

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ

Зам.директора ФТИ по УР

_____ Д.Г. Демянюк

« ____ » _____ 2015 г.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА И ТОРИЯ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по дисциплине «Химические и физико-химические методы
анализа ядерных материалов» для бакалавров направления
14.03.02 «Ядерные физика и технологии»

Составители **Ф.А. Ворошилов, И.И. Жерин, А.Н.Страшко**

Издательство
Томского политехнического университета
2015

УДК 543.25 (075.8)

ББК 24.4.я73

АХХ

АХХ

Потенциометрические методы определения урана и тория: методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Химические и физико-химические методы анализа ядерных материалов» для бакалавров направления 14.03.02 «Ядерная физика и технологии» / сост.: Ф.А. Ворошилов, И.И. Жерин, А.Н. Страшко; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 33 с.

УДК 543.25 (075.8)

ББК 24.4.я73

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры «Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» ФТИ

« ____ » _____ 2015 г.

Зав. кафедрой ХТРЭ ФТИ

доктор технических наук

_____ *Р.И. КРайденко*

Председатель учебно-методической

комиссии

_____ *А.В. Вильнина*

Рецензент

Доктор технических наук,
профессор кафедры ХТРЭ

В.А. Карелин

© Составление ФГБАОУ ВО НИ ТПУ, 2015

© Ворошилов Ф.А., Жерин И.И., Страшко А.Н.

© составление 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	3
ПРЕДИСЛОВИЕ	4
1 Основные положения потенциометрии	6
1.1 Электроды в потенциометрии	8
1.2 Потенциометрическое титрование	11
1.2.1 Виды потенциометрического титрования.....	12
1.2.2 Определение точки эквивалентности	16
2 Потенциометрия тория	18
3 Потенциометрия урана	22
4 Лабораторная работа: потенциометрическое титрование тория	25
5 Лабораторная работа: потенциометрическое титрование урана	27
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ РАБОТЫ	30
Контрольные вопросы.....	31
Содержание отчётов.....	32
Список литературы	32

ПРЕДИСЛОВИЕ

Электрохимические методы анализа давно и плодотворно применяются в химии, биологии, медицине, в мониторинге объектов окружающей среды. Это обусловлено тем, что электрохимическим методам свойственна высокая чувствительность и селективность, а в ряде случаев легкость автоматизации и возможность дистанционной записи результатов анализа. Среди электрохимических есть и безэталонные (кулонометрия) и многоэлементные (вольтамперометрия), что в ряде случаев выгодно отличает их от альтернативных методов. Следует отметить универсальность электрохимических методов, их пригодность для определения неорганических и органических веществ в разнообразных природных и технических объектах и часто без сложной трудоемкой и пробоподготовки.

В основе электрохимических методов анализа (ЭМА) лежат процессы, протекающие на поверхности электродов или в приэлектродном пространстве. При погружении металла в раствор электролита (раствора или расплава, содержащего ионы) на нем всегда возникает потенциал – пространственное разделение зарядов на границе между металлическим электродом и раствором электролита, то есть образуется двойной электрический слой. Это обусловлено следующими явлениями: переносом ионов из металла в раствор, кулоновской адсорбцией ионов из раствора на поверхность металла, смещением электронного газа (электронов) за пределы положительно заряженного ионного остова кристаллической решетки, специфической (некулоновской) адсорбцией ионов или полярных молекул растворителя на электроде и др. Величина потенциала определяется концентрацией потенциал-определяющих ионов и при неизменных условиях она постоянна, т. е. она отражает состояние системы в состоянии равновесия. При наложении на электрод внешнего потенциала, отличающегося от равновесного (более отрицательного или более положительного), система стремится скомпенсировать это воздействие за счет изменения своего состояния и в ней начинают протекать соответствующие процессы (окисления или восстановления), т. е. протекает ток; в этом случае электрод уже является инструментом воздействия на систему. В соответствии с этим при выполнении электрохимических анализов используют либо функциональную зависимость электродного потенциала, силы тока, электрической проводимости (сопротивления) от концентрации определяемого вещества в растворе, либо измеряют эти параметры для установления конечной точки титрова-

ния определяемого вещества подходящим титрантом. Иначе говоря, аналитическим сигналом служит электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией определяемого компонента раствора и поддающийся правильному измерению. В зависимости от измеряемого параметра электрохимические методы анализа можно классифицировать следующим образом:

Таблица 1

Классификация электрохимических методов анализа

Измеряемый параметр	Условия измерения	Метод
Потенциал, E , В	$I = 0$	Потенциометрия
Ток, I , мкА, мА	$I = f(E_{\text{наложенный}})$	Вольтамперометрия
Количество электричества, Q , Кл	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Кулонометрия
Удельная электрическая проводимость, χ , Ом·см ⁻¹	$I_{\sim, 1000 \text{ Гц}}$	Кондуктометрия
Масса m , г	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Электрогравиметрия

Прежде чем приступить к выполнению лабораторного практикума, студент должен твердо усвоить общие правила техники безопасности при работе в электрохимической лаборатории. Ввиду важности материала по технике безопасности вынесен в отдельную главу.

Перед выполнением каждой работы рекомендуется проводить коллоквиум. К нему студент готовится, используя пособия, учебники и дополнительную литературу, список которой приведен в настоящих методических указаниях.

1 Основные положения потенциометрии

В настоящее время потенциометрия широко используется для определения различных физико-химических величин, а в аналитической химии – для определения концентрации веществ в растворах, в автоматических непрерывных методах контроля технологических процессов.

Для урана, плутония и тория потенциометрическое титрование является одним из наиболее прецизионных методов их определения; среднеквадратичная погрешность определения не превышает 0,1%.

Потенциометрией обычно называют измерение потенциалов. Однако фактически этот термин используется более широко: потенциометрией в более широком смысле называют электрохимические методы исследования и анализа, основанные на определении зависимости между равновесным электродным потенциалом E и активностями a компонентов, участвующих в электродной реакции.

Основные направления потенциометрии приведены в таблице 2.

Таблица 2

Классификация методов потенциометрии

Методы потенциометрии			
Прямая потенциометрия (ионометрия)	Потенциометрическое титрование	Редокс- метрия	Определение термодинамических величин

Ионометрия – область прямой потенциометрии, которая объединяет методы прямого определения концентрации или активности ионов в различных фазах с использованием ионоселективных электродов. К области ионометрии относится давно известная рН-метрия (измерение концентрации ионов водорода) и относительно новые методы – катионометрия и анионометрия (прямого определения концентрации (активности) ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} , F^- , Cl^- , Br^- , S^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- и др.).

Потенциометрическое титрование (косвенная потенциометрия) используется для наблюдения за ходом реакции титрования и особенно – для нахождения точки эквивалентности. При потенциометрическом титровании используются реакции нейтрализации, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления. Для увеличения точности определения точки эквивалентности применяют различные способы титрования (прямое, дифференциальное, по второй производной и др.)

Редоксметрия объединяет ряд методов, основанных на измерении окислительно-восстановительных потенциалов в растворах. Она широко применяется для изучения протолитических процессов и комплексообразования, для контроля технологических процессов и т. д.

Определение термодинамических величин широко используется в физической химии. С помощью потенциометрии определяются изменения величины свободной энергии, энтропии, энтальпии при химических процессах, константы равновесия, а также определяются активности (концентрации) в водных и неводных растворах и расплавах.

В потенциометрии электрод служит только для измерения потенциала и не воздействует на систему.

В основе потенциометрических измерений лежит зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от активности (концентрации) определяемого иона.

Зависимость между *равновесными* электродными потенциалами E и термодинамическими активностями a компонентов определяется уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} . \quad (1)$$

Например, в системе ион металла|металлический электрод $\text{Me}^{z+}|\text{Me}$

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} , \quad (2)$$

откуда видно, что, измерив потенциал E и, зная стандартный потенциал E^0 , можно определить $a_{\text{Me}^{z+}}$.

