

Лабораторна робота № 3. Визначення Флуоридів методом прямої потенціометрії з використанням LaF_3 -електроду

Ульяницький Олександр

11 лютого 2010 р.

Визначення флуорид-іону дуже важливе при аналізі питної води, де його середній вміст складає 1 мг/л. Контроль вмісту флуориду з успіхом можна здійснити за допомогою флуоридселективного електрода.

Флуоридний електрод має форму циліндра і складається з корпусу, іоноселективної мембрани і внутрішнього хлоридсрібного електрода. Мембраною служить тонка дискова пластина (товщиною 2 мм) монокристалу трифлуориду лантану з добавкою солей європію для збільшення електропровідності. Внутрішній простір електрода заповнений 10^{-1} моль/л розчином NaF та $NaCl$, в який занурений електролітичний ключ контактного хлоридсрібного електрода. Електрод виявляє електродну функцію відносно флуориду в широких межах активності (10^{-7} –1 моль/л) з високим ступенем селективності.

Селективність по відношенню до флуориду у мембрані настільки значна, що навіть 1000-кратний надлишок іонів галогенів, а також сульфат-, нітрат-, фосфат-, борат-, гідрокарбонат-іонів не впливає на роботу електрода. Проте, різні іони можуть впливати на величину електродного потенціалу, внаслідок зміни рН, іонної сили розчину або утворення комплексних фторидних сполук (наприклад алюміній (III), ферум (III), хром (III)) та важкорозчинних солей (кальцій (II)).

У кислому середовищі визначення проводити неможна внаслідок утворення малодисоційованої HF . В лужному середовищі на поверхні електрода утворюється шар гідроксиду лантану, розчинність якого подібна до розчинності LaF_3 . Коефіцієнт селективності по відношенню до OH^- становить приблизно 0,1.

Визначення флуориду можливе в присутності обмежених кількостей силікат-іону (до 5 мг/л). Механізм заважаючого впливу силікату точно не встановлено, але відхилення градууювального графіка при додаванні значних кількостей силіцію у бік більш від'ємних значень потенціалів свідчить про те, що причиною відхилень не є утворення комплексу. Можливо, тут відіграють роль адсорбційні процеси на поверхні електрода. Вплив заважаючих іонів і кислотності середовища усувається з допомогою буферного ацетатно-цитратного розчину.

Спеціальні прилади та реактиви

1. Стандартний розчин NaF , 10^{-1} моль/л.
2. Розчин KNO_3 , 1 моль/л.
3. Розчин HNO_3 , конц.
4. Розчин KOH , конц.
5. Буферний ацетатно-цитратний розчин, 0,15 моль/л $HOAc$, 0,45 моль/л $NaOAc$, 0,014 моль/л NaH_2Cit , $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л комплексон III, $pH = 5,0 \pm 0,5$.
6. Флуоридселективний електрод ОР-F-7113Д або ЭF-VI.
7. Склоаний рН-чутливий електрод.

Воду і всі розчини зберігають у поліетиленовій тарі.

Порядок виконання роботи

Підключити індикаторні електроди та електрод порівняння до відповідних гнізд іономіра. Підготувати прилад до роботи, згідно інструкції.

Для дослідження впливу рН розчину на флуоридну функцію мембранного електрода в інтервалі рН 1–10 в стакан, ємністю 50 мл, вміщують 1 мл стандартного розчину NaF , 3 мл розчину KNO_3 та 5 мл дистильованої води. Розчин ретельно перемішують, занурюють індикаторні флуоридселективний і рН-чутливий, та насичений хлоридсрібний електрод порівняння. Натискають кнопку “изм1/изм2” на передній панелі рН-метру та вимірюють ЕРС ланцюга 1 (з флуоридселективним індикаторним електродом), після цього віджимають кнопку “изм1/изм2” та вимірюють ЕРС ланцюга 2 (з рН-чутливим індикаторним електродом). Додають 1–2 краплини нітратної кислоти, перемішують та визначають ЕРС ланцюгів 1 та 2. Операцію повторити 4 рази. Аналогічно досліджують вплив луку на сигнал флуоридселективного індикаторного електрода. Отримані дані заносять в таблицю (Табл. 1)

Табл. 1: Дослідження впливу рН розчину на флуоридну функцію мембранного електрода

рН	ЕРС _{ланцюга 1} , мВ
2,3	75
3,0	90
4,5	85
5,0	65
6,1	75
7,0	70
8,8	70
10,0	90
11,1	75

За результатами будують графік залежності ЕРС ланцюга 1 (з флуорид-селективним електродом) від рН розчину та роблять висновок про область рН можливого застосування іонселективного електроду (Рис. 1).

