями и навозом, теплые и влажные условия выращивания растений, нарушения режимов освещения вегетирующих культур, а также повреждение и неправильное хранение готовой продукции.

Таблица 2. ПДК нитратов в продуктах питания

Продукт	ПДК, мг/кг	Продукт	ПДК, мг/кг	Продукт	ПДК, мг/кг
Абрикос	60	Капуста -ранняя -поздняя	900 500	Петрушка	2000
Арбуз	60	Картофель	250	Редис	1500
Банан	200	Клубника	100		
Баклажан	300	Лук -репчатый -зеленый	80 600	Редька	1000
Виноград	60	Морковь -ранняя -поздняя	400 200	Салат	2000
Груша	60	Огурец -грунтовой -тепличный	150 400	Свекла	1400
Зелень	2000	Перец сладкий	200	Укроп	2000
Дыня	90	Персик	60	Хурма	60
Кабачки	400	Помидор -грунтовой -тепличный	150 300	Яблоко	60

Нитраты накапливаются в почве в результате процессов аммонификации и нитрификации, которые осуществляют различные группы микроорганизмов. Разложение азотистых органических соединений (93–95 % почвенного азота) в различных типах почв проходит по единой схеме: белки →

гуминовые вещества → аминокислоты → амиды → аммиак → нитриты → нитраты. Нитраты – подвижные соединения, и они могут вымываться из почвы или подвергаться биологической денитрификации (образованию газообразных форм). Избыточное внесение различных азотных удобрений приводит к повышенному содержанию нитратов в почве с дальнейшим их накоплением в растениях. В связи с этим необходимо систематически контролировать содержание азота в почве, которое сильно варьирует и зависит от типа почвы, гранулометрического состава, запасов органики, режима увлажнения и степени окультуренности и поддерживать его на должном уровне. ПДК нитратов в почве составляет 130 мг/кг почвы.

Характеристика нитрат-селективного электрода. Для ионометрического определения нитрат-иона используются жидкостные или пленочные электроды, содержащие гидрофобные катионы, способные образовывать с NO_3^- -ионами устойчивые ионные ассоциаты. В качестве таких ионообменников используются фенантролиновые комплексы ($\text{Ni}(\text{phen})_3^{2+}$, $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$), различные соли тетраалкиламмония R_4N^+ (тетраоктиламмоний, тетрадециламмоний, тридодecilгексадециламмоний), катионы кристаллического фиолетового и др. Нитратные электроды чувствительны также к нитрит-иону ($K_{\text{NO}_3/\text{NO}_2} \approx 6 \cdot 10^{-2}$), мешающее влияние которого можно устранить при помощи сульфаминовой кислоты. Определению нитратов мешает присутствие больших количеств хлоридов ($K_{\text{NO}_3/\text{Cl}} \approx 6 \cdot 10^{-3}$, удалить которые можно, пропуская анализируемый раствор через ионообменную смолу. Нитратные электроды находят широкое применение для контроля содержания нитрат-ионов в минеральных и питьевых водах, почвах, продуктах питания.

Ход работы

Реактивы и оборудование:

- нитрат калия KNO_3 (крист.),
- 1% раствор $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (фоновый электролит),

- колбы мерные (50 мл), пипетка (5 мл), стаканы (100 мл), химическая воронка, мерный цилиндр,
- аналитические весы,
- иономер (любого типа, включая нитратомер),
- NO_3^- - ИСЭ,
- хлорсеребряный электрод сравнения,
- магнитная мешалка.

Исследование электродной функции NO_3^- -ИСЭ

- Ознакомиться с устройством и правилами работы на иономере.
- Подготовить к работе NO_3^- -ИСЭ согласно инструкции в паспорте электрода.
- Приготовить 50 мл раствора KNO_3 с концентрацией 0,1 моль/л путем растворения навески препарата соли в фоновом электролите (раствор 1).
- Для калибровки электрода приготовить серию растворов с различной концентрацией нитрат-иона. Для этого в колбу на 50 мл внести 5 мл раствора 1, довести до метки фоновым раствором (раствор 2). Далее 5 мл раствора 2 перенести в колбу на 50 мл, довести до метки фоновым раствором (раствор 3) и т.д.
- Перелить раствор 1 в химический стаканчик, погрузить электроды и измерить потенциал ИСЭ при непрерывном перемешивании раствора. Показания прибора считывают не ранее чем через 1 мин(в разбавленных растворах до 5 мин).Тщательно промыть электроды дистиллированной водой, погрузить в раствор 2, измерить потенциал, и т. д. Полученные значения занести в таблицу.

№ раствора	$\text{C}(\text{NO}_3^-)$, моль/л	$\lg \text{C}(\text{NO}_3^-)$	E, мВ
1			
2			
3			
4			
5			
6			

–Построить градуировочную кривую в координатах $E - \lg C$. Используя программу Excel (или аналогичные), определить параметры уравнения градуировочной прямой.

–Сопоставить диапазон линейности и крутизну электродной функции (S , мВ/рNO₃⁻) с паспортными значениями для используемого ИСЭ. Сделать выводы.

Определение содержания нитратов в овощах (фруктах)

Используемый алгоритм определения основан на положениях ГОСТ 29270-95 «Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения нитратов». Метод основан на извлечении нитратов раствором алюмокалиевых квасцов с последующим измерением концентрации нитратов с помощью ионоселективного электрода. Метод применяется для продуктов, в которых содержание хлоридов не превышает содержание нитратов более чем в 50 раз.

–Измельчить с помощью стального ножа около 10 г анализируемого продукта (свежие овощи или фрукты).

–Поместить в коническую колбу, прилить 50 мл 1% раствора алюмокалиевых квасцов, закрыть пробкой и встряхивать в течение 5 минут.

–Поместить полученный экстракт в химический стаканчик, погрузить электроды и измерить потенциал ИСЭ.

–Определить концентрацию нитрат-ионов в исследуемом растворе с помощью градуировочной кривой.

–Рассчитать содержание нитратов в исследуемом образце (в мг/кг продукта) и сравнить с ПДК (табл. 2).

–Сделать выводы по проделанной работе.

Определение содержания нитратов в воде

Используемый алгоритм определения основан на положениях ГОСТ 23268.9–78 «Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые». Для прямого потенциометрического определения содержания нитрат-ионов в водах, содержащих менее 500 мг/л хлорид-ионов использовать градуировочный график, построенный на основе стандартных растворов KNO₃ на фоне 5% алюмокалиевых квасцов (построение графика см. выше). Влияние хлорид-

ионов при содержании от 500 до 2000 мг/л устраняют введением в стандартные растворы при построении градуировочного графика NaCl в количестве, равном его массовой концентрации в воде (определяется предварительно).