Для измерений потенциала электрода относительно электрода сравнения необходимо составить *гальванический элемент* из двух электродов, а также иметь прибор для измерения ЭДС практически без протекания тока (потенциометр с высоким входным сопротивлением). Один из электродов электрохимической ячейки должен обратимо реагировать на изменение состава анализируемого раствора, чтобы по наличию (или отсутствию) аналитического сигнала и его интенсивности можно было судить о присутствии компонента в растворе и о его количестве. Этот электрод, являющийся своего рода зондом, называют *индикаторным*. Вторым электродом должен быть *электрод сравнения*, потенциал которого должен быть постоянным и не зависящим от состава раствора. Водородный электрод неудобен в работе, поэтому в большинстве случаев применяют хлорид-серебряный (или кадмиевый) электрод сравнения. Измеряемая ЭДС равна:

$$E = E_{\text{инд}} - E_{\text{ср}} . \quad (3)$$

Потенциометрию применяют как для непосредственного определения концентрации (активности) вещества, находящегося в растворе (*прямая потенциометрия, ионометрия*), так и для определения точки эквивалентности при титровании (*косвенная потенциометрия – потенциометрическое титрование*), измеряя потенциал индикаторного электрода в зависимости от объёма добавленного титранта.

Метод прямой потенциометрии основан на непосредственном использовании уравнения Нернста, здесь подчиняемость уравнению Нернста обязательна. Только для нернстовских систем можно по величине измеренного потенциала судить о составе раствора.

В косвенной потенциометрии (при потенциометрическом титровании) эти требования менее строгие, хотя для получения чёткого скачка потенциала желательно, чтобы хотя бы одна из полуреакций была обратимой.

Для потенциометрических измерений используют два основных типа индикаторных электродов: *металлические* и *мембранные (ионоселективные, ИСЭ)* электроды. Мембранные электроды имеют в потенциометрии важное значение (они применяются как в прямой потенциометрии, так и в потенциометрическом титровании). Металлические электроды применяются в основном при потенциометрическом титровании.

1.1 Электроды в потенциометрии

Индикаторные металлические электроды

Возникновение потенциала металлического электрода обусловлено *электронообменными* процессами на межфазной границе. Различают *активные и инертные металлические электроды*.

Активные металлические электроды изготавливают из металлов, образующих восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной системы (Ag, Pb, Cu, Cd); в этом случае величина потенциала электрода зависит от активности собственных ионов в растворе. Это *электроды первого рода*.

Электроды первого рода представляют собой металлическую пластинку или проволоку, погружённую в раствор хорошо растворимой соли этого металла (серебро в растворе нитрата серебра, медь в растворе сульфата меди). Потенциал такого электрода зависит от активности собственных ионов в растворе, непосредственно участвующих в электродной реакции переноса электронов, например, для реакции:



$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+} \quad (5)$$

Такие электроды можно использовать лишь в тех растворах, где они не участвуют в химических реакциях с растворителем или электролитом фона, поэтому для селективного определения ионов металлов их используют реже, чем ИСЭ.

Инертные металлические электроды изготавливают из благородных металлов (Pt, Au, Ir и др.). Они относятся к *электродам третьего рода* (редокс-электроды, окислительно-восстановительные электроды) и характеризуются тем, что все участники электродной реакции находятся в растворе. Сами электроды состоят из инертного вещества с электронной проводимостью и в потенциал-определяющих реакциях не участвуют. Применяемый в них инертный металл лишь обменивается электронами с участниками окислительно-восстановительной реакции и приобретает определенный потенциал при установлении равновесного состояния.

Например, электродом третьего рода является электрод « $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} \mid \text{Pt}$ », состоящий из платиновой пластинки, находящейся в растворе, содержащем ионы железа различной валентности (например, раствор FeCl_2 и FeCl_3). Платиновая пластинка приобретает определенный потенциал вследствие того, что ионы железа различной валентности превращаются друг в друга, отдавая ей излишние электроны или приобретая от нее недостающие. На данном электроде протекает реакция



Потенциал окислительно-восстановительного электрода называется стандартным, когда активности окисленной и восстановленной форм равны единице: $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1$.

Потенциалы таких электродов являются функцией соотношения активностей окисленной и восстановленной форм полуреакции. Эти электроды применяют в потенциометрическом титровании.

Общие требования к металлическим индикаторным электродам: для быстрого установления потенциала поверхность электрода должна быть большой (применяют пластинчатые, а не игольчатые электроды), а для получения воспроизводимых результатов она должна быть чистой. Для очистки поверхности используют различные способы – механические, химические и электрохимические.

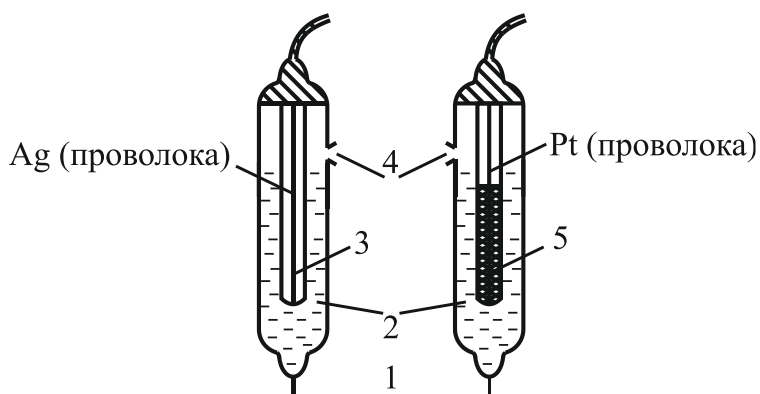
Мембранные (ионоселективные) электроды

Ионоселективные электроды (ИСЭ) – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциал которых линейно зависит от логарифма активности определяемого иона в растворе.

Они позволяют избирательно определять активность одних ионов в присутствии других.

Электроды сравнения

Электрод сравнения (рис. 1) должен обладать постоянным потенциалом, не зависящим от состава исследуемого раствора.



*Рис. 1 Электроды сравнения– хлоридсеребряный (а) и каломельный (б):
1 – асбестовое волокно, обеспечивающее контакт с анализируемым раствором,
2 – внутренний раствор KCl (насыщ.), 3 – AgCl (тв.), 4 – отверстия для ввода
раствора KCl, 5 – паста из смеси Hg₂Cl₂, Hg, KCl (насыщ.)*

В качестве электродов сравнения применяют *электроды второго рода*, которые состоят из металла, покрытого слоем труднорастворимого соединения этого металла и опущенного в раствор соли, образующей такой же анион, как и труднорастворимое соединение металла.

В качестве электродов сравнения чаще используют хлоридсеребряный и насыщенный каломельный электроды. Хлоридсеребряный электрод состоит из серебряной проволоочки, электролитически покрытой слоем хлорида серебра и погруженной в раствор хлорида калия. Для полуреакции



зависимость потенциала электрода от активности хлорид-ионов описывается уравнением

$$E = E_{\text{AgCl/Ag,Cl}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (8)$$

Иногда электроды второго рода используют в качестве индикаторных, с их помощью измеряют концентрацию ионов, не участвующих непосредственно в процессе переноса электрона.

Измерение потенциала

ЭДС электрохимической ячейки в потенциометрии необходимо измерить в условиях выполнения уравнения Нернста, то есть *потенциалы электродов должны быть равновесными*. Для этого необходимо обеспечить отсутствие протекания тока в цепи с измерительной ячейкой во избежание поляризации электродов и искажения результатов. Измерение ЭДС практически в отсутствие тока осуществляется в приборах – потенциометрах различных типов.

Классическим методом измерения ЭДС в отсутствие тока является *компенсационный метод*. В этом методе измеряемая ЭДС сравнивается с регулируемой ЭДС от внешнего источника: при их выравнивании ток в цепи с исследуемой ячейкой, наблюдаемый с помощью чувствительного гальванометра, равен нулю. Компенсационный метод измерения ЭДС с использованием компенсационной схемы *Поггендорфа* используется в высокоомных потенциометрах постоянного тока, которые могут работать с металлическими электродами.