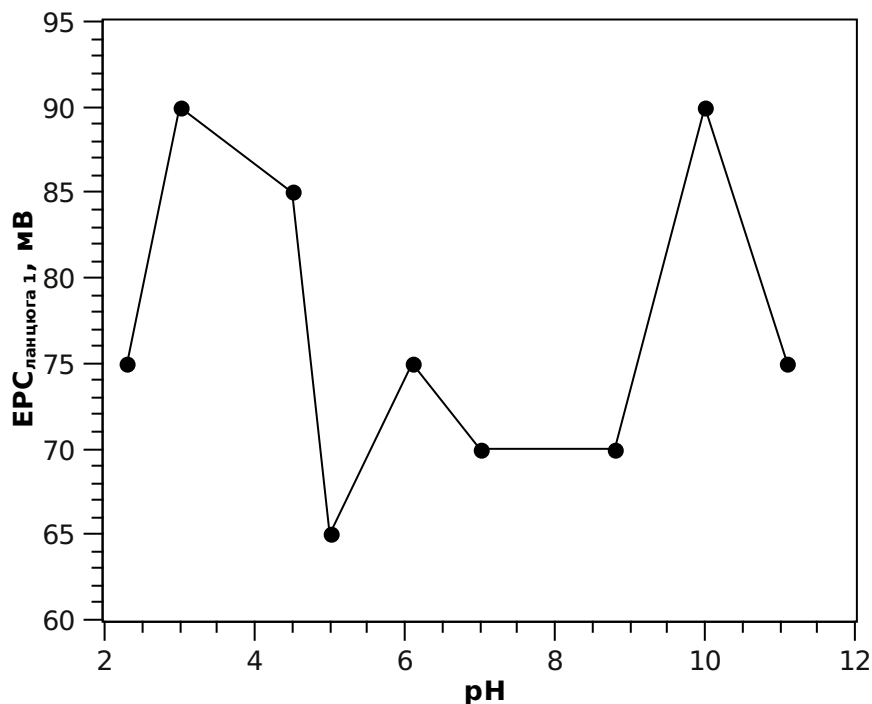


Рис. 1: графік залежності ЕРС ланцюга 1 (з флуоридселективним електродом) від рН розчину

Для побудови градуювального графіка, шляхом розбавлення стандартного, готують розчини NaF з концентраціями: $2,0 \cdot 10^{-2}$, $2,0 \cdot 10^{-3}$, $2,0 \cdot 10^{-4}$, $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Змішують приготовані розчини з рівним об'ємом ацетатно-цитратного буферного розчину, вимірюють ЕРС ланцюга 1 в кожному. Результати представляють у вигляді таблиці та градуювального графіку в координатах "ЕРС, мВ — pC_{F^-} ".

Табл. 2: Вихідні дані для побудови градуювального графіку

№ розчину	$V_{\text{станд.розчину, мл}}$	$C_{F^-}^1$, моль/л	pC_{F^-}	ЕРС ланцюга 1, мВ
1	10	$1,0 \cdot 10^{-1}$	1,0	15
2	10	$2,0 \cdot 10^{-2}$	1,7	50
3	10	$2,0 \cdot 10^{-3}$	2,7	70
4	10	$2,0 \cdot 10^{-4}$	3,7	130
5	10	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,7	150
6	10	$2,0 \cdot 10^{-6}$	5,7	200

¹з урахуванням розбавлення розчину внаслідок додавання буферного розчину.

Лінійна апроксимація градуувального графіку (Рис. 2) описується рівнянням:

$$\text{ЕРС}_{\text{ланцюга 1}} \text{ (мВ)} = 3,72 \cdot 10^1 \cdot pC_{F^-} - 1,95 \cdot 10^1 \quad (1)$$

Визначення вмісту флуориду в об'єктах.

Підготовка зразка до аналізу.

Питну та природну води, вина аналізують без попередньої підготовки, розбавляючи пробу у співвідношенні 1:1 буферним ацетатно-цитратним розчином.

Шипучі напої. Пробу нагрівають на піщаній бані і кип'ятять протягом кількох хвилин для видалення вуглецевого газу та після охолодження змішують з розчином електроліта (у співвідношенні 1:1).

Зубна паста. Наважку зразка (0,1 г зважують на аналітичних терезах) змішують з буферним розчином (15 мл), кип'ятять протягом 2 хв, охолоджують, переносять в мірну колбу на 25 мл та розбавляють до мітки водою.