Определение содержания нитратов в почвах

Используемый алгоритм определения основан на положениях ГОСТ 26951–86 «Почвы. Определение нитрат-ионов ионометрическим методом». Для проведения анализа можно использовать не только почву, но и продажный грунт для выращивания рассады с указанным содержанием нитратов. Для прямого потенциометрического определения содержания нитрат-ионов используют градуировочный график, построенный на основе стандартных растворов KNO₃ на фоне 1% алюмокалиевых квасцов (построение графика см. выше).

–Отобрать в коническую колбу навеску грунта (почвы) массой около 20 г, прилить мерным цилиндром 50 мл экстрагирующего раствора (1% алюмокалиевые квасцы), перемешивать в течение 3 мин.

–Отфильтровать почву через бумажный фильтр. Первую порцию фильтрата объемом до 10 мл отбросить.

–Отобрать в химический стаканчик почвенную вытяжку погрузить электроды и измерить потенциал. (Допускается также измерение потенциала непосредственно в суспензии).

–Рассчитать содержание нитратов (NO₃⁻) и азота (N) в анализируемой почве (в мг/кг почвы и в % (по массе)). Сопоставить полученные значения с ПДК для почвы или указанным значением на упаковке грунта.

–Сделать выводы по проделанной работе.

Лабораторная работа № 3

«Определение содержания фторид-ионов в воде»

Фториды в воде. Для снижения заболеваемости кариесом в питьевую воду обычно добавляют фторсодержащее вещество (NaF, H₂SiF₆, Na₂SiF₆). Когда естественное содержание фтора в воде слишком велико, его приходится понижать для допустимого предела. Всемирная организация здравоохранения

установила *норму* содержания фтора в питьевой воде в пределах 0,5 – 1,0 мг/л, в зависимости от климата (ПДК =1,5 мг/л). В реках и озерах фтора, как правило, мало (<чем 0,5 мг/л), а вода подземных источников, особенно в вулканических и горных районах может содержать до 50 мг/л фтора.

Характеристика фторид-селективного электрода. Для потенциометрического определения фторид-ионов используется ИСЭ с мембраной из монокристаллического фторида лантана LaF_3 , который имеет гексагональную решетку, состоящую из чередующихся слоев LaF_2^+ и F^- . Перенос заряда в кристаллической решетке происходит по механизму Френкеля: $\text{LaF}_3 + \text{Вакансия} = \text{LaF}_2^+ + \text{F}^-$. Благодаря высокой подвижности F^- -ионов, кристаллы LaF_3 обладают свойствами твердого электролита, электропроводность которого дополнительно увеличена легирующей добавкой EuF_3 . Применяя F^- -ИСЭ, необходимо помнить о нескольких обстоятельствах: 1) его использование недопустимо в кислых растворах ($\text{pH} < 5$), поскольку концентрация свободных F^- -ионов снижается ($\text{H}^+ + \text{F}^- = \text{HF}$; $\text{HF} + \text{F}^- = \text{HF}_2^-$): 2) при высоких pH на поверхности электрода образуется слой $\text{La}(\text{OH})_3$: $\text{LaF}_3 + 3\text{OH}^- = \text{La}(\text{OH})_3 + 3\text{F}^-$ ($K_{\text{F/OH}} \approx 0,1$); 3) определению фторидов мешают катионы, дающие фторидные комплексы (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} , Li^+ , Th^{4+}). Фторид-ИСЭ можно применять для анализа воды, воздуха, биологических материалов, фармацевтических веществ, пищевых веществ.

Ход работы

Реактивы и оборудование:

- NaF (крист.), NaCl (крист.), CH_3COONa (крист.)
- лимоннокислый натрий (крист.),
- уксусная кислота (конц),
- колбы мерные (500 мл, 50 мл), пипетка (5, 20 мл), стаканы (100 мл), химическая воронка,
- аналитические весы, теххимические весы,
- иономер (любого типа),
- F^- -ИСЭ,
- хлорсеребряный электрод сравнения

-магнитная мешалка

Исследование электродной функции фторид-ИСЭ

–Ознакомиться с устройством и правилами работы на иономере.

–Подготовить к работе F⁻-ИСЭ согласно инструкции в паспорте электрода.

–Приготовить 500 мл ацетатно-цитратного буфера (0,25 моль/л CH₃COOH + 0,75 моль/л CH₃COONa + 1 моль/л NaCl + 10⁻³ моль/л Na₃Cit) с pH=5 (фоновый электролит). Для этого в мерную колбу на 500 мл поместить 52 г CH₃COONa, 29,2 г NaCl, 3 г цитрата натрия и 8 мл CH₃COOH. Прилить 200-300 мл дистиллированной воды, растворить соли и довести объем раствора до метки.

–Приготовить 50 мл раствор NaF с концентрацией 0,1 моль/л путем растворения навески соли в дистиллированной воде (раствор 1).

–Для калибровки электрода приготовить серию растворов с различной концентрацией фторид-иона. Для этого в колбу на 50 мл внести 5 мл раствора 1, довести до метки водой (раствор 2). Далее 5 мл раствора 2 перенести в колбу на 50 мл, довести до метки водой (раствор 3) и т.д.

–В химический стаканчик налить 20 мл раствора 1, добавить 10 мл фонового раствора, погрузить электроды и измерить потенциал ИСЭ при непрерывном перемешивании раствора. Показания прибора считывают не ранее, чем через 1 мин (в разбавленных растворах до 5 мин). Тщательно промыть электроды дистиллированной водой

–В химический стаканчик налить 20 мл раствора 2, добавить 10 мл фонового раствора, погрузить электроды измерить потенциал, и т. д. Полученные значения занести в таблицу

№ раствора	C(F ⁻), моль/л	lgC(F ⁻)	E, мВ
1			
2			
3			
4			
5			
6			

–Построить градуировочную кривую в координатах E – lgC.

Используя программу Excel (или аналогичные), определить параметры уравнения градуировочной прямой.

–Сопоставить диапазон линейности и крутизну электродной функции (S , мВ/рF[–]) с паспортными значениями для используемого ИСЭ. Сделать выводы.

Определение содержания фторидов в воде

Используемый алгоритм определения основан на положениях ГОСТ 4386-89 «Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации фторидов».

–Поместить в химический стаканчик 20 мл анализируемой воды, прилить 10 мл фонового раствора и измерить потенциал ИСЭ.