Некомпенсационный метод измерения ЭДС. Как правило, ячейки с ионоселективными электродами имеют очень высокое сопротивление, порядка 10^8 Ом. Для измерения потенциала в таких случаях необходим электронный вольтметр с входным сопротивлением на несколько порядков выше сопротивления ячейки, позволяющий работать с токами менее 10^{-10} А и ячейками с высоким сопротивлением. В противном случае от ячейки будет отводиться заметный ток и измеренное значение потенциала нельзя будет приравнять к значению равновесного потенциала. В аналитических лабораториях используют серийно выпускаемые цифровые вольтметры или вольтметры со шкалой, калиброванной в мВ и ед. рН. Эти приборы, называемые *иономерами* или *рН-метрами*, имеют входное сопротивление $>10^{11}$ - 10^{12} Ом. Для очень точных измерений потенциала до сих пор применяют компенсационную схему, предложенную Поггендорфом.

1.2 Потенциометрическое титрование

Зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от состава раствора, описываемую уравнением Нернста, можно использовать для нахождения конечной точки титрования. *Метод потенциометрического титрования (ПТ) основан на изучении изменения равновесного потенциала от объема титранта в процессе титрования*. Для

титрования пригодны окислительно-восстановительные, кислотно-основные реакции, а также реакции комплексообразования и осаждения.

В большинстве случаев на электроде устанавливается смешанный потенциал, в образовании которого в той или иной мере принимают участие все ионы и вклад отдельного вида ионов выделить невозможно. Если каким-то образом избирательно изменять концентрацию ионов только одного вида ионов при неизменном содержании остальных, то *по характеру изменения потенциала* индикаторного электрода можно определить концентрацию этого вида ионов. Особенно актуально это для тех элементов, для которых отсутствуют надёжные ионоселективные электроды. Поэтому наряду с ионометрией (а тем более – до её появления) широкое распространение получила косвенная потенциометрия – *потенциометрическое титрование* – это определение конечной точки титрования, основанное на зависимости потенциала индикаторного электрода от объема добавленного реагента-титранта, при этом в точке эквивалентности происходит резкое изменение величины потенциала – *скачок потенциала*.

Появление скачка потенциала обусловлено неравномерным изменением концентрации титруемого вещества и титранта при добавлении каждый раз одинакового объема стандартного раствора. *В точке эквивалентности на поверхности раздела электрод-раствор возникает другая электрохимическая реакция* (определяемый ион уже оттитрован и далее – после точки эквивалентности – в раствор поступают ионы титранта, ни один из которых не вступает во взаимодействие). Величина скачка зависит от разности стандартных или формальных потенциалов соответствующих редокс- пар. Чем больше величина скачка потенциала, тем больше чувствительность и точность определения.

В потенциометрических измерениях в качестве индикаторных электродов используются *окислительно-восстановительные электроды (редокс-электроды)* из химически инертных токопроводящих материалов: благородные металлы (платина, золото, ртуть) или углеродные материалы (графит, стеклоуглерод), поскольку они не должны реагировать с компонентами раствора. *Ионоселективные электроды* также можно использовать в качестве индикаторных при потенциометрическом титровании.

1.2.1 Виды потенциометрического титрования

При определении концентрации анализируемого иона методом потенциометрического титрования (ПТ) применяются обычные приемы объемного анализа:

1) связывание определяемого иона в осадок (т.е. уменьшение концентрации потенциалопределяющего иона в растворе) – осадительное потенциометрическое титрование;

2) связывание определяемого потенциал-образующего иона в комплекс – комплексометрическое ПТ;

3) перевод анализируемого иона в другое валентное состояние – окислительно-восстановительное ПТ.

Аналитические реакции, используемые при потенциометрическом титровании, должны удовлетворить следующим условиям:

– титруемое вещество и титрант должны реагировать между собой в стехиометрическом соотношении;

– должен применяться вполне доступный индикаторный электрод, потенциал которого должен иметь определенное значение и обратимо определяться концентрацией одного из ионов в реакции;

– реакция должна протекать количественно (константа равновесия должна иметь как можно более высокое значение);

– равновесие между реагирующими компонентами и индикаторным электродом должно устанавливаться быстро.

Независимо от типа аналитической реакции при потенциометрическом титровании для повышения чувствительности и точности определения необходимо использовать такие реагенты, которые обеспечивают максимальное изменение потенциала электрода (наибольший скачок потенциала) в точке эквивалентности. Величина скачка потенциала ΔE будет определяться разностью начального и конечного значений равновесных потенциалов в ходе титрования $\Delta E = E_{\text{нач}} - E_{\text{конечн}}$ (всегда следует вычитать из большего значения потенциала меньшее). В общем случае *при одинаковой активности реагирующих веществ и степени оттитрованности скачок потенциала будет тем больше, чем больше разность стандартных (нормальных) потенциалов электрохимических реакций до и после точки эквивалентности.*

Начальное значение величины потенциала будет определяться исходной концентрацией определяемого иона, а конечное – равновесной концентрацией иона (по окончании реакции в точке эквивалентности), которая характеризуется константой равновесия данной химической реакции. Поэтому необходимо рассмотреть взаимосвязь между значениями величин равновесных потенциалов и константами равновесия разных типов аналитических реакций.

Рассмотрим вид кривых титрования, отражающих изменение потенциала электрода в процессе титрования для каждого вида титрования.

Кислотно-основное потенциометрическое титрование. Этот метод основан на протекании химической реакции нейтрализации. В качестве индикаторного применим любой электрод с водородной функцией: водородный, хингидронный, стеклянный. Чаще всего используется *стеклянный электрод*. Метод позволяет провести количественное определение компонентов в смеси кислот, если константы их диссоциации различаются не менее чем на три порядка (например, в смеси соляной и уксусной кислот); многоосновных кислот (оснований), так как удается достичь разделения конечных точек многоступенчатого титрования (на кривой титрования при этом наблюдается несколько скачков). Широкие возможности анализа многокомпонентных смесей без разделения открывает применение неводных растворителей.

Окислительно-восстановительное титрование. Реакции, применяемые для окислительно-восстановительного титрования должны удовлетворять следующим требованиям:

– реакция должна протекать практически до конца. О-В реакция идет тем полнее, чем больше константа равновесия, которая определяется соотношением

$$\lg K = \frac{z(E_1 - E_2)}{0,059} \quad (9)$$

где E_1 и E_2 – стандартные О-В потенциалы окислителя и восстановителя; z – число электронов, отдаваемых восстановителем окислителю; при значении $K \gg 10^8$ реакция протекает не менее, чем на 99,99 %;

– реакция должна протекать быстро; для ускорения реакции растворы иногда нагревают или проводят титрование в присутствии катализатора;

– реакция должна протекать стехиометрически, побочные процессы должны быть исключены;

– конечная точка титрования (КТТ) должна определяться точно и однозначно.

Вид кривых окислительного и восстановительного титрования приведен на рисунке 2.

Для этого типа реакций наибольшее применение нашел платиновый индикаторный электрод. Величина скачка определяется разностью формальных потенциалов полуреакций. Желательно, чтобы одна из полуреакций была обратимой. При титровании не рекомендуется измерять потенциал до добавления титранта и вблизи точки эквивалентности, т. к. приобретаемый электродом смешанный потенциал неустойчив и поэтому его трудно измерить.

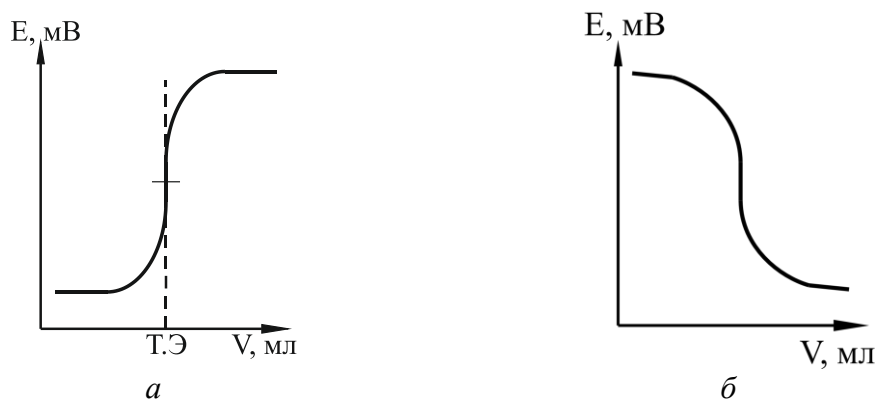


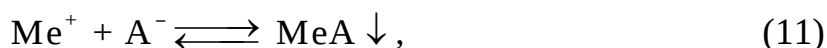
Рис. 2 Интегральные кривые окислительного (а) и восстановительного (б) потенциометрического титрования

Осадительное потенциометрическое титрование. В осадительном титровании индикаторными электродами служат металлические или мембранные электроды, чувствительные к определяемому иону или иону-осадителю.

