

Министерство образования и науки Украины
Севастопольский национальный технический университет

УДК 504.064

Методические указания к лабораторной работе №4 «Потенциометрическое определение водородного показателя в природных и сточных водах» по дисциплине «Физико-химический анализ в экологии» /Сост. Г.А.Сигора. – Севастополь: Изд-во СевНТУ, 2006. -12с.

Цель методических указаний: оказание помощи студентам очной и заочной форм обучения в выполнении лабораторной работы «Потенциометрическое определение водородного показателя в природных и сточных водах» по дисциплине «Физико-химический анализ в экологии». Приведены основные теоретические сведения, даны задания, указан порядок выполнения лабораторной работы и требования к отчету.

Методические указания предназначены для студентов очной и заочной форм, обучающихся по специальности 7.070801 «Экология и охрана окружающей среды» по дисциплине «Физико-химический анализ в экологии».

Методические указания рассмотрены и утверждены на заседании кафедры «Прикладная экология и охрана труда» Севастопольского национального технического университета (протокол №4 от 26 декабря 2006 г.).

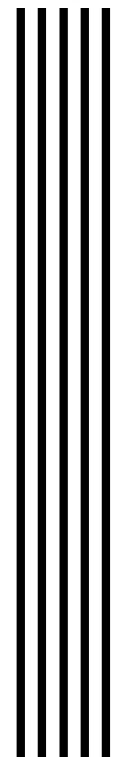
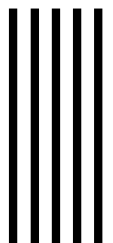
Допущено учебно-методическим центром СевНТУ в качестве методических указаний.

Рецензент: Борисова Е.А., доцент кафедры ПЭОТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторной работе №4 «Потенциометрическое определение водородного показателя в природных и сточных водах» по дисциплине
«Физико-химический анализ в экологии»
для студентов специальности 7.070801
«Экология и охрана окружающей среды»
очной и заочной форм обучения

Севастополь
2006



СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1. Теоретический раздел	5
1.1. Понятие рН.....	5
1.2. Буферные растворы.....	6
1.3. Методы измерения рН.....	7
1.4. Стекланный электрод.....	7
2. Приборы и реактивы	9
3. Порядок выполнения экспериментальных исследований	11
4. Содержание отчета о выполнении работы.....	11
5. Контрольные вопросы.....	11
Библиографический список	12

Цель работы: научиться определять водородный показатель природных и сточных вод потенциометрическим методом.

ВВЕДЕНИЕ

Мониторинг состояния поверхностных вод суши по гидрохимическим показателям охватывает большинство водотоков и водоемов страны. К измеряемым параметрам относятся: минерализация, концентрации взвешенных веществ, основных ионов, биогенных веществ, нефтепродуктов, детергентов, пестицидов, фенолов, тяжелых металлов, определяются температура, цветность, кислотность (рН), окисляемость и некоторые специфические ингредиенты.

Кислотность, как абиотический фактор среды [1], влияет на жизнедеятельность живых организмов. Выпадающие кислотные дожди (рН = 2,4–4,0) и смыв с полей минеральных удобрений изменяют кислотность озёрных и прудовых вод, вызывая их эвтрофикацию, а в больших концентрациях – гибель биоты [2]. Изменение рН атмосферных вод наиболее сильно сказывается на действии ферментов и гормонов живых организмов. Крупные виды в меньшей степени страдают от изменения рН, т.к. их защищает кожа. Наиболее сильно на кислотность воды реагирует молодь. В подкисленных водных экосистемах все организмы быстро вымирают или из-за прямого воздействия ионов водорода, или из-за невозможности размножения, или из-за отравления вредными веществами.

Если кислотность не приближается к крайним значениям, то сообщества способны компенсировать изменения этого фактора - толерантность сообщества к диапазону рН весьма значительна. Кислотность может служить индикатором скорости общего метаболизма сообщества. В водах с низким рН содержится мало биогенных элементов, поэтому продуктивность здесь крайне мала.

Значение рН природной воды зависит от ее солевого состава, содержания растворенных газов и органических соединений. Оно регулируется углекислотно-карбонатной системой, которая является наиболее сильным буфером природных вод и изменяется в природных водоемах в сравнительно узком диапазоне. Однако даже небольшие изменения рН имеют громадное значение для процессов, происходящих в толще воды [3].

Определение величины рН воды имеет большое значение при оценке коррозионности воды в системах питьевого и промышленного водоснабжения. Этот показатель также важен при обработке питьевой воды, подготовке воды для промышленных установок, при утилизации



бытовых и заводских стоков.

В речных водах pH обычно колеблется в пределах 6,5-8,5; болотах 5,5 - 6,0; океане 7,9 - 8,3. pH воды шахт и рудников достигает иногда единицы, а содовых озер и термальных источников десяти. Концентрация ионов водорода подвержена сезонным колебаниям. Зимой величина pH для большинства речных систем составляет 6,8 - 7,4; летом 7,4 - 8,2 [4].

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

1.1. Понятие pH

Вода является слабым электролитом; она слабо диссоциирует по уравнению



При 25 °C в 1 л воды распадается на ионы 10^{-7} моль H_2O . Концентрация ионов H^+ и OH^- (в моль/л) будет равна

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}.$$

Чистая вода имеет нейтральную реакцию. При добавлении в нее кислоты концентрация ионов H^+ увеличивается, т.е. $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л; концентрация ионов OH^- уменьшается, т.е. $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ моль/л. При добавлении щелочи концентрация ионов OH^- увеличивается, т.е. $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ моль/л; следовательно, $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л. На практике, для выражения кислотности или щелочности раствора вместо концентрации $[\text{H}^+]$ используют ее отрицательный десятичный логарифм, который называют водородным показателем pH

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

В нейтральной воде $\text{pH} = 7$. Для растворов с кислой реакцией $\text{pH} < 7$. Для растворов со щелочной реакцией $\text{pH} > 7$.

Если учесть, что свойства растворов зависят от активностей находящихся в них ионов, то следует приведенное выражение записать в виде:

$$\text{pH} = \lg a_{\text{H}^+}.$$

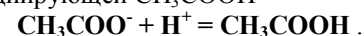
В разбавленных растворах значения концентрации и активности совпадают и только при высокой минерализации могут быть значительные расхождения.

В настоящее время pH считается характеристикой активности ионов водорода. Поэтому, иногда в символ pH вводят нижний индекс "a": pH_a или p_aH . Обычно, это делается, когда необходимо явно подчеркнуть отличие определения водородного показателя через концентрацию или активность [5].

1.2. Буферные растворы

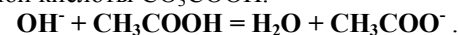
Многие аналитические реакции проводят при строго определенном значении pH, которое должно сохраниться в течение всего времени проведения реакции. В ходе некоторых реакций pH может изменяться в результате связывания или высвобождения ионов H^+ . Для сохранения постоянного значения pH применяют буферные растворы.

Буферные растворы представляют собой чаще всего смеси слабых кислот с солями этих кислот или смеси слабых оснований с солями этих же оснований. Если, например, в ацетатный буферный раствор, состоящий из уксусной кислоты CH_3COOH и ацетата натрия CH_3COONa добавить некоторое количество такой сильной кислоты, как HCl , она будет реагировать с ацетат-ионами с образованием мало диссоциирующей CH_3COOH



Таким образом, добавленные в раствор ионы H^+ не останутся свободными, а будут связаны ионами CH_3COO^- , и поэтому pH раствора почти не изменится.

При добавлении раствора щелочи к ацетатному буферному раствору ионы OH^- будут связаны недиссоциированными молекулами уксусной кислоты CO_2COOH :



Следовательно, pH раствора и в этом случае также почти не изменится.

Буферные растворы сохраняют свое буферное действие до определенного предела, т.е. они обладают определенной буферной емкостью. Если ионов H^+ или OH^- оказалось в растворе больше, чем позволяет буферная емкость раствора, то pH будет изменяться в значительной степени, как и в небуферном растворе.

Обычно в методиках анализа указывается, каким именно буферным раствором следует пользоваться при выполнении данного анализа и как его следует приготовить.

Для настройки pH-метров применяют стандартные буферные растворы с точными значениями pH.

Принятая в Украине и России по стандарту 8.134-74 шкала pH основана на воспроизводимых значениях pH нескольких растворов. Шкала pH обладает внутренней согласованностью, т.е. экспериментально измеренная величина pH не зависит от того, какой из растворов был выбран в качестве стандартного.



1.3. Методы измерения pH

Для определения величины pH существуют два основных метода: колориметрический и потенциометрический.

Колориметрический метод основан на изменении окраски индикатора, добавленного к исследуемому раствору, в зависимости от величины pH. Этот метод недостаточно точен, требует введения солевых и температурных поправок, дает значительную погрешность при очень малой минерализации исследуемой воды (менее 30 мг/л) и при определении pH окрашенных и мутных вод. Метод нельзя применять для вод, содержащих сильные окислители или восстановители. Используется обычно в экспедиционных условиях и для ориентировочных определений.

Потенциометрический метод намного точнее, лишен в значительной мере всех перечисленных недостатков, но требует оборудования лабораторий специальными приборами - pH-метрами. Потенциометрический метод основан на измерении ЭДС электродной системы, состоящей из индикаторного электрода и электрода сравнения. Электрод сравнения иногда называют вспомогательным электродом.

Наибольшее практическое применение нашел стеклянный индикаторный электрод, который можно использовать в широком диапазоне pH и в присутствии окислителей.

Кроме стеклянного электрода, для определения величины pH применяются также водородный, хингидронный, сурьмяный и другие электроды. Однако широкого распространения они не получили.

1.4. Стеклянный электрод

Стеклянный электрод изготавливается из специальных сортов стекла, обладающих некоторой электропроводностью, достаточной, чтобы тонкую пленку из такого стекла можно было бы включить в качестве составляющей электрической цепи. Для измерения pH используется стекло, электропроводность которого обусловлена перемещением в стекле ионов H^+ (электропроводность любого стекла обусловлена способностью к перемещению катионов относительно неподвижного остова - полианиона полимерной кремниевой кислоты).

Собственно стеклянный электрод (рисунок 1) представляет собой стеклянную трубку с выдутым на ее конце шариком (1) с очень тонкой стенкой, в которую залита суспензия $AgCl$ в растворе HCl (2) и погружена серебряная проволока. Таким образом, внутри трубки с ша-

риком находится хлорсеребряный электрод (3). Устройство закрывают защитной трубкой (4). Для измерения pH стеклянный электрод погружают в испытуемый раствор (тем самым не внося в него никаких посторонних веществ). В этот же раствор напрямую или через электролитический ключ погружают электрод сравнения.

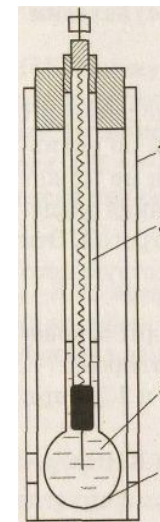


Рисунок 1 - Стеклянный электрод

Таким образом, образуется гальванический элемент, состоящий из хлорсеребряного электрода и электрода сравнения, но внутренняя электролитическая цепь этого элемента включает электропроводную стеклянную пленку, а также исследуемый раствор.

В полученной системе перенос электронов от хлорсеребряного электрода к электроду сравнения, происходящий под действием непосредственно измеряемой разности потенциалов, неизбежно сопровождается переносом эквивалентного количества протонов из внутренней части стеклянного электрода в испытуемый раствор. Если считать концентрацию ионов H^+ внутри стеклянного электрода постоянной, то измеряемая ЭДС является функцией только активности ионов водорода, т.е. pH исследуемого раствора.

Перед работой стеклянный электрод некоторое время (несколько суток) вымачивают в 0,1 М HCl . При этом ионы водорода из раствора обмениваются на ионы натрия из стеклянной мембраны и в системе устанавливается некоторое равновесие. Подготовленный таким обра-



зом электрод, в котором протоны поверхности стекла находятся в равновесии с протонами раствора, может быть использован для определения pH.

При этом

$$E = E^0_{\text{стекл}} + 2,303 RT/F (\text{pH}),$$

где E – ЭДС системы;

$E^0_{\text{стекл}}$ – стандартный потенциал стеклянного электрода;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/(моль·К);

T – абсолютная температура, К;

F – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль.

В величину $E^0_{\text{стекл}}$ входит так называемый потенциал асимметрии, представляющий собой разность потенциалов между двумя сторонами стеклянной мембраны. Она возникает из-за несовпадения разных сторон мембраны и может быть измерена экспериментально, если по обе стороны мембраны поместить один и тот же раствор. Величина $E^0_{\text{стекл}}$ зависит также от константы равновесия, характеризующей сорт стекла и некоторые другие свойства стеклянного электрода. Стандартный потенциал стеклянного электрода обычно не определяют. При использовании заводских pH-метров эта операция заменяется настройкой приборов по стандартным буферным растворам, так как шкала pH-метров проградуирована непосредственно в единицах pH.

Основными достоинствами стеклянного электрода являются простота работы, применимость в широкой области pH, быстрое установление равновесия и возможность определения pH в окислительно-восстановительных системах. Измерению не мешают окраска, мутность, взвесь, свободный хлор, повышенное содержание солей в пробе.

К недостаткам относят хрупкость конструкции стеклянного электрода и усложнение работы при переходе к сильно щелочным и сильно кислым растворам – помехи возникают при $\text{pH} < 2$ и $\text{pH} > 12$. Тем не менее, стеклянный электрод в настоящее время наиболее широко применяется для измерения pH. Этому способствует также широкий выпуск промышленностью pH-метров со стеклянным электродом.

2. ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ

2.1. Приборы

Для выполнения работы применяются pH-метры любого типа. На рисунках 2 и 3 приведены примеры современных pH-метров/иономеров.

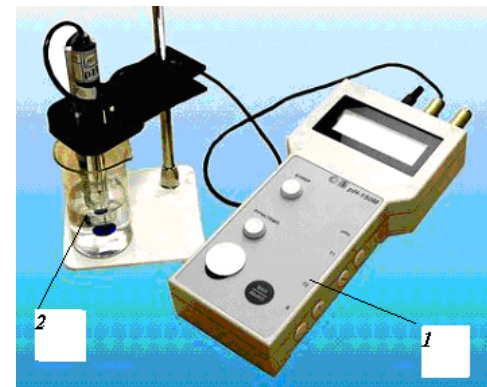


Рисунок 2 – pH-метр-милливольтметр pH –150M - (1). Предназначен для определения активности одно и двухвалентных ионов (pX), иона водорода при проведении всех видов испытаний. (2) – электроды в универсальном штативе



Рисунок 3 - pH-метр / иономер Мультитест ИПЛ-113 - (1). Предназначение: измерение активности ионов водорода (pH), концентрации ионов любой валентности, окислительно-восстановительного потенциала, а также температуры водных растворов. Электрод – (2)

2.2. Реактивы

Буферные растворы: pH 3,56 (насыщ. раствор $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$) и pH 9,18 (0,05 М раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)



3. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

- 3.1 Подключают прибор к сети и дают ему прогреться в течение 20-30 минут.
- 3.2. Настраивают прибор по двум буферным растворам – в кислой и щелочной областях pH. Для этого наливают в стакан соответствующий буферный раствор, опускают в него электроды, фиксируют значение pH и, если необходимо, корректируют его с помощью специальной настройки. Инструкция по работе с pH-метром прилагается к прибору заводом-изготовителем.
- 3.3. Перед началом измерения электроды тщательно промывают дистиллированной водой и осторожно удаляют избыток воды с их поверхности дистиллированной бумагой.
- 3.4. После этого погружают электроды в анализируемую пробу.
- 3.5. Проба предварительно перемешивается, для того чтобы ее состав непосредственно у поверхности электрода соответствовал ее общему составу.
- 3.6. После погружения электродов, одновременно, с помощью термометра измеряют температуру воды для внесения необходимых поправок.
- 3.7. Измеряют величину pH в анализируемом растворе.
- 3.8. По окончании работы выключают прибор. Электроды промывают дистиллированной водой и оставляют погруженными в воду.

4. СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА О ВЫПОЛНЕНИИ РАБОТЫ

- 4.1. Название и цель работы.
- 4.2. Краткие теоретические сведения.
- 4.3. Результаты измерения pH.
- 4.4. Выводы по работе.

5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 5.1. Как влияет кислотность на жизнедеятельность живых организмов?
- 5.2. В каких диапазонах колеблется pH в различных природных и сточных водах?
- 5.3. Что такое pH?
- 5.4. Что такое буферные растворы?
- 5.5. Какие существуют способы измерения pH?

- 5.6. Как устроен стеклянный электрод?
- 5.7. Достоинства и недостатки стеклянного электрода.
- 5.8. Почему pH-чувствительной является только хорошо вымоченная стеклянная мембрана?
- 5.9. В чем сущность потенциометрического измерения pH раствора? Какие индикаторные электроды могут быть использованы для определения pH?
- 5.10. Какой операцией заменяется определение стандартного потенциала стеклянного электрода?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Білявський Г.О. Основи екології: теорія та практикум / Г.О. Білявський, Л.І. Бутченко. – К.: Лібра, 2004. – 368 с.
2. Лозановская, И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении: Учеб. пособие для хим., хим.-технол. и биол. спец. вузов / И.Н. Лозановская, Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова. – М.: Высшая школа, 1998. – 287 с.
3. Рябинин А.И. Инструментальные методы анализа в экологии / А.И. Рябинин, С.А. Шибяева. – Севастополь: СИЯЭиП, 2002. – 168 с.
4. Г. С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. / Г.С. Фомин - М.: Издательство "Протектор", 1995. - 624 с., ил., С. 95-96.
5. Васильев В. П. Аналитическая химия / В. П. Васильев: В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: Учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. - М.: Дрофа, 2003. - 384 с.: ил. - С. 191-194.

Заказ № _____ от « ____ » _____ 200 ____ Тираж _____ экз.
Изд-во СевНТУ