–Определить содержание F[–] ионов с помощью градуировочной кривой. Выразить содержание в мг/л, сравнить с рекомендованными ВОЗ нормами в питьевой воде.

–Сделать выводы по проделанной работе.

Лабораторная работа № 4

«Определение содержания хлоридов в воде (почве)»

Хлориды в воде и почве. Хлориды являются составной частью большинства природных вод. Основным местонахождением хлоридов является Мировой океан (средняя концентрация хлорид-иона составляет 19 г/л). Во внутренних водоёмах содержание хлоридов колеблется в пределах 5–80 мг/л. Повышенное содержание хлоридов объясняется загрязнением водоемов бытовыми или сточными водами некоторых производств. ПДК хлоридов в питьевой воде составляет 350 мг/л, в противном случае вода будет неприятной по вкусу – чрезмерно соленой. По химизму засоление почв бывает сульфатное, хлоридно-сульфатное, сульфатно-хлоридное и хлоридное. Почвы, содержащие легкорастворимые соли в количествах, превышающих порог токсичности (т.е. предельное количество солей в почве, выше которого начинается угнетение роста и развития растений), называют засоленными. Так, содержание хлоридов в солончаках составляет от 0,02 до 0,2 (и более) % по массе.

Таблица 3. Содержание хлоридов в почвах

Степень засоления, % солей по массе	Тип засоления		
	Хлоридный	Сульфатно-хлоридный	Хлоридно-содовый
Незасоленные	<0,05	<0,10	<0,10
Слабозасоленные	0,05–0,15	0,10–0,20	0,10–0,20
Среднезасоленные	0,15–,30	0,20–0,40	0,20–0,30
Сильнозасоленные	0,30–0,70	0,40–0,80	0,30–0,50

Хлориды – наиболее типичные загрязнители почв при естественном засолении, а также при применении антигололедных реагентов.

Характеристика хлорид-селективного электрода.
Кристаллическая мембрана на основе сульфида серебра Ag_2S является основой твердых высокочувствительных электродов с высокой избирательностью по отношению к ионам Ag^+ и S^{2-} . Ag_2S относится к полупроводникам нестехиометрического состава, проводимость которого осуществляется ионами Ag^+ по дырочному механизму Френкеля. Для определения концентрации галогенид-ионов (Cl^- , Br^- , I^-) лучше всего использовать электроды на основе смеси Ag_2S с галогенидами серебра AgX ($\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- , I^-). Их функционирование основано на следующих равновесных процессах: $\text{Ag}_2\text{S} = 2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$ и $\text{AgX} = \text{Ag}^+ + \text{X}^-$. На потенциал рассматриваемых электродов влияют Hg^{2+} и CN^- , что обусловлено реакциями: $\text{Hg}^{2+} + \text{Ag}_2\text{S} = \text{HgS} + 2\text{Ag}^+$ и $4\text{CN}^- + \text{Ag}_2\text{S} = \text{S}^{2-} + 2\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Потенциометрическое определение с галогенсеребряным электродом осложняется присутствием в исследуемом растворе сульфидов, тиосульфатов, цианидов или восстановителей. Ag_2S - AgCl -электрод используют для определения содержания Cl^- -ионов в воде, молоке, соках, лекарственных препаратах и пр.

Ход работы

Реактивы и оборудование:

- стандартные растворы AgNO_3 и KCl с концентрацией 0,1 моль/л,
- анализируемый раствор KCl с концентрацией ~0,1 моль/л,

- колбы мерные (50 мл), пипетка (5 мл), стаканы (100 мл), бюретка, химическая воронка,
- аналитические весы,
- иономер (любого типа),
- Ag^+ -ИСЭ,
- Cl^- -ИСЭ,
- хлорсеребряный электрод сравнения (с электролитическим мостиком, заполненным 0,1 моль/л KNO_3)
- магнитная мешалка.

Исследование электродной функции Ag^+ -ИСЭ

- Ознакомиться с устройством и правилами работы на иономере.
- Подготовить к работе Ag^+ -ИСЭ согласно инструкции в паспорте электрода.
- Для калибровки электрода приготовить серию растворов с различной концентрацией Ag^+ -иона. Для этого в колбу на 50 мл внести 5 мл раствора 1 с концентрацией 0,1 моль/л, довести до метки водой (раствор 2). Далее 5 мл раствора 2 перенести в колбу на 50 мл, довести до метки водой (раствор 3) и т.д.
- В химический стаканчик налить раствор 1, погрузить электроды и измерить потенциал ИСЭ при непрерывном перемешивании раствора. Показания прибора считывают не ранее, чем через 1 мин (в разбавленных растворах до 5 мин). Тщательно промыть электроды дистиллированной водой
- В химический стаканчик налить раствор 2, погрузить электроды измерить потенциал, и т. д. Полученные значения занести в таблицу

№ раствора	$\text{C}(\text{Ag}^+)$, моль/л	$\lg \text{C}(\text{Ag}^+)$	E, мВ
1			
2			
3			
4			
5			
6			

- Построить градуировочную кривую в координатах E – $\lg \text{C}$. Используя программу Excel (или аналогичные), определить

параметры уравнения градуировочной прямой.

–Сопоставить диапазон линейности и крутизну электродной функции (S , мВ/ pAg^+) с паспортными значениями для используемого ИСЭ. Сделать выводы.

Титрование модельного раствора хлорида

–Заполнить бюретку стандартным раствором AgNO_3 с концентрацией 0,1 моль/л.

–В колбу на 50 мл отобрать 5 мл анализируемого раствора KCl , довести объем до 50 мл водой. Перелить этот раствор в химический стаканчик, погрузить электроды и измерить потенциал ИСЭ.

–Провести потенциометрическое титрование этого раствора раствором AgNO_3 с шагом 0,2 мл при непрерывном перемешивании, данные занести в таблицу.

Объем AgNO_3 , мл	E , мВ
0	
0,2	

–Построить интегральную и дифференциальную кривые титрования, написать уравнение реакции, найти концентрацию хлорид-ионов в анализируемом растворе (в моль/л).

Определение содержания хлоридов в воде

–Отобрать в химический стаканчик 50 мл исследуемой воды, (водопроводная, минеральная и пр.) содержащей хлориды, добавить 1 мл разбавленной (1:150) HNO_3 .

–Провести титрование стандартным раствором AgNO_3 , рассчитать концентрацию хлоридов в воде (в ммоль/л и мг/ л). Сопоставить полученное значение с ПДК для питьевой воды.

–Сделать выводы по проделанной работе.

Исследование электродной функции Cl^- -ИСЭ

–Подготовить к работе Cl^- -ИСЭ согласно инструкции в паспорте электрода.

–Для калибровки электрода приготовить серию растворов с различной концентрацией хлорид-иона. Для этого в колбу на 50

мл внести 5 мл раствора KCl с концентрацией 0,1 моль/л (раствор 1), довести до метки водой (раствор 2). Далее 5 мл раствора 2 перенести в колбу на 50 мл, довести до метки водой (раствор 3) и т.д.

–В химический стаканчик налить раствор 1, погрузить электроды и измерить потенциал ИСЭ при непрерывном перемешивании раствора. Показания прибора считывают не ранее, чем через 1 мин (в разбавленных растворах до 5 мин). Тщательно промыть электроды дистиллированной водой

–В химический стаканчик налить раствор 2, погрузить электроды измерить потенциал, и т. д. Полученные значения занести в таблицу

№ раствора	C(Cl ⁻), моль/л	lgC(Cl ⁻)	E, мВ
1			
2			
3			
4			
5			
6			

–Построить градуировочную кривую в координатах E – lgC. Используя программу Excel (или аналогичные), определить параметры уравнения градуировочной прямой.

–Сопоставить диапазон линейности и крутизну электродной функции (S, мВ/ pCl⁻) с паспортными значениями для используемого ИСЭ. Сделать выводы.

Определение содержания хлоридов в водной почвенной вытяжке

Используемый алгоритм определения основан на положениях ГОСТ 26425-85 «Почвы. Методы определения иона хлорида в водной вытяжке».

–Пробу почвы массой 30 г поместить в коническую колбу и прилить цилиндром 150 мл дистиллированной воды. Почву с водой перемешать в течение 3 мин и оставить на 5 мин для отстаивания. В воронку поместить двойной складчатый фильтр. Струю суспензии направлять на боковую стенку

воронки, чтобы не порвать фильтр. Первую порцию фильтрата объемом до 10 мл отбросить и только затем начинать собирать фильтрат в чистый сухой приемник. Мутные фильтраты перефильтровать.

–Поместить в химический стаканчик исследуемую водную вытяжку и измерить потенциал СІ-ИСЭ. Определить концентрацию СІ⁻ -ионов в вытяжке с помощью градуировочной кривой.

–Рассчитать содержание хлоридов в почве в ммоль/100г почвы, в мг/100 г почвы, в % (по массе).

–Сделать выводы по проделанной работе.

Лабораторная работа № 5 **«Определение содержания тяжелых металлов** **(Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺) в их солях»**

Характеристика электродов. Для потенциометрического определения катионов Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ широко используются твердые электроды с поликристаллической мембраной на основе сульфида серебра и сульфида соответствующего металла. Их функционирование основано на следующих равновесных процессах: $MS = M^{2+} + S^{2-}$ и $Ag_2S = 2Ag^+ + S^{2-}$. Нижний концентрационный предел чувствительности электрода определяется растворимостью соответствующего сульфида. Максимальное содержание мешающих ионов (S²⁻, Ag⁺, Hg²⁺) должно быть ниже, чем 10⁻⁷ моль/л. Исследуемый раствор также не должен содержать больших количеств ионов Fe³⁺, Cl⁻, Br⁻. Интервал рН, в пределах которого могут функционировать эти электроды, лежит в области 2–8.

Ход работы

Реактивы и оборудование:

–стандартный раствор ЭДТА с концентрацией 0,05 моль/л,

–анализируемый раствор соли металла (Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺) с концентрацией ~0,05 моль/л,

Растворы солей металлов с концентрацией 0,05 моль/л приготовить растворением навесок препаратов Cu(NO₃)₂·3H₂O, Pb(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂·4H₂O марки х.ч. в дистиллированной воде. Для этого в мерную колбу

вместимостью 250 мл количественно перенести навеску соли соответствующего металла; добавить несколько капель HNO_3 (конц.), растворить навеску и довести объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой.

Стандартизация растворов Cu(II) , Pb(II) , Cd(II) (по ГОСТ 10398-76. «Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества»).

Раствор Cu(II) : Анализируемый раствор поместить в коническую колбу, разбавить водой до 100 мл, прибавить 10 мл аммиачного буферного раствора, мурексид (на кончике шпателя) и титровать раствором ЭДТА (концентрация 0,005 моль/л до перехода желтой окраски раствора в фиолетовую).

Раствор Pb(II) : Анализируемый раствор поместить в коническую колбу, разбавить водой до 100 мл, прибавить 10 мл ацетатного буферного раствора, 1 мл ксиленолового оранжевого и титровать раствором ЭДТА до перехода фиолетово-красной окраски раствора в желтую.

Раствор Cd(II) : Анализируемый раствор поместить в коническую колбу, разбавить водой до 100 мл, прибавить 5 мл аммиачного буферного раствора, немного индикаторной смеси эриохрома черного Т и титровать раствором ЭДТА до перехода красно-фиолетовой окраски раствора в синюю.

- водорастворимые соли Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} (крист.),
- ацетатный буфер (1 моль/л CH_3COOH и 1 моль/л CH_3COONa)
- колбы мерные (50 мл), пипетка (5 мл), стаканы (100 мл), бюретка, химическая воронка,
- аналитические весы,
- иономер (любого типа)
- Cd^{2+} -ИСЭ; Cu^{2+} -ИСЭ; Pb^{2+} -ИСЭ,
- хлорсеребряный электрод сравнения,
- магнитная мешалка.

Титрование модельного раствора соли металла

- Ознакомиться с устройством и правилами работы на иономере.
- Подготовить к работе ИСЭ согласно инструкции в паспорте электрода.
- Заполнить бюретку стандартным раствором ЭДТА с концентрацией 0,05 моль/л.
- В колбу на 50 мл отобрать 5 мл раствора анализируемого раствора соли металла, добавить 10 мл ацетатного буфера и довести объем до 50 мл водой. Перелить весь этот раствор в стакан, погрузить электроды и измерить потенциал ИСЭ.

–Провести потенциметрическое титрование с шагом 0,2 мл при непрерывном перемешивании титруемого раствора. Полученные данные занести в таблицу.

Объем ЭДТА, мл	E, мВ
0	
0,2	
...	

–Построить интегральную и дифференциальную кривые титрования, написать уравнение реакции, найти концентрацию иона металла в анализируемом растворе (в моль/л).

Определение содержания тяжелого металла в его соли

–Взвесить на аналитических весах около 3 г исследуемой соли металла, перенести в мерную колбу на 100 мл, добавить несколько капель HNO_3 (конц.) и примерно 50 мл дистиллированной воды, растворить навеску и довести объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой.

–Отобрать в мерную колбу на 50 мл 5 мл приготовленного раствора соли никеля, и довести объем до 50 мл водой.

–Перелить весь этот раствор в химический стакан, погрузить электроды. Провести потенциметрическое титрование раствором ЭДТА при непрерывном перемешивании титруемого раствора.

– Рассчитать массовую долю металла (в %) в препарате кристаллической соли.

–Сделать выводы по проделанной работе.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Лабораторная работа № 6

«Определение содержания тяжелых металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) в воде (почве)»

Тяжелые металлы в почвах. В почве тяжелые металлы находятся в следующих формах: 1) водорастворимые свободные ионы и растворимые комплексы тяжелых металлов

с неорганическими анионами и органическими лигандами); 2) обменные (ионы тяжелых металлов удерживаются электростатическими силами на глинистых и других минералах); 3) специфически сорбированные (ионы тяжелых металлов удерживаются ковалентными и координационными связями); 4) на оксидах и гидроксидах Fe, Al, Mn (окклюдированные катионы внутри аморфных соединений или адсорбированные на поверхности); 5) осадки (преципитаты) – соли тяжелых металлов (карбонаты, сульфиды, гидроксиды). Одним из способов изучения форм металлов в почвах является их последовательная экстракция, которая показывает распределение металлов по их связи с основными почвенными компонентами.

Таблица 4. ПДК тяжелых металлов в воде и почве

Металл	ПДК подвижной формы (мг/ кг почвы)	ПДК валовое (мг/ кг почвы)	ПДК Питьевая вода, мг/л
Cu	3,0		1
Pb	6,0	32	0,03
Cd	3,0		0,001
Zn	23,0		1
Co	5,0		
Ni	4,0		0,1
Hg		2,1	0,0005
Mn		1500	0,1
As		2,0	0,05
Cr(VI)		0,05	0,05
Cr(III)			0,5
Fe			0,3
Ba			0,1
Sr			7,0
Sb			0,05

В настоящее время используется множество систем последовательного фракционирования. Наиболее слабо удерживаемые почвой *подвижные формы* тяжелых металлов могут быть извлечены аммонийно-ацетатным буфером (рН = 4,8), к которым относятся водорастворимые и часть слабосорбированных катионов (на глинистых минералах, на

поверхности аморфных алюмосиликатов, кремнезема, оксидов Fe, Al, Mn). Эти формы наиболее значимы с точки зрения возможной миграции в окружающей среде, поступления в растения, организмы животных.

Определение тяжелых металлов в воде и почвах на уровне ПДК требует современного оборудования с низкими пределами обнаружения. Одним из таких методов является инверсионная вольтамперометрия с использованием ртутных электродов. Определение металлов данным методом состоит из: 1) стадии накопления (концентрирования) металла на поверхности рабочего электрода с образованием амальгамы при потенциале ниже потенциала восстановления металла; 2) анодной развертки потенциала, приводящей к окислению накопленного металла.

Ход работы

Реактивы и оборудование:

—стандартные растворы солей Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} с концентрацией 100 мг/л (приготовить из растворов с концентрацией 1г/л в день анализа),

—фоновый электролит (смесь HCl , KCl , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$).

В колбу на 250 мл внести 40 мл раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (0,003 моль/л), добавить 5 мл раствора HCl (1 моль/л) и довести насыщенным раствором KCl до метки. Раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (0,003 моль/л) : В мерную колбу на 100 мл поместить около 50 мл воды, внести 0,1026 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 5 мл конц. HNO_3 , довести до метки водой.

—ацетатно-аммонийный буферный раствор (рН= 4,8)

10,8 мл ледяной уксусной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и цилиндром приливают 80 мл дистиллированной воды. Содержимое колбы тщательно перемешивают. В полученный раствор цилиндром добавляют 7,5 мл 25% раствора аммиака, тщательно перемешивают, охлаждают до комнатной температуры и измеряют рН полученного раствора. Если значение рН ниже 4,8, раствор подщелачивают добавлением по каплям 10% раствора аммиака; если значение рН выше 4,8, то раствор подкисляют разбавленным раствором уксусной кислоты, после чего содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

—полярограф или вольтамперометрический анализатор (любая модель),

- углеситалловый электрод (рабочий), платиновый электрод (вспомогательный), хлорсеребряный электрод сравнения.
- колбы (50 мл), пипетки (2, 5, 10, 20 мл), химический стакан,
- микропипетки (20, 100 мкл),
- аналитические весы,
- фотоминерализатор.

Вольтамперометрия модельных растворов

- Ознакомиться с устройством и правилами работы на полярографе.
- Провести механическую очистку рабочего углеситаллового электрода, ополоснуть дистиллированной водой.
- В электрохимическую ячейку поместить 20 мл раствора фона и погрузить электроды. Записать анодную инверсионную вольтамперограмму (ИВА) фона, для чего выбрать следующие параметры регистрации:
 время накопления (60 сек), при перемешивании с постоянной скоростью,
 потенциал накопления (-0,8 В),
 амплитуду развертки (от -0,8 В до +0,2 В),
 скорость развертки потенциала (50 мВ/с).
- Внести в ячейку по 20 мкл растворов солей металлов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} с концентрацией 100 мг/л (раствор 1). Записать анодную ИВА. Идентифицировать пики, используя таблицу 5.

Таблица 5. Положениями аналитического пика на ИВА металлов (отн. насыщ. ХСЭ) на РПЭ (фон $\text{KCl} + \text{HCl}$)

Металл	Cu	Pb	Cd	Zn	Bi	Sb
Ер, В	-0,20- 0,05	-0,45- 0,40	-0,65-0,60	-0,90	-0,08	-0,20

- Проверить зависимость тока пика от концентрации металлов. Для этого добавлять к предыдущему раствору по 20 мкл растворов солей (растворы 2-5). Записать ИВА в идентичных условиях.
- Определить положение пиков на ИВА. Определить амплитуды пиков данные занести в таблицу.
- Построить график зависимости тока пика от концентрации

иона металла (для всех металлов). Используя программу Excel (или аналогичные), определить параметры уравнения градуировочной прямой.

Образец	Конц. металлов	Cu ²⁺		Pb ²⁺		Cd ²⁺	
		E _p , В	I _p , мкА	E _p , В	I _p , мкА	E _p , В	I _p , мкА
Фон	0						
Раствор 1							
Раствор 2							
Раствор 3							
Раствор 4							
Раствор 5							
Проба воды							
Проба воды+ + станд. добавка							

Определение тяжелых металлов в воде

Используемый алгоритм определения основан на положениях ГОСТ Р 52180-2003 «Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии».

—Для устранения мешающего влияния растворенных органических веществ (гуминовые и др.), содержащихся в воде, провести предварительную подготовку пробы. В кварцевый стаканчик поместить 10 мл пробы воды, добавить несколько капель HCl (до pH=2), прилить 0,5 мл 30% H₂O₂ и поместить в фотоминерализатор на 30 мин.

—Полученный раствор перенести в мерную колбу на 50 мл и довести объем раствора до метки фоновым электролитом.

—Отобрать 20 мл полученного раствора и записать ИВА
Идентифицировать пики и определить амплитуды тока пиков (I_x).

—Определить содержание металлов в анализируемой воде методом добавок. Для этого внести по 20 мкл стандартных растворов обнаруженных металлов с концентрацией 100 мг/л, записать ИВА и определить амплитуды полученных пиков (I_{x+доб}).

—Рассчитать концентрацию тяжелых металлов в воде (в мг/л) по формуле: $C_x = C_{доб} / (I_{x+доб} / I_x - 1)$. Указать погрешность

определения, используя таблицу 6.

Таблица 6. Характеристиками погрешности измерений концентрации металлов (для диапазона 0,05-5 мг/л)

Металл	Cu	Pb	Cd	Zn	Bi	Sb
Отн. погрешность	25%	20%	20%	25%	30%	30%

–Сопоставить полученные значения с ПДК металлов в питьевой воде.

Металл	Найдено	ПДК мг/л
Cu		1
Pb		0,03
Cd		0,001

–Сделать выводы по проделанной работе.

Определение тяжелых металлов в почве

Используемый алгоритм определения основан на МВИ ФР.1.31.2002.00595 «Методика выполнения измерений массовой концентрации подвижных форм тяжелых металлов токсичных элементов (Cd, Pb, Cu, Zn, Bi, Tl, Ag, Fe, Se, Co, Ni, As, Sb, Hg, Mn) в почвах, грунтах, донных отложениях, осадках сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии».

–Приготовить почвенную вытяжку для определения подвижных форм металлов. Для этого к 5 г почвы добавить 50 мл аммонийно-ацетатного буфера (pH=4,8). Закрыть колбу пробкой и оставить на 24 ч при комнатной температуре, время от времени перемешивая содержимое колбы. Отфильтровать раствор.

–Для устранения мешающего влияния органических веществ, присутствующих в почвенных вытяжках, провести фотоминерализацию. Для этого в кварцевый стаканчик внести по 5 мл полученных почвенных вытяжек, добавить 5 мл HNO₃ (разбавленной 1:3), 0,5 мл H₂O₂ 30%. Поместить в

фотоминерализатор на 30 минут, перелить в мерную колбу на 25 мл и довести до метки дистиллированной водой.

–Для определения содержания ТМ в анализируемой пробе к 20 мл фонового электролита прилить 0,5–2,0 мл раствора, полученного после фотоминерализации.

–Записать ИВА почвенной вытяжки. Идентифицировать пики и определить амплитуды тока пиков. Внести по 20–100 мкл стандартных растворов обнаруженных металлов, записать ИВА.

–Рассчитать содержание подвижных форм металлов в почвенной вытяжке (в мг/ кг почвы), используя табл. 7 определить погрешность.

Таблица 7. Характеристиками погрешности измерений концентрации металлов в почве

Металл	Диапазон концентраций, мг/кг	Отн. погрешность
Cd	0,1–0,5	40%
	0,5–5,0	25%
	>5,0	15%
Pb	0,5–5,0	35%
	5,0–50,0	27%
	>50,0	18%
Cu	1,0–10,0	35%
	10,0–100,0	25%

–Сопоставить полученные значения с ПДК (табл.4), сделать вывод о степени загрязнении исследуемого образца почвы тяжелыми металлами.

Лабораторная работа № 7

«Определение содержания витамина С в соке»

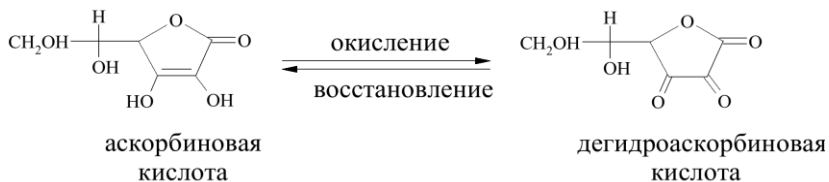
Аскорбиновая кислота (витамин С) имеет важное значение для жизнедеятельности организма (участие в регуляции окислительно-восстановительных процессов, углеводного обмена, свертывании крови). Организм человека не может сам синтезировать витамин С; потребность в нем удовлетворяется за

счет содержащей его пищи. Недостаток или отсутствие витамина С приводят к развитию гипо- или авитаминоза (цинги).

Таблица 8. Содержание аскорбиновой кислоты в продуктах растительного происхождения.

Продукт	Содержание витамина С, мг/100 г продукта
Шиповник сухой	1200
Перец красный сладкий	250
Смородина черная	200
Облепиха	200
Рябина	160
Петрушка (зелень)	150
Перец зеленый сладкий	130
Хвоя	130
Клюква	100
Укроп	100
Апельсины	60
Земляника садовая	60
Капуста	45
Лимоны	40
Печень говяжья	33
Картофель свежий	25
Томаты	20
Яблоко	20
Молоко	2

Для вольтамперометрического определения аскорбиновой кислоты используются ее ярко выраженные восстановительные свойства ($E^{\circ}=0,06$ В при $pH=7$):



Ход работы

Реактивы и оборудование:

- аскорбиновая кислота (крист.),
- анализируемый сок,
- раствор KCl с концентрацией 0,1 моль/л, подкисленный до pH 3–4 раствором HCl с концентрацией 0,1моль/л (фоновый электролит)
- полярограф,
- электроды: углесталловый (рабочий), платиновый (вспомогательный), нас. хлорсеребряный электрод сравнения,
- мерные колбы (50 мл, 100 мл), пипетки (2 мл, 20 мл), химический стакан.
- микропипетки (20, 100 мкл).

Вольтамперометрия модельных растворов

- Непосредственно перед началом работы приготовить в мерной колбе на 50 мл раствор витамина С с концентрацией 1000 мг /л из кристаллического препарата путем растворения навески в дистиллированной воде.
- Ознакомиться с устройством и правилами работы на полярографе.
- Провести механическую очистку рабочего углеситаллового электрода, ополоснуть дистиллированной водой.
- В электрохимическую ячейку поместить 20 мл раствора фона и погрузить электроды. Записать вольтамперограмму фона, для чего выбрать следующие параметры регистрации:
 - время накопления (30 сек) при перемешивании с постоянной скоростью,
 - потенциал накопления (-0.3 В),
 - амплитуда развертки (от +0,1 В до +1,1 В),

скорость развертки потенциала (20 мВ/с).

–Проверить зависимость тока пика от концентрации витамина С. Для этого добавлять к фоновому раствору по 20 мкл раствора витамина С и записывать линейные вольтамперограммы (ЛВА) в идентичных условиях. Определить положение пиков (в области +0,5... +0,6 В) на ЛВА. Определить амплитуды пиков и данные занести таблицу.

Концентрация витамина С, мг/л	Е _р , В	І _р , мкА
0		
10		
20		
....		
100		

– Построить график зависимости тока пика от концентрации витамина С. Используя программу Excel (или аналогичные), определить параметры уравнения градуировочной прямой.

Определение содержания витамина С в соках

Используемый алгоритм определения основан на ГОСТ Р 52690–2006 «Вольтамперометрический метод определения массовой концентрации витамина С».

–В мерную колбу на 100 мл внести 2 мл сока, довести объем до метки раствором фонового электролита, выдержать 20 мин, отфильтровать через двойной складчатый фильтр.

–Для определения содержания витамина С в соке методом добавок ЛВА фона. Прибавить к фону аликвоту подготовленной пробы сока (объем от 2 до 4 мл) и записать ЛВА, определить амплитуду пика (І_х). Внести стандартную добавку раствора витамина С с концентрацией 1000 мг /л (объем от 20 до 200 мкл) определить амплитуду полученного пика (І_{х+доб}).

–Рассчитать концентрацию витамина С в анализируемом растворе по формуле: $C_x = C_{доб} / (I_{x+доб} / I_x - 1)$ с учетом относительной погрешности методики (18%).

–Рассчитать содержание витамина С в соке (в мг/ мл, в мг/100 г

сока), обсудить полученный результат.

Лабораторная работа № 8 **«Определение содержания Zn^{2+} в его солях»**

Одной из наиболее простых разновидностей вольтамперометрии является *амперометрическое титрование*, основанное на изменении тока электрохимически активного компонента (определяемого вещества, титранта, продукта реакции) в ходе титрования с использованием различных типов химических реакций. Амперометрическое титрование проводят при постоянном потенциале рабочего электрода, соответствующего предельному диффузионному току деполяризатора. По кривой амперометрического титрования (ток–объем титранта) определяют точку эквивалентности.

Ход работы

Реактивы и оборудование:

- стандартный раствор $K_4[Fe(CN)_6]$ с концентрацией 0,1 моль/л,
- раствор KCl с концентрацией ~0,1 моль/л (фон),
- водорастворимая соль Zn^{2+} (крист.),
- аналитические весы,
- полярограф,
- электроды: платиновый (рабочий), платиновый (вспомогательный), нас. хлорсеребряный (электрод сравнения),
- мерные колбы (100 мл), пипетки (1 мл (градуированная), 20 мл), химический стакан,
- микропипетки (20, 100 мкл).

Линейная вольтамперометрия $K_4[Fe(CN)_6]$

- Ознакомиться с устройством и правилами работы на полярографе.
- Провести механическую очистку платинового (рабочего и вспомогательного) электродов, ополоснуть их дистиллированной водой. Подключить электроды.
- В электрохимическую ячейку поместить 20 мл раствора фона (KCl) и погрузить все три электрода. Записать линейную

вольтамперограмму (ЛВА) фона, для чего выбрать следующие параметры регистрации:

- начальный потенциал (0 В),
- конечный потенциал (+1,0 В),
- скорость развертки потенциала (20 мВ/с),
- диапазон тока ($D=5-10$).

–Внести в ячейку 0,2 мл стандартного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$, записать ЛВА.

–Проверить зависимость тока пика от концентрации $K_4[Fe(CN)_6]$. Для этого добавлять к раствору по 0,2 мл раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ (до объема 1 мл), каждый раз повторяя измерения. Определить положение пиков на ЛВА (E_p), определить ток пиков (I_p). Данные занести в таблицу.

–Проверить зависимость тока пика от скорости развертки (V). Для этого для последнего раствора измерить ЛВА для различных значений V (от 20 до 100 мВ/с)

Конц. $K_4[Fe(CN)_6]$ моль/л	V=20мВ/с		V=40мВ/с		V=60мВ/с		V=100мВ/с	
	E_p , В	I_p , мкА	E_p , В	I_p , мкА	E_p , В	I_p , мкА	E_p , В	I_p , мкА
0								

–Построить график зависимости I_p от C и I_p от $V^{1/2}$. Используя программу Excel (или аналогичные), определить параметры уравнения градуировочной прямой.

–Сделать выводы.

Определение содержания цинка в его соли

–Взвесить на аналитических весах около 3 г исследуемой соли цинка, перенести в мерную колбу на 100 мл, добавить несколько капель HNO_3 (конц.), растворить навеску и довести объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой.

–В электрохимическую ячейку поместить 20 мл раствора фона и аликвоту 0,5 мл анализируемого раствора соли Zn^{2+} . Выбрать потенциал рабочего электрода, который соответствует

диффузионному току $K_4[Fe(CN)_6]$. Включить мешалку и записать значение тока.

–Добавлять микропипеткой по 0,1 мл стандартного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$, каждый раз фиксируя значение тока. Занести данные в таблицу.

Объем $K_4[Fe(CN)_6]$, мл	I_p , мкА
0	
0,1	
0,2	
0,3	
.....	

–Построить кривую амперометрического титрования, определить точку эквивалентности. Написать уравнения электродных и химических процессов (выпадает осадок $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$), происходящих в ходе анализа.

–Рассчитать концентрацию Zn^{2+} в анализируемом растворе и массовую долю цинка (в %) в препарате соли.

–Сделать выводы по проделанной работе.

КОНДУКТOMETРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Лабораторная работа № 9

«Определение содержания Ni^{2+} в его солях»

Кондуктометрическое титрование основано на измерении электропроводности раствора анализируемого вещества в процессе титрования с использованием различных типов химических реакций. По излому на кривой кондуктометрического титрования (электропроводность–объем титранта) определяют точку эквивалентности. Для определения катионов металлов широко используется комплексометрическое титрование раствором ЭДТА. Катионы металлов, образующие наиболее устойчивые комплексы с ЭДТА ($\lg \beta (MEdta^{2-}) = 26-18$), такие как Fe^{3+} , Cu^{2+} ,

Ni^{2+} , Pb^{2+} и др., титруют без добавления буферного раствора при $\text{pH}=1-3$.

Реактивы и оборудование:

- стандартный раствор ЭДТА с концентрацией 0,05 моль/л,
- анализируемый раствор соли Ni^{2+} ($\sim 0,05$ моль/л),
- водорастворимая соль Ni^{2+} (крист.),
- аналитические весы,
- кондуктометр любой модели,
- кондуктометрический датчик погружного типа,
- колбы мерные (50 мл), пипетка (5 мл), стаканы (100 мл),
- бюретка, химическая воронка,
- магнитная мешалка.

Ход работы

Титрование модельного раствора соли никеля

- Ознакомится с устройством и правилами работы на кондуктометре. Подготовить кондуктометр к измерениям согласно инструкции к прибору.
- Заполнить бюретку стандартным раствором ЭДТА.
- В мерную колбу на 50 мл отобрать 5 мл анализируемого раствора соли Ni(II) и довести объем до метки дистиллированной водой.
- Перелить весь этот раствор в химический стакан, установить его на магнитную мешалку, погрузить кондуктометрический датчик.
- Провести кондуктометрическое титрование раствором ЭДТА с шагом 0,5 мл при непрерывном перемешивании титруемого раствора. Полученные данные занести в таблицу.

Объем ЭДТА, мл	κ , См/см
0	
0,5	

–Построить кривую титрования, написать уравнение реакции, найти концентрацию ионов Ni^{2+} в анализируемом растворе (в моль/л).

Определение содержания никеля в его соли

–Взвесить на аналитических весах около 1 г исследуемой соли Ni^{2+} , перенести в мерную колбу на 50 мл, добавить несколько капель HNO_3 (конц.), растворить навеску и довести объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой.

–Отобразить в мерную колбу на 50 мл 5 мл приготовленного раствора соли Ni^{2+} и довести объем до 50 мл водой.

–Перелить весь этот раствор в химический стакан, погрузить кондуктометрический датчик. Провести титрование стандартным раствором ЭДТА.

– Построить кривую титрования, объяснить ее форму.

– Рассчитать массовую долю никеля (в %) в препарате выданной соли.

–Сделать выводы по проделанной работе.

Лабораторная работа № 10

«Определение содержания лимонной кислоты в цитрусовых»

Лимонная кислота (трикарбоновая оксикислота состава $\text{CH}_2(\text{COOH})\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\cdot\text{CH}_2(\text{COOH})$) в свободном виде и почти без примеси других кислот находится в значительном количестве в соке цитрусовых, в бруснике и клюкве, а в смеси с яблочной и винной кислотами— в крыжовнике, смородине, чернике, малине, рябине и др. Лимонная кислота и ее соли (цитрат кальция, цитрат калия, цитрат натрия) применяются в качестве вкусовых добавок, регуляторов кислотности и консервантов в пищевой промышленности (Е330–Е333). Лимонная кислота обладает наиболее мягким и приятным вкусом по сравнению с другими пищевыми кислотами (уксусная, молочная, аскорбиновая). Главными ее потребителями являются производители напитков (газированных, негазированных безалкогольных и алкогольных, соков и нектаров) и кондитерских изделий. Помимо приятного

привкуса, лимонная кислота действует как антиокислитель и защищает продукты от разрушающего действия следов тяжелых металлов.

Кондуктометрическое титрование может быть использовано для определения концентрации растворов как сильных, так и слабых кислот (до $pK_a=9-10$). При этом форма кривой титрования многоосновной кислоты зависит от величины и соотношения констант ступенчатой диссоциации (для лимонной кислоты: $pK_{a1}=3,1$; $pK_{a2}=4,7$; $pK_{a3}=6,4$).

Реактивы и оборудование:

- стандартный раствор NaOH (или КОН) с концентрацией 0,1 моль/л,
- анализируемый плод цитрусовых (лимон, лайм, апельсин, мандарин, грейпфрут),
- кондуктометр любой модели,
- кондуктометрический датчик погружного типа,
- колбы мерные (50 мл), пипетка (5 мл), химические стаканы (100 мл), бюретка, химическая воронка,
- магнитная мешалка.

Ход работы

- Ознакомится с устройством и правилами работы на кондуктометре. Подготовить кондуктометр к измерениям согласно инструкции к прибору.
- Заполнить бюретку стандартным раствором щелочи.
- Выжать сок из лимона (или другого цитруса).
- В мерную колбу на 50 мл отобрать 5 мл полученного сока и довести объем до метки дистиллированной водой.
- Перелить весь этот раствор в химический стакан, установить его на магнитную мешалку, погрузить кондуктометрический датчик.
- Провести кондуктометрическое титрование раствором щелочи с шагом 0,5 мл при непрерывном перемешивании титруемого раствора. Полученные данные занести в таблицу.
- Построить кривую титрования, написать уравнение реакции, происходящей при титровании. Найти содержание лимонной кислоты в соке цитрусовых (в мг/л).

Объем щелочи, мл	κ , См/см
0	
0,5	

–Сделать выводы по проделанной работе.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы аналитической химии. Кн. 2. Методы химического анализа/ Под. ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высш.шк., 2004. – 494 с.
2. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа/ Ю.Я. Харитонов.– М.: Высш. шк, 2003. – 559 с.
3. Электроаналитические методы. Теория и практика/ Под. ред. Ф. Шольца. – М.: БИНОМ, 2006. – 326 с.
4. Будников, Г.К. Основы современного электрохимического анализа/ Г.К.Будников, В.Н.Майстренко, М.Р. Вяселев. –М.: Мир, 2003. – 592 с.
5. Коренман, Я.И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов. Кн. 3 Электрохимические методы анализа/ Я.И. Коренман. – М.: КолосС, 2005. – 232 с.
6. Основы аналитической химии. Практическое руководство/ Под.ред. Ю.А.Золотова. –М: Высш.шк., 2001. – 463 с.
7. Практикум по физико-химическим методам анализа/ Под ред. О.М. Петрухина. –М.: Химия, 1987. – 248 с.

Учебное издание

Кропачева Татьяна Николаевна

Электрохимические методы анализа

Учебно-методическое пособие

Авторская редакция

Подписано в печать 03.03.16. Формат 60 x 84 ¹/₁₆.

Печать офсетная. Усл. печ. л. Уч.-изд. л.
Тираж 30 экз. Заказ №

Издательский центр «Удмуртский университет»
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1, корп. 4, каб.207.
Тел/факс: +7(3412)500-295 E-mail: editorial@udsu.ru