В качестве примера рассмотрим осаждение катиона металла Me^+ анионом-осадителем A^- (например, ионов серебра галогенид-ионами) с использованием редокс-электрода (платинового) в качестве индикаторного. Потенциал индикаторного электрода перед титрованием определяется начальной концентрацией катионов $[\text{Me}^+]_{\text{нач}}$:

$$E_{\text{нач}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln[\text{Me}^+]_{\text{нач}}. \quad (10)$$

При добавлении титранта-осадителя происходит уменьшение концентрации ионов металла в растворе вследствие образования осадка:



при этом будет постепенно уменьшаться и величина потенциала электрода. Поэтому вид интегральной кривой осадительного титрования аналогичен восстановительному титрованию.

Равновесие химической реакции характеризуется величиной произведения растворимости (т. е. константой равновесия реакции в направлении растворения):

$$\text{ПР} = [\text{Me}^+][\text{A}^-]. \quad (12)$$

Из нее можно определить концентрацию ионов металла в насыщенном растворе по окончании осаждения:

$$[\text{Me}^+]_{\text{конечн}} = \frac{\text{ПР}}{[\text{A}^-]}, \quad (13)$$

а отсюда можно определить и конечное значение потенциала:

$$E_{\text{конечн}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{PP}{[A^-]}, \quad (14)$$

Величина скачка потенциала будет определяться разницей

$$\Delta E = E_{\text{нач.}} - E_{\text{конечн.}} \quad (15)$$

Это означает, что для обеспечения наибольшего скачка потенциала необходимо выбирать такой осадитель, который обеспечивает наименьшее значение величины PP .

Комплексометрическое титрование. При комплексометрическом титровании происходит связывание катионов в комплексные ионы или недиссоциирующие молекулы, т. е. уменьшение концентрации катионов металла в растворе, и вследствие этого – уменьшение потенциала электрода. Характер изменения потенциала в данном случае аналогичен рассмотренному выше осадительному титрованию. Для обеспечения наибольшего скачка потенциала нужно выбирать такой комплексообразователь, который дает наиболее прочные комплексные соединения, т. е. характеризуется низкими значениями констант нестойкости.

Очень часто в качестве титранта применяют этилендиаминтетрауксусную кислоту H_4Y (комплексон II) или её двунатриевую соль Na_2H_2Y (комплексон III, трилон Б), которые с катионами металлов образуют очень прочные внутрикомплексные соединения.

Рассмотренные варианты осадительного и комплексометрического потенциометрического титрования показывают, что из этих данных можно определить термодинамические характеристики труднорастворимых веществ и комплексных соединений – значения произведений растворимости и констант нестойкости (устойчивости).

1.2.2 Определение точки эквивалентности

Процесс титрования заключается в измерении и записи потенциала индикаторного электрода после каждого прибавления к анализируемому раствору порции реагента. Сначала титрант прибавляют большими порциями, а по мере приближения к конечной точке порции уменьшают. Сначала рекомендуется провести ориентировочное титрование, то есть прибавляя титрант одинаковыми порциями, определить область скачка потенциала, а затем провести точное титрование, добавив сразу основное количество титранта и прибавляя его по каплям вблизи конечной точки титрования.

Далее для нахождения конечной точки титрования (КТТ, или точки эквивалентности – ТЭ), то есть определения объема титранта $V_{\text{экв}}$, строится зависимость изменения равновесного потенциала индикаторного

электрода от объема добавленного титранта. В точке эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала; ее находят экстраполяцией на ось абсцисс точки максимального изменения потенциала в *точке перегиба* интегральной S-образной кривой $E = f(V)$ (рис. 2.8, а).

Для этого проводят касательные к пологим участкам и, восстанавливая к ним перпендикуляр, в точке пересечения находят $V_{экв}$.

Более простым и точным способом нахождения точки эквивалентности является определение точки экстремума его первой производной по объему по зависимости $(dE/dV) = f(V)$ (рис. 2.8, б). Для этого строят дифференциальную кривую в координатах $(\Delta E/\Delta V - V)$, которая при $V_{экв}$ имеет острый максимум.

Точку эквивалентности, можно установить по второй производной $(d^2E/dV^2) = f(V)$ (рис. 2.8, в), которая в точке эквивалентности равна нулю, т.е. в которой меняется знак второй производной потенциала.

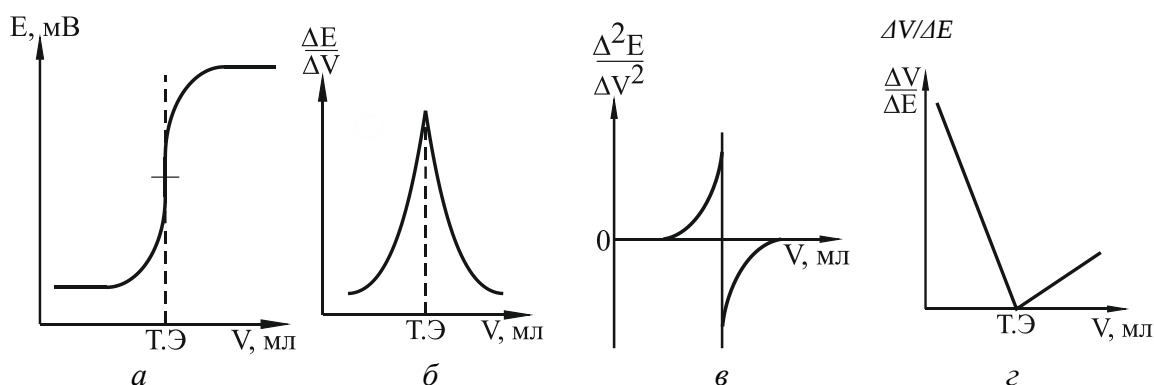


Рис. 3 Кривые потенциометрического титрования: а – интегральная; б – первая производная; в – вторая производная; г – по методу Грана

Очевидно, что формы кривых а и в имеют обратное изображение, если ЭДС гальванического элемента не увеличивается, а уменьшается в ходе титрования.

Общим недостатком всех кривых титрования в потенциометрии является их S-образная форма. Как следствие – конечная точка титрования располагается в области максимального наклона кривой, где точность измерения наименьшая. Наименее точные результаты получаются при конечной точке титрования, располагающейся на обычной кривой титрования, независимо от способа построения кривой. При построении кривой титрования в координатах $(\Delta E/\Delta V - V)$ результаты несколько лучше. Однако и в этом случае наиболее важные для нахождения конечной точки титрования экспериментальные значения по-прежнему находятся вблизи от точки перегиба, подвергаясь значительной погрешности измерения. Именно по этой причине Гран предложил использовать в качестве кривой титрования зависимости $\Delta V/\Delta E$ от V (рис. 2.8, г).

В этих координатах на графике получаются две линейные зависимости, точка пересечения которых лежит на оси абсцисс и соответствует конечной точке титрования. Точками, расположенными вблизи от конечной точки титрования, можно теперь пренебречь и таким образом добиться повышения правильности и точности определения. Достоинства и удобства метода Грана особенно заметны при анализе разбавленных растворов, поскольку $V_{\text{экв}}$ определяется с большей точностью.