Визначення. В підготованій до аналізу пробі вимірюють ЕРС ланцюга 1 та за градуувальним графіком визначають pC_{F^-} , визначають концентрацію флуориду в розчині:

$$C = 10^{-pC_{F^-}} \quad (2)$$

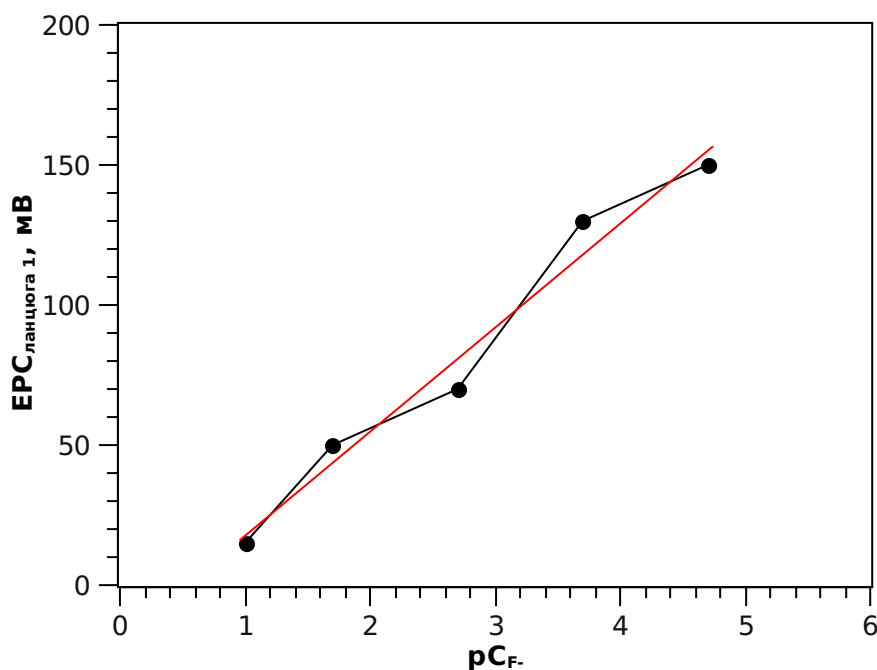


Рис. 2: Градуувальний графік залежності $\text{ЕРС}_{\text{ланцюга 1}}$, мВ від pC_{F^-}

Вміст флуорид-іону в досліджуваному зразку розраховують за формулами: в рідких зразках (мг/мл)

$$g = \frac{C \cdot M_r \cdot V_{\text{розчину}}}{V_{\text{проби}}}, \quad (3)$$

в зубній пасті (мг/г)

$$g = \frac{C \cdot M_r \cdot V_{\text{заг}}}{m}, \quad (4)$$

де M_r — маса моль-еквівалента флуориду, г/моль; $V_{\text{заг}}$ — об'єм витяжки зубної пасти, мл; m — маса наважки зубної пасти, г; $V_{\text{розчину}}$ — об'єм розчину в електролітичній коміріці, мл; $V_{\text{проби}}$ — об'єм проби рідкого зразка, мл.

Дослід повторюють ще двічі та статистично обробляють отримані результати.

Результати

Визначення флуорид-іону проводили у вині.

Табл. 3: Результати визначення флуорид-іону у вині

№ досліду	ЕРС _{ланцюга 1} , мВ	pC_{F-}	C_{F-} , моль/л
1	$2,00 \cdot 10^2$	5,90	$1,3 \cdot 10^{-6}$
2	$1,95 \cdot 10^2$	5,77	$1,7 \cdot 10^{-6}$
3	$2,00 \cdot 10^2$	5,90	$1,3 \cdot 10^{-6}$

Табл. 4: Статистична обробка результатів визначення концентрації флуорид-іону використовуючи потенціометрію на ICE з LaF_3 , $P = 0,95$, $n = 3$

C , моль/л	$\langle x \rangle$	S^2	S	S_x	Δx
$1,3 \cdot 10^{-6}$ $1,7 \cdot 10^{-6}$ $1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-14}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$

Висновок

Було визначено концентрацію флуорид-іону методом прямої потенціометрії на іонселективному електроді (LaF_3) у вині. Концентрація становить: $1,4 \cdot 10^{-6} \pm 5,7 \cdot 10^{-7}$ моль/л, відносна похибка $\varepsilon = 40,7\%$.