Преимущества потенциометрического титрования перед обычным титрованием с использованием визуальных индикаторов заключаются в следующем:

- оно позволяет определять концентрацию с большей точностью и чувствительностью;

- лишено субъективных ошибок, связанных с наблюдением за изменением окраски индикатора; позволяет титровать мутные и окрашенные растворы, а также вещества, для которых отсутствуют цветные индикаторы или их применение невозможно;

- часто в одной пробе можно определить несколько веществ без предварительного разделения;

- потенциометрическое титрование может быть легко автоматизировано, т.е. в целом позволяет решать задачи, невыполнимые для визуальных титриметрических методов;

- к преимуществам потенциометрического титрования перед прямой потенциометрией относится то, что, во-первых, здесь нет необходимости знать величину коэффициента активности и, во-вторых, то, что диффузионный потенциал не влияет на результаты измерения объема титранта (его влияние проявляется лишь в смещении кривой титрования по оси потенциалов).

- помимо аналитических задач потенциометрическое титрование позволяет решать и физико-химические: определение произведения растворимости, констант устойчивости, протолитической диссоциации.

К *недостаткам* потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление равновесного значения потенциала после каждого добавления титранта и необходимость во многих случаях делать при титровании большое число отсчетов.

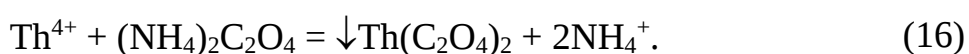
2 Потенциометрия тория

В потенциометрии тория применяются два типа реакций: перевод ионов тория ($4+$) в осадок и связывание в комплексные или малодиссоциирующее соединение. Ввиду того, что в водных растворах торий присутствует только в четырехвалентном состоянии, О-В титрование его

невозможно, поскольку стандартный электродный потенциал пары Th^{4+}/Th^0 составляет $-1,86В$.

Торий образует ряд трудно растворимых осадков и прочных комплексных соединений, что используется при его определении.

Осадительное титрование тория. В аналитической практике тория наиболее часто в качестве соединения-осадителя применяют оксалаты калия и аммония. Индикаторным электродом при этом служит платиновый, а электродом сравнения – каломельный либо хлор-серебряный. Определение необходимо проводить в слабокислой среде при $pH = 6,8-6,9$ при температуре до $70^{\circ}C$. Реакция осаждения имеет вид:



Применение раствора щавелевой кислоты в этом случае невозможно, поскольку индикаторный платиновый электрод ведет себя как водородный и маскирует точку эквивалентности.

В общем случае кривая потенциометрического титрования может иметь сложный характер (рис. 2.10). Возрастание потенциала после точки эквивалентности обусловлено образованием комплексного соединения с избытком осадителя:

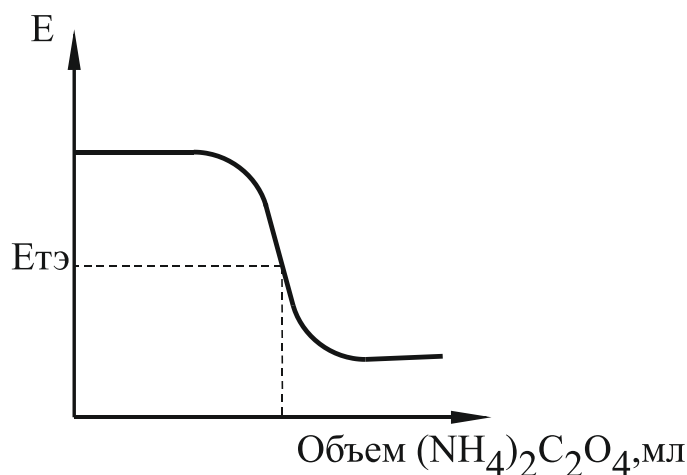


Рис. 4 Кривая титрования тория оксалатом аммония

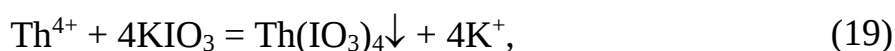
Значение потенциала в точке эквивалентности может быть определено из уравнения:

$$E_{TЭ} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln [Th^{4+}] = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{ПР}{[C_2O_4^{2-}]^2}. \quad (18)$$

При титровании раствора соли тория 0,1-нормальным раствором оксалата аммония скачок потенциала в точке эквивалентности составляет при 25⁰С около 20-30 мВ на 0,1мл титранта.

Метод неприменим в присутствии редкоземельных элементов, поскольку они тоже образуют трудно растворимые оксалаты.

Для чистых растворов тория (в отсутствии примесей) можно использовать в качестве осадителя иодат калия:

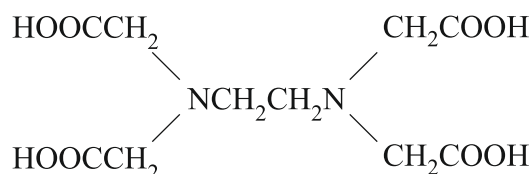


$$E_{\text{ТЭ}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln[\text{Th}^{4+}] = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\text{ПР}}{[\text{IO}_3^-]^4}. \quad (20)$$

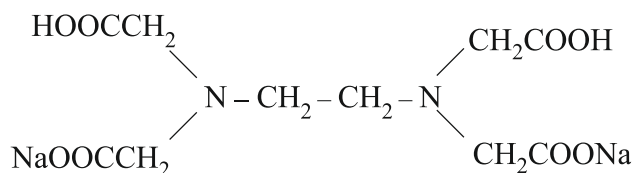
Йодатный метод обладает низкой селективностью.

Комплексонометрическое титрование тория. Метод комплексонометрии основан на реакциях, которые сопровождаются образованием комплексных соединений катионов с органическими реактивами – комплексонометрами. При этом образуются комплексные соединения, которые называют внутрикомплексными или хелатными комплексными соединениями. Комплексонометрами называют органические соединения, представляющие собой производные аминополикарбоновых кислот.

Из органических комплексообразователей чаще других применяется *этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУК или Н₄Y) – комплексон II:*

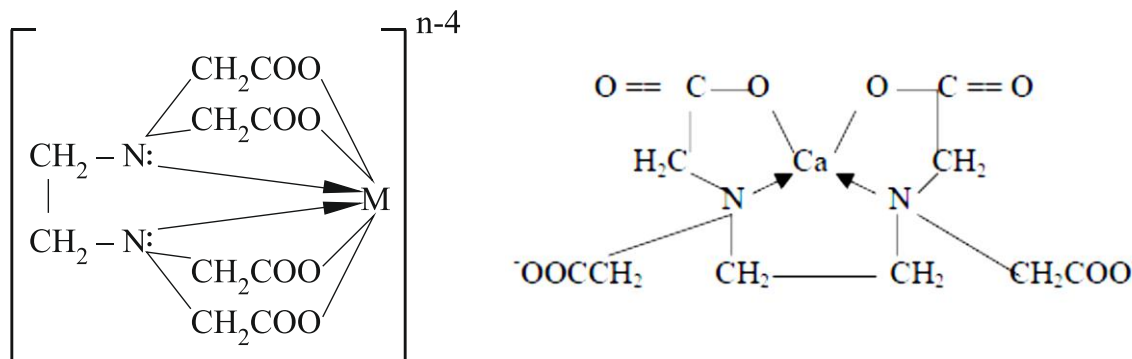


На практике наиболее часто применяют двунатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты - *комплексон III* или *трилон Б* (ЭДТА или Na-ЭДТА, сокращенно Na₂H₂Y) в связи с лучшей растворимостью ее в воде:



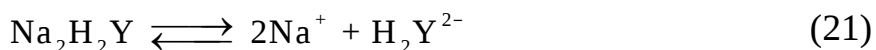
ЭДТА образует со многими катионами металлов устойчивые малодиссоциированные растворимые в воде внутрикомплексные соли. В комплексах часть связей носит ионный характер, часть – донорно-акцепторный. Трилон Б с ионами металлов любого заряда образует четырех- пяти- или шестикоординационный комплекс с пятичленными

циклами. Атом металла находится в окружении атомов кислорода и атомов азота, находящихся в цис-положении:



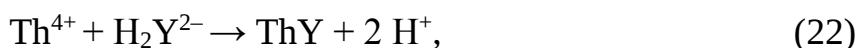
Устойчивость комплексов с ЭДТА возрастает с увеличением заряда центрального иона, поэтому однозарядные катионы комплексометрически в водных растворах не определяют.

Трилон Б представляет белый растворимый в воде порошок. Растворы трилона Б очень устойчивы, поэтому можно применять довольно разбавленные растворы (0,0001 M). В водном растворе трилон Б диссоциирует и имеет кислую реакцию:



В реакциях комплексообразования реакции между трилоном Б (или ЭДТА) и ионами большинства металлов протекают стехиометрически в соотношении 1:1. Следовательно, молярная масса эквивалента ЭДТА и определяемого иона металла равны их молярным массам.

При титровании ЭДТА солей тория протекает следующая реакция:



константа устойчивости комплексоната тория $K_{\text{уст, ThY}} = 10^{23,2}$.

Менее заряженные ионы взаимодействуют с ЭДТА также в соотношении (1:1):

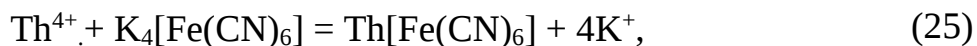


то есть на 1 моль ионов металла, независимо от степени его окисления, идет 1 моль трилона Б и освобождается 2 моль ионов водорода. Образующиеся комплексные соединения различаются лишь по заряду.

Ионы водорода понижают pH раствора (увеличивают кислотность). При величине $pH = 1-2$ комплексонат тория еще не диссоциирует, т. е. высокая кислотность позволяет подавить помехи со стороны катионов с меньшим зарядом (1+; 2+; 3+), т. к. константа устойчивости

комплексоната тория имеют намного большее значение, чем у ионов с меньшим зарядом. Титрование проводят в буферном растворе, поддерживающем определенное значение pH .

Среди неорганических комплексообразователей одним из наиболее распространенных является ферроцианид калия, который образует с торием растворимый малодиссоциирующий комплекс:



$$E_{\text{ТЭ}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{K_{\text{нест}}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} \quad (26)$$

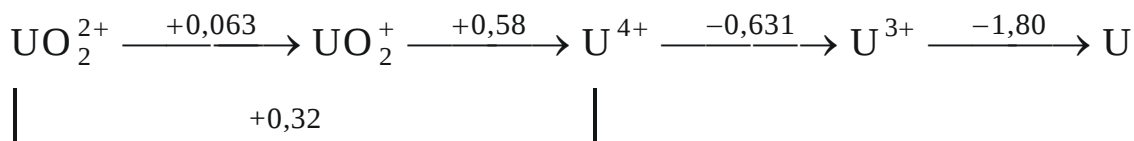
Определение желательно проводить в горячих растворах (температура около 70 °С), поскольку при этом получается более крутой изгиб и больший скачок потенциала.

Подобно осадительному йодатному методу комплексообразовательный ферроцианидный метод характеризуется плохой селективностью, поэтому его можно применять лишь для чистых торий-содержащих растворов.

3 Потенциометрия урана

Окислительно-восстановительные потенциалы ионов урана в водных растворах

В водных растворах уран может существовать в 3-, 4-, 5- и 6-валентных формах, причем состояния (3+) и (5+) в водных растворах весьма неустойчивы. Для ионов урана различных степеней окисления диаграмма Латимера (схема формальных потенциалов) в 1 М HClO_4 при 25 °С имеет вид:



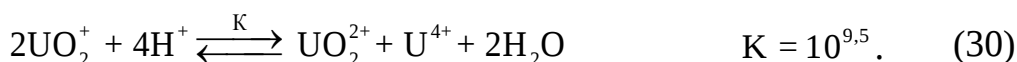
Формальные потенциалы в вольтах для каждой пары ионов приведены в схеме на линиях, соединяющих пары ионов. Для подобного рода измерений применяется именно хлорная кислота, поскольку её анион ClO_4^- является одним из самых слабых лигандов (имеет очень малое значение ионного потенциала, обладает слабой поляризующей способностью) и практически не связывает потенциал-определяющие катионы в комплексные ионы, то есть не влияет на значения величин электродных потенциалов.

Уран(III) в кислых растворах медленно окисляется ионами водорода и быстро – кислородом воздуха до U^{4+} , что обусловлено высоким отрицательным значением потенциала пары U^{4+}/U^{3+} ($E^0_{U^{4+}/U^{3+}} = -0,69B$):



Легкая окисляемость урана (3+) затрудняет практическое использование ОВ-свойств системы U^{4+}/U^{3+} для количественного определения этого элемента. Однако в ряде случаев необходимо учитывать возможное присутствие в растворе U^{3+} .

Уран(V) в растворах может существовать только в равновесии с ураном(IV) и (VI). Его водные растворы (при отсутствии комплексообразователей) устойчивы при показателе кислотности от 2 до 4. В сильнокислых растворах он практически нацело диспропорционирует:



Вследствие высокого значения константы равновесия прямой реакции в *кислых* растворах концентрация урана (5+) ничтожно мала.

Устойчивыми являются степени окисления (4+) и (6+), что позволяет широко использовать О-В свойства этой системы для количественных определений.

Потенциал этой пары описывается уравнением Нернста в виде:

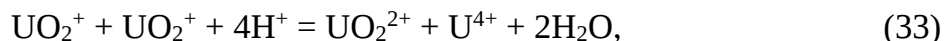
$$E_{UO_2^{2+}/U^{4+}} = E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[UO_2^{2+}][H^+]^4}{[U^{4+}]}. \quad (32)$$

В сернокислом растворе величина стандартного электродного потенциала $E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}}$ составляет +0,407В, в солянокислой среде +0,334 В.

Это смещение потенциала в более положительную область обусловлено преимущественным закомплексовыванием урана(IV) анионами серной или соляной кислот с образованием комплексных ионов типа $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$, $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$, вследствие чего концентрация ионов несвязанных ионов U^{4+} в растворе уменьшается. Это приводит к увеличению логарифмического слагаемого в уравнении Нернста и в целом – к увеличению потенциала $E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}}$.

Механизм О-В процессов в системе $U(VI) \rightleftharpoons U(IV)$ является многостадийным и включает в себя как электронно-ионные, так и чисто

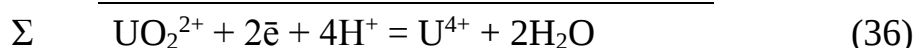
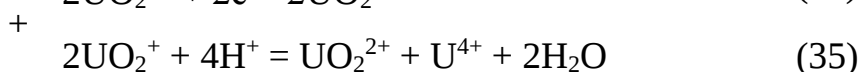
ионные стадии. Процесс восстановления можно представить следующим образом. На первой стадии происходит одноэлектронное восстановление $U(VI) \rightarrow U(V)$ по реакции $UO_2^{2+} + \bar{e} = UO_2^+$. Образующиеся ионы ураноила претерпевают диспропорционирование^{**} по схеме



то есть эта реакция протекает без участия внешних электронов и является чисто ионной

(^{**}диспропорционирование (дисмутация) – химическая реакция, в которой один и тот же ион выступает и в качестве окислителя, и в качестве восстановителя).

В итоге процесс восстановления $U(VI) \rightleftharpoons U(IV)$ можно представить следующей схемой:



В результате реакции образуются ионы, которые содержат один и тот же элемент в разных степенях окисления; иначе говоря, происходит самоокисление-самовосстановление, т. е. передача электронов от одних ионов другим).

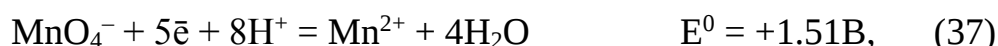
При восстановлении урана(VI) до U(IV) одновременно происходит разрыв связей уран-кислород и последующее образование воды. Реакциям этого типа свойственна некоторая замедленность, что приводит к увеличению продолжительности установления равновесного значения потенциала после добавления каждой порции титранта.

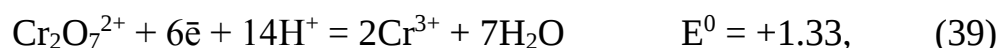
Окислительно-восстановительное титрование урана

В потенциометрических методах определения обычно используют О-В реакции в системе UO_2^{2+}/U^{4+} с применением соответствующих окислителей или восстановителей. Для титрования урана(IV) используют такие окислители, как $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, NH_4VO_3 , $Ce(SO_4)_2$, а для титрования урана(VI) – восстановители типа хрома(II) и титана(III).

Полуреакции соответствующих окислителей и восстановителей и отвечающие им значения потенциалов приведены ниже:

окислительное титрование:



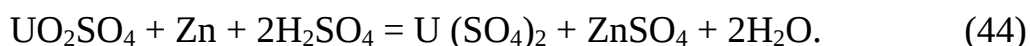


восстановительное титрование:



Из этих данных видно, что движущая сила (разность потенциалов) окислительно-восстановительных процессов существенно превышает таковую для восстановительных процессов. В дополнение к этому нужно отметить, что растворы солей хрома(II) и титана(III) неустойчивы при длительном хранении и вследствие этого их титры изменяются во времени, что требует их постоянного уточнения. Поэтому для потенциометрического определения урана обычно применяют окислительное титрование.

Предварительно уран обязательно восстанавливают до 4-валентного состояния в сернокислой среде (около 2 N) на жидких амальгамах или твердых металлах (цинк, свинец, кадмий и т.д.):



Практически любое окислительное титрование урана(IV) проводят в сернокислой среде или в смеси с ортофосфорной кислотой.

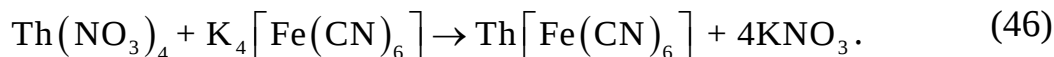
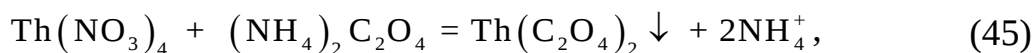
При титровании урана(IV) перманганатом можно определить до 10 мкг урана в 1 мл раствора с точностью 0,5 % отн. Мешают большие количества титана, ванадия, железа, вольфрама, кобальта, никеля, меди, серебра и олова.

Титрование растворами сульфата церия(IV) применяются для определения миллиграммовых количеств урана и плутония при их совместном присутствии в атмосфере азота. Титрование урана(IV) проводят в 4N серной кислоте; плутоний в этих условиях не титруется, поскольку он нацело закомплексован сульфат-ионами и не мешает определению урана. После этого раствор разбавляют водой до концентрации серной кислоты 1N и проводят титрование плутония. Точность определения при этом составляет $\pm 0,3\%$ отн.

4 Лабораторная работа: потенциометрическое титрование тория

Цель работы: Определение концентрации тория методом осадительного потенциометрического титрования

Для определения тория используется осадительное и комплексо-метрическое титрование:



Определение проводят в двух пробах раствора. В первой проводят определение тория осадительным титрованием оксалатом аммония. В это время (параллельно) вторую пробу, предназначенную для комплексометрического титрования ферроцианидом калия, нагревают на отдельной электроплитке до 70-80°C. По окончании осадительного титрования убирают оттитрованный раствор, включают обогрев магнитной мешалки и устанавливают на неё стакан с пробой для комплексометрического титрования.

Оборудование

При проведении работы используется потенциометрическая ячейка, представленная на рисунке 2.13.

Реактивы

1. Нитрат тория – $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 0,1 N раствор.
2. Щавелевая кислота – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 N раствор.
3. Дистиллированная вода.

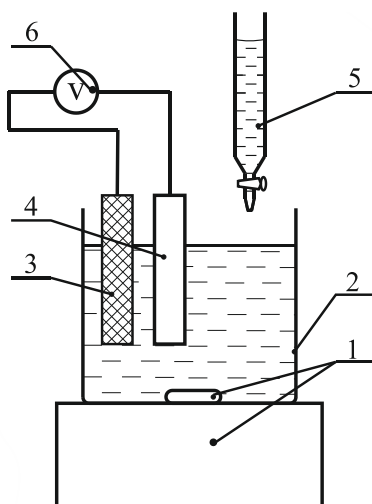


Рис. 5 Схема установки для потенциометрического титрования:
 1 – магнитная мешалка, 2 – химический стакан с раствором,
 3 – индикаторный электрод, 4 – электрод сравнения, 5 – бюретка,
 6 – прибор для измерения ЭДС

Ход работы

Полученный раствор с неизвестной концентрацией азотнокислого урана разбавляют водой до 50 мл (приблизительно), опускают в стакан с раствором мешалку, ставят стакан на привод магнитной мешалки строго по центру. Погружают электроды и закрепляют их в штативе таким образом, чтобы они не мешали вращению мешалки. Бюретку с титрантом установить так, чтобы капли падали в раствор, а не на электроды. Титрование проводят порциями не более 0,5 мл, снимая численные значения разности потенциалов после установления постоянного значения. В качестве измерительного устройства использовать либо цифровой вольтметр, либо иономер (см. инструкцию по эксплуатации). По мере приближения точки эквивалентности объем порций можно уменьшить до 2-3 капель, при этом необходимо помнить, что в этой области постоянное значение потенциала может устанавливаться в течение нескольких минут. Титрование считается законченным, когда характер изменения потенциала станет подобным изменению в начале титрования, т.е. будет изменяться очень слабо.

Результаты измерений записать в таблицу (см. табл. 2.5).

Расчетная часть

На основании полученных данных построить графики в координатах:

$$E - V; \quad \frac{\Delta E}{\Delta V} - \left(V + \frac{1}{2} \Delta V \right); \quad \frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} - V; \quad \frac{\Delta V}{\Delta E} - V \quad (47)$$

по которым определить точку эквивалентности. Содержание урана определяют по формуле:

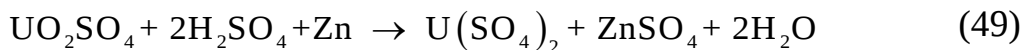
$$m = \frac{V \cdot N \cdot \mathcal{E}}{1000}, \quad (48)$$

где V – объем титранта, пошедшего на титрование, мл; N – нормальность (концентрация) титранта; $\mathcal{E}$ – эквивалентная масса определяемого вещества

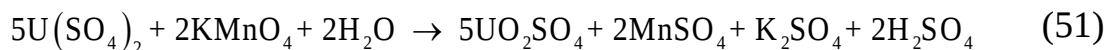
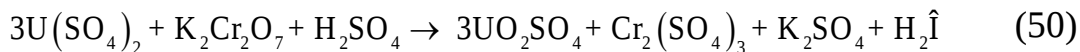
5 Лабораторная работа: потенциметрическое титрование урана

Цель работы: Определение концентрации урана методом окислительного потенциметрического титрования

Для определения содержания урана в растворе его предварительно восстанавливают из шестивалентного до четырехвалентного состояния:



полученный четырехвалентный уран титруется окислителем. Точка эквивалентности определяется методом окислительного потенциометрического титрования. В качестве окислителя используют бихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) либо перманганат калия (KMnO_4):



Оборудование

При проведении работы используется потенциометрическая ячейка, представленная на рисунке 6.

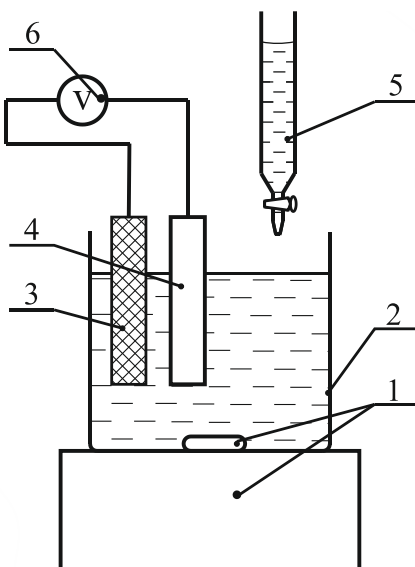


Рис. 6 Схема установки для потенциометрического титрования:

- 1 – магнитная мешалка, 2 – химический стакан с раствором,
3 – индикаторный электрод, 4 – электрод сравнения, 5 – бюретка,
6 – прибор для измерения ЭДС

Реактивы

1. Сульфат уранила – UO_2SO_4 , 0,1 N раствор,
2. Серная кислота – H_2SO_4 ,
3. Цинк гранулированный,
4. Перманганат калия KMnO_4 ,
5. Бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,
6. Дистиллированная вода.

Ход работы

В стакан на 100 или 150 мл с полученной пробой добавить 30-40 мл 2-нормальной серной кислоты, осторожно опустить в раствор мешалку и поставить стакана на привод магнитной мешалки строго по центру. Погрузить в раствор индикаторный электрод и электролитический ключ, соединенный таким образом, чтобы они не мешали вращению мешалки. Бюретку с титрантом установить так, чтобы капли падали в раствор, а не на электроды. Титрование проводят порциями не более 0,5 мл, снимая численные значения разности потенциалов после установления постоянного значения. В качестве измерительного устройства использовать либо цифровой вольтметр, либо иономер (см. инструкцию по эксплуатации). По мере приближения точки эквивалентности объем порций можно уменьшить до 2-3 капель, при этом необходимо помнить, что в этой области постоянное значение потенциала может устанавливаться в течение нескольких минут. Титрование считается законченным, когда характер изменения потенциала станет подобным изменению в начале титрования, т. е. будет изменяться очень слабо. Полученные данные необходимо занести в таблицу 2.5.

Таблица 3

Форма записи результатов измерений

Объем титранта, V, мл.	Э.Д.С. ячейки, E, мВ.	ΔE , мВ.	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta V/\Delta E$

Расчетная часть

На основании полученных данных построить графики в различных координатах:

$$E - V; \quad \frac{\Delta E}{\Delta V} - \left(V + \frac{1}{2} \Delta V \right); \quad \frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} - V; \quad \frac{\Delta V}{\Delta E} - V, \quad (52)$$

по которым определить точку эквивалентности. Содержание урана определяют по формуле:

$$m_U = \frac{V \cdot N \cdot \mathcal{E}}{1000}, \quad (53)$$

где V – объем титранта, пошедшего на титрование, мл; N – нормальность (концентрация) титранта, моль-экв/л; $\mathcal{E}$ – эквивалентная масса определяемого вещества.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ РАБОТЫ

1. Работать только в халате и на отведенном для этой работы месте.
2. Строго выполнять требования инструкций по работе с радиоактивными и агрессивными химическими веществами.
3. Отработанные радиоактивные растворы сливать только в специально предназначенные емкости, а сухие порошки оксидов урана и тория – в специальные сборники.
4. Пользоваться электрической плиткой только с закрытой спиралью.

Основные меры электробезопасности

Поражение постоянным электрическим током может возникнуть при соприкосновении незащищенных участков тела с оголенными токоведущими частями электрической схемы.

Во время выполнения лабораторных работ следует соблюдать некоторые меры предосторожности:

- собирать электрическую схему для электролиза только при выключенном из сети выпрямителе, используя при этом провода с хорошей изоляцией;
- перед включением постоянного тока необходимо тщательно проверить правильность собранной схемы, чтобы избежать короткого замыкания: запрещается подключение схемы в электрическую цепь без ее проверки преподавателем;
- после подачи тока на электролизеры недопустимо касаться оголенных токоведущих частей электросхемы и производить какие-либо переключения в схеме под напряжением;
- крепление образцов в клеммах должно быть надежным, в противном случае возможно искрение, которое может привести к «хлопку» водорода, выделяющегося во время электролиза;
- при неисправностях в схеме и приборах, возникших в процессе выполнения работ (недопустимый нагрев электрических приборов, реостатов, соединительных проводов и т. п.), немедленно обесточить схему и сообщить об этом преподавателю или лаборанту.

Для предотвращения поражения переменным током необходимо, чтобы все электроприборы и электрооборудование были надежно заземлены, а само оборудование должно быть в исправном состоянии. С неисправными электроприборами работать **запрещается**.

При поражении электрическим током:

- пострадавшего необходимо освободить от воздействия электрического тока, отключив электроустановку;

- если ток быстро отключить нельзя, отделить пострадавшего от токоведущих частей руками, изолировав их резиновыми перчатками, сухой тканью и т. п.
- после освобождения пострадавшего от воздействия тока, если он в сознании, уложить его, обеспечить покой, тепло, приток свежего воздуха и немедленно вызвать врача;
- если пострадавший дышит редко и судорожно или дыхание и пульс отсутствуют, то немедленно начать искусственное дыхание, продолжая его до прихода врача.

Контрольные вопросы

- 1 На чем основаны потенциометрические методы анализа?
- 2 Какова сущность потенциометрического титрования? Каковы его достоинства и недостатки?
- 3 Как классифицируют электроды по механизму возникновения потенциала?
- 4 Какие функции выполняют индикаторные электроды и электроды сравнения?
- 5 Какая зависимость выражается уравнением Нернста?
- 6 По каким принципам производят выбор индикаторных электродов для метода потенциометрического титрования?
- 7 Какая величина является аналитическим сигналом в потенциометрических методах?
- 8 Как устанавливают точку эквивалентности в потенциометрическом титровании? В чем достоинства того или иного метода?
- 9 Как определить потенциал индикаторного электрода в точке эквивалентности?
- 10 Чем объясняется происхождение скачка на кривых потенциометрического титрования?
- 11 Что такое равновесный потенциал?
- 12 Почему измерение равновесного потенциала необходимо проводить при $I=0$?
- 13 Какие принципы положены в основу классификации электродов? Что такое электроды I и II рода?
- 14 Какой электрод называют индикаторным, а какой электродом сравнения? Какие требования к ним предъявляют?
- 15 Приведите примеры индикаторных электродов и электродов сравнения, используемых в потенциометрии.
- 16 Назовите основные требования к индикаторному электроду и электроду сравнения.

- 17 Какие факторы влияют на величину скачка потенциала?
- 18 Почему для тория неприменимо окислительно-восстановительное потенциометрическое титрование?
- 19 Что такое комплексоны и что такое комплексонаты?
- 20 Что такое диспропорционирование?
- 21 Напишите реакцию диспропорционирования иона уранила.
- 22 Напишите реакцию диспропорционирования плутония (IV).
- 23 Почему реакция $U^{4+} \leftrightarrow UO_2^{2+}$ протекает замедленно?

Содержание отчётов

После выполнения работы необходимо оформить отчет, который должен содержать:

- титульный лист;
- цель работы;
- краткое описание сущности метода;
- описание хода работы;
- все проделанные расчеты;
- выводы.

Список литературы

1. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа: Учеб. для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. / Под ред. Ю. А. Золотова. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2004. – 503 с: ил.
2. Основы электрохимических методов анализа. Часть 1: учебное пособие / И.И. Жерин, Г.Н. Амелина, А.Н. Страшко, Ф.А. Ворошилов; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 101 с.
3. Будников, Г. К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. – М.: Мир Бином, 2003. – 592 с.
4. Окислительно-восстановительное и комплексонометрическое титрование : практическое пособие / сост. Ермоленко Ю.В., Шипуло Е.В.; под ред. В.В. Кузнецова. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2007. – 60 с.
5. Марков В.К., Виноградов А.В. Уран, методы его определения. М.: Атомиздат, 1964 г. – 464 с.
6. Д.И. Рябчиков, Е.К. Гольбрайх. Аналитическая химия тория. – М.: Изд. АН СССР, 1962. – 296 с
7. Аналитическая химия урана / Под ред. Д.И. Рябчикова, М.М. Сенинина. – М.: Изд. АН СССР, 1962. – 431с.

Учебное издание

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА И ТОРИЯ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по дисциплине «Химические и физико-химические методы анали-
за ядерных материалов» для бакалавров направления 14.03.02
«Ядерная физика и технологии»

Составители

ВОРОШИЛОВ Фёдор Анатольевич
ЖЕРИН Иван Игнатьевич
СТРАШКО Александр Николаевич

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 00.00.2015. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 9,01. Уч.-изд. л. 8,16.
Заказ 000-13. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru