

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«УЛЬЯНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Институт медицины, экологии и физической культуры
Экологический факультет**

Брынских Г.Т., Михеева Л.А.

**РУКОВОДСТВО ДЛЯ ЛАБОРАТОРНО-
ПРАКТИЧЕСКИХ РАБОТ ПО
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Физико-химический анализ

для студентов 2 курса экологического факультета по направлению подготовки ба-
калавр 040301 «Химия» очная форма обучения



Ульяновск, 2019

УДК 543.0 (075.8)
ББК 24.4 я73
Р 85

Печатается по решению учебно-методической комиссии института медицины, экологии и физической культуры.

Рецензент: Доцент кафедры физических методов в прикладных исследованиях, к.ф.н. Гадамская Ирина Вениаминовна

Р 85 Руководство для лабораторно-практических работ по аналитической химии. Физико-химический анализ: для студентов 2 курса экологического факультета по направлению подготовки бакалавр 040301 «Химия» очная форма обучения //Составители: Брынских Г.Т., Михеева Л.А.– Ульяновск: УлГУ, 2019. – 70 с.

УДК 543.0 (075.8)

Методическое пособие разработано в соответствии с рабочей программой по аналитической химии и является руководством для лабораторных занятий для студентов 2 курса экологического факультета по направлению подготовки бакалавр 040301 «Химия».

© Брынских Г.Т., Михеева Л.А.
© Ульяновский государственный университет, 2019г.

Предисловие

Методическое пособие написано в соответствии с программой по курсу "Аналитическая химия" (Количественный анализ) для студентов второго курса экологического факультета по направлению подготовки бакалавров 04.03.01 "Химия" и предназначено для изучения физико-химических методов анализа.

Основная цель пособия – сконцентрировать знания, полученные студентами при изучении лекций и учебной литературы, и подчеркнуть детали, знание которых необходимо при выполнении лабораторных работ.

Практикум содержит сведения об применяемых методах анализа, в том числе дает их общую характеристику и классификацию, описывает основные правила работы в лаборатории и организации рабочего места.

В каждой лабораторной работе излагаются цель и задачи, поставленные перед студентом, принцип используемого метода, ход работы, предлагается проанализировать результаты проведенных исследований и сделать выводы. Представленные в конце каждого раздела контрольные вопросы способствуют лучшему усвоению теоретического материала при самоподготовке.

**Общие правила работы в химических лабораториях.
Во время работы в лаборатории студенты обязаны
соблюдать следующие правила**

1. Студенту в лаборатории отводится постоянное место, и он обязан поддерживать его в чистоте и порядке, а после окончания работы тщательно убирать рабочее место. Все работы, за небольшим исключением, выполняются студентом индивидуально.
2. Выполнять указания преподавателей и лаборантов.
3. Необходимые для работы реактивы находятся на полках лабораторных столов. Концентрированные кислоты и пахучие вещества хранятся в вытяжном шкафу.
4. Сухие реактивы необходимо брать чистым шпателем или специальной ложечкой. При наливании растворов из склянок нужно их держать этикеткой вверх во избежание ее загрязнения.
5. Все реакции проводить с таким количеством веществ, которое указано в описании опыта. Если в руководстве не указано, какое количество необходимо взять, следует брать сухие вещества в небольших количествах – на кончике шпателя или ложечки, а растворы – объемом 1 – 1,5 мл.
6. Неизрасходованные реактивы нельзя выливать обратно в склянки.
7. Остатки дорогостоящих и ядовитых реактивов необходимо сливать в специальные склянки.

Меры предосторожности при работе в лаборатории

1. Все опыты с ядовитыми, неприятно пахнущими веществами и концентрированными растворами проводить только в вытяжном шкафу.
2. Опыты с легковоспламеняющимися веществами необходимо проводить вдали от огня.
3. Не наклоняться над нагреваемой жидкостью или сплавляемыми веществами во избежание попадания брызг на лицо.
4. Не следует вдыхать пахучие вещества и выделяющиеся газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами.
5. При работе с твердыми щелочами и металлическим натрием обязательно надеть защитные очки.
6. При разбавлении концентрированных кислот (особенно серной) нельзя наливать воду в кислоту, можно осторожно при перемешивании наливать кислоту в воду.
7. Пробирку, закреплённую в пробиркодержателе, при нагревании растворов в ней следует держать таким образом, чтобы ее отверстие не было направлено в сторону студента и его соседей по рабочему столу.
8. Необходимо следить за правильной работой горелок и закрывать краны после окончания работы.

Оказание первой помощи в химических лабораториях

1. При попадании на кожу концентрированных кислот следует немедленно промыть обожженное место сильной струей водопроводной воды, после чего наложить повязку из ваты или бинта, смоченного раствором гидрокарбоната натрия. При попадании на кожу концентрированных щелочей следует немедленно промыть обожженное место сильной струей водопроводной воды, после чего наложить повязку из ваты или бинта, смоченного раствором борной. Все указанные растворы есть в лабораторной аптечке. При сильных ожогах после оказания первой помощи следует немедленно обратиться к врачу.
2. При попадании брызг кислоты или щелочи в глаза необходимо немедленно промыть поврежденный глаз большим количеством воды комнатной температуры, после чего сейчас же обратиться к врачу.
3. При ожоге кожи горячими предметами наложить на обожженное место сначала повязку из спиртового раствора танина или перманганата калия, а затем повязку из мази от ожогов.
4. При отравлении хлором, бромом, сероводородом, оксидом углерода (II) необходимо вынести пострадавшего на воздух, а затем обратиться к врачу.
5. При отравлении соединениями мышьяка, ртути и цианистыми солями необходимо немедленно обратиться к врачу.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА (ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ)

Потенциометрия – метод определения различных физико-химических величин и концентраций (активностей) веществ, основанный на измерении электродвижущей силы (ЭДС) обратимых электрохимических цепей, когда индикаторный электрод имеет потенциал, близкий к равновесному значению.

Для потенциометрических измерений собирают гальванический элемент. С этой целью в анализируемый раствор помещают индикаторный электрод и устойчивый электрод сравнения. Для определения абсолютного значения ЭДС такого гальванического элемента необходим потенциалоопределяющий прибор (например, рН-метр).

Индикаторный (рабочий) электрод – это электрод, потенциал которого зависит от концентрации определяемого соединения в растворе, в соответствии с уравнением Нернста.

К индикаторным электродам относят электроды первого и второго рода, окислительно-восстановительные, ионоселективные. Все они подразделяются на электронообменные (на границе электрод – раствор протекают реакции с участием электронов) и ионообменные (на границе металл – раствор протекают ионообменные реакции). К ионообменным электродам относятся мембранные электроды, например, стеклянный электрод.

Электрод сравнения (стандартный) – электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов, по отношению к нему и измеряют потенциал индикаторного электрода. В большинстве своем это электроды второго рода, обладающие определенными свойствами: обратимость, воспроизводимость, стабильность. Чаще всего используются насыщенный каломельный электрод с потенциалом +0,248 В и насыщенный хлор-серебряный электрод с потенциалом +0,201 В.

В основе метода лежит уравнение Нернста:

а) для окислительно-восстановительных электродов

$$E = E^{\circ} \pm \frac{RT}{nF} \cdot \ln a(O)/a(B)$$

б) для электродов первого рода

$$E = E^{\circ} \pm \frac{RT}{nF} \cdot \ln a(M^{n+})$$

где E – потенциал индикаторного электрода, при данной активности вещества в растворе;

E° – стандартный потенциал;

$a(M^{n+})$, $a(O)$, $a(B)$ – активности ионов металла, окисленной и восстановленной форм;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

n – число электронов, участвующих в данной электрохимической реакции; знак "+" ставится в том случае, когда электроактивной частицей является катион, знак "-" – анион.

Если в качестве индикаторного электрода используется стеклянный электрод, уравнение Нернста принимает следующий вид:

$$E = K + 0,059pH,$$

где K – константа, учитывающая потенциал асимметрии стеклянной мембраны, который возникает в связи с наличием напряжений и дефектов стекла.

Значение K нельзя определить с достаточной точностью, поэтому перед работой электроды калибруют при помощи растворов с известными значениями pH .

Потенциометрический анализ широко применяют для непосредственного определения активностей ионов, находящихся в растворе, метод называется – **прямая потенциометрия**, а также для индикации точки эквивалентности при титровании, по изменению потенциала индикаторного электрода в ходе титрования, метод называется – **потенциометрическое титрование**.

В методе потенциометрического титрования используются все типы титриметрических реакций. В ходе потенциометрического титрования измеряют значения ЭДС ячейки после добавления каждой порции титранта. Для определения точки эквивалентности (ТЭ) строят график зависимости величины потенциала электрода (или pH) от объема титранта. Другой способ состоит в расчете изменения потенциала на единицу изменения объема реагента.

Лабораторная работа № 1

Прямая потенциометрия. Определение значения pH раствора с использованием стеклянного электрода.

Цель работы:

1. Освоить методику работы на pH -метре.
2. Определить значение pH неизвестного раствора с использованием стеклянного электрода и рассчитать концентрацию раствора.

Содержание работы:

1. Ознакомление с pH -метром. Подготовка электродов к работе.
2. Измерение значения pH растворов.
3. Расчёт концентрации ионов H^+ в растворе.

Для измерения pH применяют метод прямой потенциометрии с индикаторным стеклянным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения (вспомогательный электрод).

Перед началом работы стеклянный электрод выдерживают в течение суток в дистиллированной воде.

Погружая указанные электроды в анализируемый раствор, измеряют электродвижущую силу, возникшую в гальваническом элементе:

$$\text{ЭДС} = E(\text{ст. эл-да}) - E(\text{х-сер. эл-да})$$

При постоянной величине потенциала электрода сравнения потенциал стеклянного электрода, равен:

$$E(\text{ст. эл-да}) = K + 0,059 \text{ рН}$$

Измерение ЭДС осуществляется лабораторным рН-метром. При работе с рН-шкалой требуется регулировка прибора в соответствии с параметрами применяемого стеклянного электрода:

- 1) настройка по буферному раствору, позволяющая привести в соответствие измеряемому ЭДС с фиксированной точкой на рН-шкале;
- 2) калибровка, учитывающая кривизну электродной функции (по нескольким буферным растворам с разным значением рН).

Экспериментальная часть

Реактивы:

1. Буферные растворы, квалификации "для рН-метра" с рН: 1,68; 4,01; 6,86; 9,18.

Приборы, посуда, оборудование:

1. Стеклянный электрод ЭСЛ-43-07.
2. Хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.
3. рН-метр
4. Стаканчики емкостью 50 мл – 5 шт.

Выполнение работы.

Для определения значения рН исследуемых рабочих растворов с использованием стеклянного электрода собирают гальванический элемент, и его электроды присоединяют к рН-метру (рис.1).

рН-метр включают в сеть переменного тока и оставляют на 5–10 мин для стабилизации температурного режима.

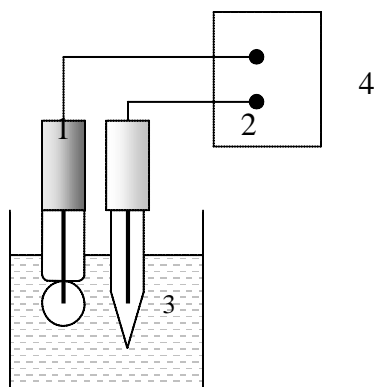


Рис.1. Схема установки для измерения рН раствора со стеклянным электродом:
1– индикаторный стеклянный электрод;
2–хлорсеребряный электрод сравнения
3–стакан с исследуемым раствором;
4– рН-метр

Перед началом измерений необходимо *подготовить рН-метр* пользуясь инструкцией по использованию рН-метра.

Настройка прибора по буферным растворам.

1. Помещают электроды в буферный раствор с рН = 1,68 (диапазон измерений – 1÷4). При необходимости ручкой "калибровка" устанавливают стрелку на нужное значение по шкале прибора.
2. Помещают электроды в буферный раствор с рН = 9,18 и измеряют величину рН. При необходимости ручкой "Крутизна" устанавливают нужное значение, используя соответствующий узкий диапазон измерений (9÷14).
3. Проверяют показания прибора в кислой области, опять используя буфер с рН = 1,68 и ручкой "Калибровка" вновь добиваются показания 1,68 по соответствующей шкале прибора.
4. После настройки прибора по буферам с рН = 1,68 – 9,18 можно приступить к измерению рН анализируемых растворов как кислотных, так и щелочных. При анализе растворов, характеризующихся кислотностью в более узких интервалах рН, для настройки прибора можно использовать буферные растворы с рН = 3,56; 4,01; 6,86.
5. Перед каждым измерением тщательно промывают электроды дистиллированной водой и осторожно промокают капли воды фильтровальной бумагой.

Работа со стеклянным электродом требует высокой аккуратности, т.к. при ударе электрода о стенки и дно стаканчика при погружении электрода в анализируемый раствор возникают микротрещины и электрод выходит из строя.

6. После каждого измерения, при замене анализируемых растворов и после окончания работы обязательно нажимается кнопка выключения измерений.

После настройки прибора приступают к измерению рН электролитов, предложенных для анализа проб.

Для получения от преподавателя проб исследуемой кислоты готовят 3 мерные колбы на 100 мл. Колбы тщательно моют хромовой смесью, водопроводной и дистиллированной водой. В колбу преподавателем наливается 1М раствор исследуемой кислоты в различных количествах—примерно от 5 до 25 мл. В каждой колбе пробу разбавляют водой, доводя объем до метки 100 мл, получают рабочие растворы различной концентрации.

Определяют значения рН рабочих растворов и записывают показания шкалы прибора соответствующего узкого диапазона рН. Рассчитывают концентрации анализируемых проб.

По окончании работы электроды должны оставаться погруженными в дистиллированную воду или 0,1 М раствор соляной кислоты.

Выводы.

Вопросы к теме:

1. Определение и классификация электрохимических процессов. Электрохимический эквивалент.
2. Какой процесс вызывает возникновение электродного потенциала? Что такое стандартный электродный потенциал? Как его определяют экспериментально?
3. Принцип устройства стандартного водородного электрода, электродная реакция. Электрохимический ряд напряжения металлов.
4. Что такое электрод? Какие электроды Вы знаете и каково их назначение? Чем они отличаются?
5. Потенциометрия. В чем сущность потенциометрических методов анализа?
6. Какие виды потенциометрии используются в анализе и на чем они основаны?
7. Напишите уравнения равновесий, определяющих поведение стеклянного и хлорсеребряного электродов при потенциометрическом определении рН?
8. Почему рН-метры необходимо калибровать? Как осуществляется настройка рН-метра?

Лабораторная работа № 2

Прямая потенциометрия.

Определение коэффициенты активности растворов соляной кислоты и степени диссоциации салициловой кислоты.

Цель работы:

1. Проверить правильность теоретических выкладок для расчетов коэффициента активности в первом приближении по теории Дебая-Хюккеля, сравнив расчетные и экспериментальные значения f .
2. Определить степени диссоциации салициловой кислоты, сравнить полученные данные с рассчитанными по уравнению Оствальда.

Содержание работы:

1. Приготовить раствор сильного электролита (соляной кислоты) и слабого электролита (салициловой кислоты).
2. Измерение рН раствора соляной кислоты при различных значениях концентрации и расчет коэффициента активности.
3. Измерение рН раствора салициловой кислоты при различных значениях концентрации и расчет степени диссоциации.

Потенциометрические методы анализа основаны на использовании зависимости электрохимического потенциала индикаторного электрода от активности (концентрации) определяемого вещества в анализируемом растворе. В идеальном случае такая зависимость описывается уравнением Нернста:

$$E_{\text{ме}} = E_{\text{ме}}^{\circ} \pm \frac{2,3RT}{nF} \lg a(\text{Me}^{n+}),$$

где E – измеряемая ЭДС электрохимической цепи, мВ; a – активность определяемого иона.

Потенциометрическая ячейка состоит из двух электродов: индикаторного электрода и электрода сравнения (рис. 2)

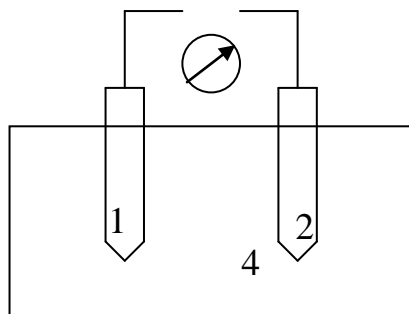


Рис. 2 Схема потенциометрической ячейки

- 1 – индикаторный электрод;
- 2 – электрод сравнения;
- 3 – измерительный прибор;
- 4 – исследуемый раствор

Потенциал электрода сравнения (стандартного) поддерживается постоянным за счет установления на нем равновесия определенной реакции и служит точкой отсчета. Потенциал индикаторного электрода зависит от активности определяемого иона в анализируемом растворе.

В зависимости от вида протекающей на индикаторном электроде электрохимической реакции, можно выделить несколько типов электродов:

Тип индикаторного электрода	Электрохимическая реакция, определяющая потенциал электрода
1. Окислительно-восстановительный Pt O _x , X (редокс электрод) – инертный металл в сочетании с окислительно-восстановительной системой	$\text{XOx} + m\text{X} + ne = y\text{Red} + \text{Z}^z$ $E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}^x a_x^m}{a_{\text{red}}^y a_z^z}$ $\text{M}^{n+} + ne = \text{M}$ $E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{M}^{n+}}$
2. Электрод первого рода	$\text{MA} + ne = \text{M} + \text{A}^{n-}$ $E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{A}^{n-}}$
3. Электрод второго рода – на нем протекает окислительно-восстановительная реакция, приводящая к растворению или осаждению труднорастворимой соли	$E = E_0 \pm \frac{RT}{nF} \ln(a_i + k_{ij} a_j^{z_i/z_j})$, K _{ij} – коэффициент селективности, a _i , a _j , z _i , z _j – активности и заряды определяемого и мешающего ионов
4. Мембранный ионоселективный электрод	

В первых трех типах электродов потенциал определяется процессом переноса электронов между ионами в растворе с металлом:

1) Окислительно-восстановительные электроды - электроды, изготовленные из инертного материала (например, Pt, Au), служат переносчиками электронов от восстановленной формы к окисленной, и их потенциал является функцией соотношения активностей окисленной и восстановленной форм определяемого вещества.

Примером окислительно-восстановительного электрода, применяемого в рН-метрии, может служить хингидронный электрод. Хингидрон – малорастворимое молекулярное соединение хинона и гидрохинона – C₆H₄O₂ · C₆H₄(OH)₂. В растворе хингидрон расщепляется, образуя обратимую окислительно-восстановительную систему:



Состояние равновесия между окисленной и восстановленной формами зависит от концентрации водородных ионов раствора. Насыщенный раствор гидрохинона с погруженным в него платиновым электродом называется хингидронным электродом.

2) Электроды первого рода - металлы, представляющие собой восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной системы (Pb, Ag, Cu и др.). При погружении такого электрода в раствор электролита, содержащий одноименный с металлом электрода ион, создается разность потенциалов между электродом и раствором, которая зависит от активности соответствующего иона металла. Газовые электроды (например, водородный) также относятся к электродам первого рода. Данные электроды широкого практического значения не имеют.

3) Электроды второго рода – представляют собой металлические электроды, покрытые тонким слоем труднорастворимого соединения металла из которого изготовлен электрод и помещенные в раствор соли, содержащей тот же анион, что и в малорастворимой соли на поверхности металла (например, AgCl/Ag, KCl). Электроды такого типа чувствительны к соответствующим анионам, находящимся в растворе и разность потенциалов зависит от активности этих анионов. Они широко используются на практике и служат либо как индикаторные электроды для определения анионов, либо как электроды сравнения. Существенный недостаток этих электродов – теряют работоспособность в присутствии окислителей.

В случае **мембранных ионоселективных электродов** потенциалопределяющим является процесс ионного обмена между мембраной и раствором. Важнейшей частью *ионоселективных электродов* является полупроницаемая мембрана – тонкая пленка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого и обладающая способностью пропускать преимущественно ионы одного вида. Разность потенциалов зависит от активности этого иона.

Стандартные электроды. Величины стандартных электродов хорошо проверены и известны. Все эти электроды представляют электроды второго рода, содержащие насыщенный раствор электролита с анионом малорастворимой соли. Такое устройство обеспечивает неизменность потенциала электрода даже в том случае, если через него проходит электрический ток.

В качестве стандартных электродов чаще всего используют каломельный электрод, хлорсеребряный электрод.

Индикаторные электроды. В потенциометрии используют два основных класса индикаторных электродов: металлические и мембранные. Эти электроды отличаются по механизму формирования измеряемого потенциала.

- 1) На межфазных границах металлических электродов протекают реакции с участием электронов. Среди этих электродов различают активные (электроды первого и второго) и инертные (окислительно-восстановительные).
- 2) Восстановительные электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные реакции, называют мембранными или ионообменными (ионоселективными).

Примером мембранного электрода может служить стеклянный электрод, который применяется для определения концентрации ионов водорода – рН.

Для определения рН растворов измеряется ЭДС цепи, составленной из стеклянного электрода, индикаторного и ионоселективного) и электрода сравнения (хлорсеребряного):



Измерение рН растворов сильных электролитов, например, соляной кислоты различных концентраций позволяет рассчитать коэффициенты активности по экспериментальным данным: рН = 4 – исследуемый раствор $\lg a(\text{H}^+)$

$$f_{\text{экс}} = a(\text{H}^+) / C(\text{HCl})$$

Теоретические значения можно рассчитать, согласно теории сильных электролитов, зная ионную силу растворов: с $I > 0,01$ по формуле

$$\lg f = (-0,5z^2 \sqrt{I}) / (1 \sqrt{I})$$

а для растворов с $I < 0,01$ - по приближенной формуле

$$\lg f = -0,5z^2 \cdot \sqrt{I}$$

для бинарного однозарядного электролита $\lg f_{\pm} = -0,508 \cdot z_i^2 \cdot I^{1/2}$
где I – ионная сила раствора.

Для разбавленных водных растворов сильных электролитов ионная сила определяется как полусумма произведения концентраций ионов на квадрат их заряда.

$$I = 0,5 \cdot \sum C_i z_i^2$$

где z_i – заряд каждого иона, C_i – концентрация каждого иона.

Измерение рН растворов слабых электролитов, например, салициловой кислоты разных концентраций позволяет рассчитать степень диссоциации электролита, проверить, как она изменяется с разбавлением.

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+)$$

$$\alpha_{\text{экс}} = a(\text{H}^+) / C(\text{HCl})$$

Теоретическое значение α можно рассчитать по закону разбавления Оствальда, учитывая, что для электролитов средней силы нельзя принять приближение $(1-\alpha) = 1$

$$K_{\text{дисс}} = \alpha^2 C / (1-\alpha)$$

Экспериментальная часть

Реактивы: раствор HCl – 0,1 М, салициловая (2-гидроксibenзойная) кислота), ч.д.а., М ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$)=138,12 г/моль, $K_{\text{дисс}} = 1,1 \cdot 10^{-3}$

Приборы, посуда, оборудование: иономер универсальный (рН-метр), электрод стеклянный – индикаторный, электрод хлорсеребряный – электрод сравнения, пипетки мерные на 25 мл и 5 мл, стаканы химические на 50-100 мл.

Часть А. Определение коэффициента активности сильного электролита

Порядок выполнения работы

По заданию преподавателя из 0,1 М раствора соляной кислоты путем последовательного разбавления готовят рабочие растворы объемом 25 мл с концентрацией 0,01 М и 0,001 М.

Определяют значения рН трех растворов, начиная с самого разбавленного. Между измерениями электроды промывают дистиллированной водой, проверяют рН по дистиллированной воде, затем осторожно промокают капли воды фильтровальной бумагой (НЕ ВЫТИРАТЬ). По окончании работы промытые электроды оставляют в дистиллированной воде (НЕ НА ВОЗДУХЕ).

Запишите электрохимическую схему цепи.

Результаты определений и расчетов по теоретическим и экспериментальным данным занесите в таблицу, сделайте выводы.

Таблица

Результаты определений и расчетов по теоретическим и экспериментальным данным

№ р-ра	рН эксп.	$a(\text{H}^+)$	С (HCl)	f (теор.)	f (эсп.)

Часть Б. Определение степени диссоциации слабого электролита

Порядок выполнения работы

Получив от преподавателя сантимолярный раствор салициловой кислоты, готовят 50 мл миллимолярного раствора путем десятикратного разбавления исходного раствора кислоты. Переливают растворы с салициловой кислотой в стаканчики для измерения рН.

Измеряют рН двух растворов, начиная с разбавленного. Показания снимают по верхней шкале рН в узком интервале. Между измерениями электроды промывают дистиллированной водой, при хорошо промытых электродах рН дистиллированной воды должна быть между 5 и 6, затем осторожно протраивают капли воды фильтровальной бумагой (НЕ ВЫТИРАТЬ). По окончании работы промытые электроды оставляют в дистиллированной воде (НЕ НА ВОЗДУХЕ).

Запишите электрохимическую схему цепи, расчеты и экспериментальные данные занесите в таблицу.

Таблица

№ раствора	С раствора	pH эксперим.	α эксперим.	α теоретич.

Вывод

Вопросы к теме:

1. Почему меняется окислительно-восстановительный потенциал? Какая зависимость выражается уравнением Нернста? Поясните смысл входящих в него величин.
2. Какие факторы влияют на направление окислительно-восстановительной реакции?
3. Как устроен гальванический элемент? Какие реакции протекают при его работе? Как возникает ЭДС гальванического элемента?
4. Как классифицируются электроды, используемые в потенциометрии?
5. Электроды сравнения – хлорсеребряный и каломельный. Их устройства, функции, принципы действия, электродные реакции.
6. Классификация индикаторных электродов. Их функция и отличия от электродов сравнения.
7. Приведите примеры металлических индикаторных электродов 1-го и 2-го рода. Объясните механизм их действия.

Лабораторная работа № 3

Прямая потенциметрия. Определение нитрат-ионов

Цель работы:

1. Научиться готовить серию стандартных растворов для построения градуировочного графика.
2. Научиться определять содержание нитратов в тканях растений.

Содержание работы:

1. Приготовление стандартных растворов.
2. Анализ стандартных растворов и построение градуировочного графика.
3. Анализ исследуемого раствора.
4. Определение NO_3^- в растениях.

Краткие теоретические сведения

Определение нитрат-ионов основано на измерении ЭДС (E) элемента, составленного из нитрат-селективного электрода и электрода сравнения с последующим расчетом концентрации NO_3^- в растворе.

В состав нитрат-селективного электрода входит пластифицированная мембрана, состоящая из жидкого ионообменника, реагирующего на изменение концентрации нитрат-ионов в растворе. Анализируемые растворы не должны содержать органические соединения, способные как загрязнять, так и растворять активную форму электрода. Некоторые анионы при высоких концентрациях снижают чувствительность ион-селективного электрода, что вызывает дрейф потенциала. Электродную функцию можно восстановить, выдерживая электрод в дистиллированной воде с последующим содержанием его в растворе NaNO_3 или KNO_3 с концентрацией 0,1 М.

Концентрацию нитрат-ионов определяют методом градуировочного графика.

Экспериментальная часть

Реактивы: сульфат калия – 0,1 М раствор, нитрат калия или натрия (к).

Приборы, посуда, оборудование: иономер лабораторный, индикаторный нитрат-селективный электрод, хлорсеребряный электрод сравнения.

Порядок работы:

Для проведения анализа собирают установку как показано на рис 2., используя соответствующие электроды.

Приготовление стандартных растворов

Рассчитывают массу навески NaNO_3 или KNO_3 , необходимую для приготовления 100 мл 0,1 М раствора.

На аналитических весах взвешивают рассчитанную массу препарата, количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 100 мл и растворяют в воде. После растворения соли объем доводят до метки водой. Ме-

тодом последовательного разбавления в колбах вместимостью 50 мл готовят серию из 4-5 стандартных растворов в интервале концентраций от 0,01 до 0,00001 моль/л, добавляя в растворы по 5 мл K_2SO_4 . Каждый последующий раствор готовят разбавлением предыдущего.

Анализ стандартных растворов и построение градуировочного графика.

Измерения начинают с наиболее разбавленного раствора. Стандартные растворы последовательно помещают в электрохимическую ячейку и измеряют ЭДС цепи. Отсчет показаний на иономере проводят после достижения устойчивого значения потенциала нитрат-селективного электрода. Обычно это занимает от 3 до 7 мин. После каждого измерения электрохимическую ячейку и электроды тщательно промывают дистиллированной водой и протирают фильтровальной бумагой. Результаты измерения ЭДС в растворах NO_3^- записывают в таблицу.

По полученным данным строят градуировочный график в координатах E - pNO_3^- .

Таблица

Результаты измерения ЭДС в растворах NO_3^-

$C(NO_3^-)$, моль/л	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	C_x
pNO_3^-	2	3	4	5	$(pNO_3^-)_x$
E , мВ					E_x

Анализ исследуемого раствора

Анализируемый раствор, полученный от преподавателя, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 10 мл K_2SO_4 , доводят объем до метки дистиллированной водой и измеряют потенциал системы (E_x). По градуировочному графику находят $(pNO_3^-)_x$ в исследуемом растворе и рассчитывают $C_x(pNO_3^-)$, а затем массу нитрат-ионов в пробе.

Определение NO_3^- в растениях

При определении содержания нитратов в тканях растений точную навеску овощей массой 5 г помещают в колбу вместимостью 200 мл. Добавляют 100 мл воды, закрывают колбу пробкой и интенсивно перемешивают содержимое колбы не менее 5 минут. Дают отстояться в течение 15-20 минут, отбирают 20 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 10 мл K_2SO_4 , и доводят до метки дистиллированной водой. Полученным раствором заполняют электрохимическую ячейку, погружают электроды и проводят измерение ЭДС (E_x). Содержимое (мг/кг) нитрат-ионов рассчитывают с помощью градуировочного графика с учетом произведенных разбавлений и массы анализируемого образца.

Вывод

Вопросы к теме:

1. Прямая потенциометрия. Сущность метода.
2. Каковы основные типы ионоселективных электродов? Как они устроены и на чем основан принцип их действия? Какие характеристики имеют ионоселективные электроды?
3. Какими свойствами должен обладать материал, из которого изготавливают:
а) жидкие мембраны, б) твердые мембраны для ионоселективных электродов?
4. Какие способы определения концентрации ионов с помощью ионоселективных электродов Вы знаете?
5. Как строятся градуировочные графики для потенциометрических определений.
6. Какой вид имеют градуировочные графики при проведении прямых потенциометрических измерений с помощью ионоселективных электродов:
а) для катионов, б) для анионов.
7. Укажите достоинства и недостатки прямой потенциометрии и потенциометрического метода анализа.
8. Каково устройство нитрат селективного электрода? Почему потенциал нитрат селективного электрода зависит от активности нитрат-ионов?
9. В каких координатах строят градуировочный график при определении нитрат-ионов? Как рассчитывается молярная концентрация нитрат-ионов в растворе?

Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода. Это наблюдается, в том случае когда хотя бы один из участников реакции титрования является участником электродного процесса.

Главная особенность потенциометрического титрования - это использование различных видов электродов от выбора которых напрямую зависит точность проведенных исследований. Поэтому при проведении титрования надо учитывать особенности различных электродов. Если есть возможность выбора - предпочтение следует отдавать электродам с наименьшим электрическим сопротивлением, т.к. это позволит снизить электростатические наводки и сделать измерения более точными, быстрыми и комфортными.

Виды потенциометрического титрования

Классификация потенциометрических методов анализа такова же, как и у обычного объемного анализа. В ее основу положены типы химических ре-

акций: нейтрализации, осаждения, комплексобразования, окисления - восстановления и т.п.

Кисотно-основное титрование используют для нахождения концентраций сильных кислот и оснований, слабых кислот и их солей во всех случаях, когда использование цветных индикаторов затруднено.

Принцип **метода осаждения и комплексобразования** состоит в получении исследуемых ионов в виде нерастворимых веществ или в виде стойких растворимых комплексных соединений. В этом случае при титровании изменяется концентрация иона металла в растворе. Как индикаторные используют серебряный и ртутный электроды.

Индикаторными электродами в методах потенциометрического титрования, использующих **реакции осаждения**, служат металлические или мембранные электроды, чувствительные к определяемому иону или иону-осадителю. Практически по методу осаждения могут быть определены катионы серебра, ртути, цинка, свинца, анионы хлора, брома, иода и некоторые другие. Смесь галогенидов, например I^- и Cl^- , может быть оттитрована без разделения нитратом серебра. Серебряный электрод позволяет фиксировать два скачка в ходе такого титрования. Первый скачок свидетельствует об оттитровывании иодид-иона и может быть использован для расчета содержания этого иона, второй скачок относится к окончанию осаждения хлорид-иона. По второму скачку можно рассчитать суммарное содержание галогенидов или концентрацию хлорид-иона, если концентрация иодид-иона будет известна из данных по титрованию до первого скачка.

При **окислительно-восстановительном титровании** индикаторными электродами будут индифферентные металлы: платина, палладий и золото. Наиболее часто в потенциометрии используют гладкий платиновый электрод. Переход потенциала индикаторного электрода от одной окислительно-восстановительной системы к другой сопровождается скачком потенциала и свидетельствует об окончании процесса титрования.

Кривые окислительно-восстановительного титрования могут быть построены в координатах или $pM - V$ (титранта) или $E - V$ (титранта), E – потенциал системы, V (титранта) – объем титранта.

Лабораторная работа № 4

Определение рН и содержания щелочи в растворах потенциометрическим методом.

Цель работы:

1. Научиться собирать установку для потенциометрического титрования.
2. Освоить методику потенциометрического титрования. Использовать приобретенные навыки для потенциометрического титрования.

Содержание работы:

1. Определить рН буферных растворов и питьевой воды.
2. Определить содержание щелочи в растворе методом потенциометрического титрования.
3. Рассчитать результаты эксперимента и построить кривые титрования.
4. Рассчитать массу щелочи в растворе.

Экспериментальная часть

Реактивы: буферные растворы с различными значениями рН; HCl – 0,1 М; NaOH – 0,5 М, универсальная индикаторная бумага.

Приборы, посуда, оборудование: рН-метр (рН-340 и рН-150); установка для потенциометрического титрования; стаканы вместимостью 50 и 100 мл; цилиндр вместимостью 50 мл; мерная колба вместимостью 100 мл; пипетка вместимостью 10 мл; микробюретка вместимостью 5 и 10 мл; хлорсеребряный и стеклянный электроды.

Часть А. Определение рН буферных растворов и питьевой воды.

Стеклянной палочкой переносят по 2 капли исследуемых растворов на универсальную индикаторную бумагу. Сравнивают окраску сырого пятна, полученного на бумаге, с цветной шкалой. Определяют приближенное значение рН. Уточняют полученные значения рН растворов путем измерения рН с помощью рН-метра.

Для измерения рН исследуемого раствора подготовленные электроды помещают в стакан с раствором, отмечают показания стрелки на нижней шкале прибора и после установления переключателей "пределы измерения" и "размах" на соответствующих диапазонах рН проводят отсчет показаний по верхней шкале прибора. Переключатель "размах" снова переводят в положение "15 рН". Выключают прибор, электроды осторожно промывают водой и оставляют погруженными в воду или раствор HCl. Результаты определения рН с помощью индикаторной бумаги и рН-метра сравнивают и заносят в тетрадь.

Часть Б. Определение содержания щелочи в растворе методом потенциометрического титрования.

Для проведения потенциометрического титрования собирают установку, как показано на рис. 3.

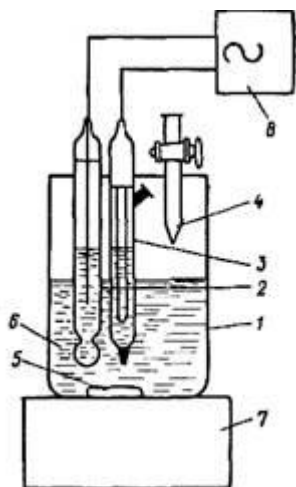


Рис. 3. Схема электрохимической ячейки для потенциометрического титрования

- 1 – химический стеклянный стакан;
- 2 – исследуемым раствор;
- 3 – хлорсеребряный электрод сравнения;
- 4 – бюретка со стандартным раствором;
- 6 – стеклянный индикаторный электрод;
- 5,7 – магнитная мешалка;
- 8 – рН-метр.

В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают анализируемый раствор, доливают до метки дистиллированную воду и тщательно перемешивают. В ячейку для титрования вносят мерной пипеткой 10 мл анализируемого раствора, добавляют 40 мл дистиллированной воды, погружают электроды, включают магнитную мешалку и титруют стандартным раствором HCl , добавляя титрант порциями по 0,5 мл. После добавления каждой порции титранта дают установиться показаниям прибора и записывают результаты измерения рН. По достижении скачка рН, титрование продолжают до незначительного изменения рН. Определения проводят 2 – 3 раза.

Результаты титрования заносят в таблицу. По данным титрования строят кривые титрования в координатах рН, V и $\Delta\text{pH} / \Delta V$, V. По кривым титрования находят точки эквивалентности и определяют объем титранта, израсходованный на титрование. Рассчитывают массу щелочи в анализируемом растворе.

Выводы

Вопросы к теме:

1. В чем сущность метода потенциометрического титрования? Укажите его достоинства и недостатки
2. В каких координатах строят кривые потенциометрического титрования? Какой вид они имеют? От чего зависит вид кривых титрования?
3. Укажите способы нахождения точки эквивалентности при потенциометрическом титровании.
4. Какие титранты используются в методе потенциометрического титрования?
5. Какие требования предъявляются реакциям, используемым в потенциометрическом титровании?
6. Приведите примеры потенциометрического титрования с использованием реакций нейтрализации, осаждения и окисления-восстановления.
7. Какую систему электродов следует выбрать при потенциометрическом кислотно-основном титровании?
8. Как устроен стеклянный электрод? На чем основана функция ионной селективности группы стеклянных электродов?
9. Почему потенциал стеклянного электрода зависит от концентрации ионов водорода?
10. Выберите верный ответ. Аналитическим сигналом в потенциометрии является: а) сила тока; б) электропроводность; в) количество электричества; г) ЭДС электрохимической ячейки?

Лабораторная работа № 5

Потенциометрическое титрование. Определение массовой доли гидрохинона в образце

Цель работы:

1. Закрепить навыки взвешивания на аналитических весах.
2. Научить определять содержания органического вещества в образце методом оксидиметрического титрования, показать преимущества потенциометрической индикации точки эквивалентности.

Содержание работы:

1. Расчет навески гидрохинона и взвешивание ее на аналитических весах.
2. Приготовление раствора для анализа.
3. Потенциометрическое титрование.
4. Построение кривой титрования в координатах $V(\text{титранта}) = f(E)$.
5. Определение массовой доли гидрохинона в образце.

Фенолы вообще, а многоатомные даже в большей степени, проявляют выраженные восстановительные свойства, легко окисляясь при хранении на воздухе и в растворах. Токсичность такого вида соединений в водоемах также обусловлена интенсивным поглощением кислорода при окислении. Потенциометрическое определение гидрохинона основано на реакции превращения его в хинон $C_6H_4O_2$ под действием сильного окислителя. В ходе титрования раствор приобретает коричневую окраску, интенсивность которой возрастает по мере приближения к точке эквивалентности



Экспериментальная часть

Реактивы: раствор дихромата калия 0,1000 Н, раствор серной кислоты (1:5) или (1:3), гидрохинон (1,4-дигидроксибензол), $M(C_6H_4(OH)_2) = 110,11$ г/моль.

Приборы, посуда, оборудование: иономер универсальный, установка для титрования (бюретка, стаканчик и магнитная мешалка), электроды – платиновый и хлоридсеребряный, весы аналитические, бюкс стеклянный и скальпель для взятия навески, мерные колбы на 100 и 50 мл, воронки, пипетки на 10 мл.

Для проведения анализа собирают установку как показано на рис 3.

Рассчитывают навеску гидрохинона, необходимую для приготовления 100 мл 0,1 М раствора гидрохинона и взвешивают ее на аналитических весах в бюксе. Все расчеты и результаты взвешиваний пустого бюкса и с навеской заносят в тетрадь.

В мерной колбе готовят раствор кислоты путем растворения навески. Для этого в бюкс с кислотой добавляют немного дистиллированной воды и переносят растворенную часть навески через воронку в колбу. Операцию по-

вторяют до полного растворения навески, несколько раз промывают бюкс из промывалки водой и сливают в колбу, обмывают также и воронку. Затем доводят в колбе объем раствора до метки, закрывают пробкой и перемешивают.

В мерную колбу на 50 мл отбирают 5 мл раствора гидрохинона, добавляют 10 мл раствора серной кислоты, доводят до метки водой, затем перемешивают содержимое колбы.

Полученный раствор переливают в стаканчик для титрования. Электроды закрепляют в держателе и опускают их в стаканчик. Снимают первоначальное показание прибора в мВ. Включают магнитную мешалку. Титрование проводят, приливая раствор титранта вначале по 0,5 мл, когда изменение потенциала между соседними определениями превысит 20 мВ, начинают добавлять по 0,2 мл титранта. Если изменение превышает 30÷40 мВ, титрант добавляют по каплям. По достижении точки эквивалентности добавляют избыток раствора дихромата (от 3 до 5 мл), пока изменение потенциала не будет происходить медленно.

По этой же методике проводят параллельное титрование.

Строят кривые титрования в координатах V (титранта) = f (E), находят по ним точку эквивалентности как точку перегиба, находят объем титранта в точке эквивалентности и рассчитывают содержание гидрохинона в растворе. Затем определяют массовую долю гидрохинона в образце.

Вывод

Вопросы к теме:

1. Какие титранты используются в методе потенциметрического титрования окисления-восстановления?
2. Для определения ЭДС в данной работе в качестве индикаторного электрода следует выбрать: а) стеклянный, б) каломельный, в) медный; г) платиновый? Какая реакция протекает на границе раздела «поверхность электрода – раствор» в этом случае?
3. Какие факторы влияют на величину скачка потенциалов при потенциметрическом титровании методом окисления-восстановления?
4. Как оценивается правильность и воспроизводимость метода анализа?
5. Почему при потенциметрическом титровании в ряде случаев целесообразно использовать неводные растворы?
6. Применение методов прямой потенциметрии и потенциметрического титрования.

Лабораторная работа № 6

Определение содержания ионов кобальта (II) в растворе

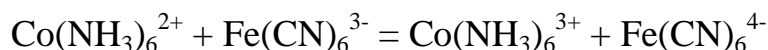
Цель работы:

1. Используя оксидиметрическое титрование с потенциометрической индикацией точки эквивалентности, определить содержание ионов кобальта (II) в растворе.
2. Закрепить навыки расчета кривых титрования.

Содержание работы:

1. Приготовление раствора для анализа.
2. Потенциометрическое титрование полученного раствора.
3. Построение кривых титрования в координатах $V(\text{титранта}) = f(E)$.
4. Расчет содержания ионов кобальта (II) в исходном растворе.

Потенциометрическое титрование основано на реакции окисления комплексных ионов кобальта (II) гексацианоферратом (III) калия в аммиачной среде:



Экспериментальная часть

Реактивы: раствор гексацианоферрата (III) калия 0,1 М, раствор хлорида аммония 20%-й, водный раствор аммиака, 25%-й, раствор соли кобальта (II) с неизвестной концентрацией.

Приборы, посуда, оборудование: иономер универсальный, установка для титрования (бюретка, стаканчик и магнитная мешалка), электроды – платиновый и хлорсеребряный, мерные колбы на 50 мл, пипетки на 5 и 10 мл.

Для проведения анализа собирают установку как показано на рис 3, используя соответствующие электроды

В мерную колбу на 50 мл отмеряют 5-10 мл раствора соли кобальта, добавляют 10 мл 20%-ного раствора хлорида аммония и 10 мл 25%-ного раствора аммиака, доводят объем до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Полученный раствор переливают в стаканчик для титрования. Электроды закрепляют в держателе и опускают их в стаканчик. Снимают первоначальное показание прибора в мВ. Включают магнитную мешалку. Титрование проводят, приливая раствор титранта вначале по 0,5 мл, когда изменение потенциала между соседними определениями превысит 20 мВ, начинают добавлять по 0,2 мл титранта. Если изменение превышает 30÷40 мВ, титрант добавляют по каплям. По достижении точки эквивалентности добавляют избыток раствора дихромата (от 3 до 5 мл), пока изменение потенциала не будет происходить медленно (конечная ветвь кривой).

По этой же методике проводят параллельное титрование.

Строят кривые титрования в координатах V (титранта) = $f(E)$, находят по ним точку эквивалентности как точку перегиба. Рассчитывают содержание ионов кобальта (II) в исходном растворе.

Вывод

Вопросы к теме:

1. Как рассчитывается потенциал окислительно-восстановительного электрода.
2. Как строятся кривые титрования? Как графически по кривой титрования находят точку эквивалентности?
3. Преимущества потенциометрического метода индикации точки эквивалентности по сравнению с визуальным.

Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрия – совокупность электрохимических методов анализа, основанных на измерении электропроводности жидких электролитов, которая пропорциональна их концентрации.

Достоинства кондуктометрии: высокая чувствительность (нижняя граница определяемых концентраций $\sim 10^{-4}$ - 10^{-5} М), достаточно высокая точность (относительная погрешность определения 0,1-2%), простота методик, доступность аппаратуры, возможность исследования окрашенных и мутных растворов, а также автоматизации анализа.

Методы кондуктометрии бывают постоянно токовые и переменного тока последние могут быть низкочастотными (частота тока $< 10^5$ Гц) или высокочастотными ($> 10^5$ Гц).

В зависимости от наличия или отсутствия контакта между электролитом и входными цепями измерительного прибора различают контактную и бесконтактную кондуктометрию. Наиболее распространены контактный низкочастотный и бесконтактный высокочастотный методы.

подавляющая часть измерений электропроводности растворов электролитов осуществляется с помощью контактных переменного-токовых кондуктометрических ячеек.

Прямой кондуктометрический анализ проводят с помощью кондуктометров, измеряющих удельную электропроводность, или же используют мосты переменного, при этом измеряется сопротивление и рассчитывается удельная электропроводность.

Сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами l и обратно пропорционально площади их поверхности S

$$R = \rho \cdot l/S,$$

где R – электрическое сопротивление, Ом; S – площадь поперечного сечения, m^2 ; l – длина, м, ρ - удельное сопротивление (Ом · см).

В ФХА принято пользоваться диаграммами «удельная электропроводность χ – состав».

Удельная электропроводность χ - величина обратная удельному сопротивлению $\chi = 1/\rho$

Удельной электропроводностью χ называется электропроводность электрического проводника площадью сечения 1 кв. метр и длиной 1 метр. Единицей измерения является Сименс на метр (См/м), хотя чаще используются и другие единицы измерения.

По удельной электропроводности растворы условно классифицируют на:

проводящие с $\chi \sim 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и выше;

умеренно проводящие с $\chi: 10^{-7} - 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;

непроводящие – χ ниже $10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Электропроводимость раствора зависит от подвижности ионов: чем выше подвижность ионов, тем больше электропроводимость раствора.

Эквивалентной электропроводностью λ называется удельная электропроводность 1Н раствора электролита: $\lambda = k / C_{\text{ЭКВ}}$, где $C_{\text{ЭКВ}}$ - концентрация электролита в г-экв/м³.

Удельная и эквивалентная электропроводность взаимосвязаны:

$$\chi = C_{\text{ЭКВ}} \cdot \lambda / 1000$$

Основными факторами, влияющими на электропроводность растворов являются:

1. **Концентрация.** Анализ проводится только разбавленных растворов. В очень разбавленных растворах (предельно разбавленных) эквивалентная электропроводность (λ_0) является постоянной характеристикой раствора, не зависящей от изменения концентрации электролита, т.е. в разбавленных растворах электропроводность прямо пропорциональна количеству заряженных частиц – ионов. Для растворов сильных электролитов область предельного разбавления простирается до концентрации 0,0001Н, а с небольшой погрешностью можно считать границей предельного разбавления концентрацию 0,001Н.

Предельная эквивалентная электропроводность раствора электролита равна сумме эквивалентных электропроводностей катиона и аниона.

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

Данное уравнение отражает закон независимого движения ионов (Ф. Кольрауш 1897).

Концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации имеет вид:

$$\lambda = \lambda_0 + k \cdot \sqrt{C_{\text{ЭКВ}}}, \text{ (уравнение Онзагера)}$$

где k – эмпирическая константа.

С уменьшением концентрации электролита эквивалентная электропроводность возрастает, а при бесконечно больших разбавлениях стремится к предельному значению λ_0 . Пользуясь этим определением, легко сделать прогноз электропроводности любого раствора:

$$k = (\lambda_0^+ + \lambda_0^-) \sqrt{C_{\text{ЭКВ}}}$$

Значения предельных эквивалентных электропроводностей катиона и аниона (λ_0^+ и λ_0^-) приводятся в справочной литературе.

Приведенные выше расчеты верны только для растворов сильных электролитов. Для слабых электролитов необходимы дополнительные расчеты, связанные с вычислением доли свободных ионов от общего количества ионов.

2. Температура. В настоящее время не существует способа удовлетворительного описания влияния температуры на электропроводность. Причина такого положения дел кроется в слишком большом влиянии индивидуальной природы растворенных веществ на температурный коэффициент. С уверенностью можно сказать только одно: при повышении температуры на один градус удельная электропроводность раствора в среднем увеличивается на 1–2,5%.

Контактные методы. Измерения проводят с помощью контактных ячеек. При этом используют электроды из Pt, Ti, нержавеющей стали и другие.

Прямая кондуктометрия – метод, позволяющий непосредственно определять концентрацию электролита путем измерения электропроводности раствора с известным качественным составом. В случае разбавленных растворов применяется расчётный метод. В случае концентрированных растворов необходимо строить градуировочные графики.

Для составления градуировочного графика замеряют электрическую проводимость серии растворов с известной концентрацией и строят калибровочный график зависимости электрической проводимости от концентрации. Затем измеряют электрическую проводимость анализируемого раствора и по графику определяют его концентрацию.

Измерения электропроводности может приносить реальную аналитическую пользу только в том случае, если соотношение ионов в анализируемой смеси неизменно от пробы к пробе.

Кондуктометрическое титрование – метод анализа, основанный на определении содержания вещества по излому кривой титрования. Кривую строят по измерениям удельной электропроводности анализируемого раствора, меняющейся в результате химических реакций в процессе титрования. Данный метод не требует применения индикаторов и может быть проведён в окрашенных, а также в очень разбавленных растворах.

Изменение электропроводности при кондуктометрическом титровании связано с заменой в растворе в ходе реакции одних ионов на другие с иной проводимостью.

При этом в ячейку с электродами помещают анализируемый раствор, ячейку помещают на магнитную мешалку и титруют соответствующим титрантом. Титрант добавляют равными порциями. После добавления каждой порции титранта измеряют электропроводимость раствора и строят график зависимости между электропроводимостью и объемом титранта. При добавлении титранта происходит изменение электропроводимости раствора в точке эквивалентности наступает перегиб кривой титрования.

Кривые титрования, представляющие собой зависимость удельной электропроводности от количества прибавленного реагента (титранта). Типичный вид кривой кондуктометрического титрования представлен на рисунке 4.

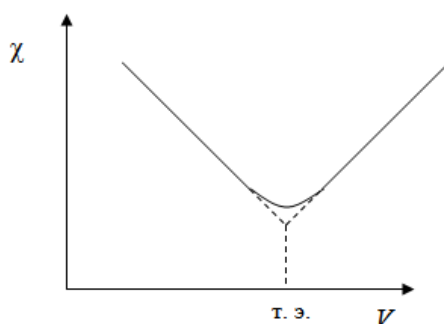


Рис. 4 Типичная кривая кондуктометрического титрования.

Точка эквивалентности на графике находится пересечением двух прямых. Одна прямая (до точки эквивалентности) отражает изменение концентрации анализируемого иона и ионов титранта, а другая (после точки эквивалентности) является следствием увеличения концентрации ионов титранта.

Вид кривых титрования может иметь и другой вид, это зависит от электропроводности катионов и анионов участвующих в реакции. Пример смотри рисунке 5.

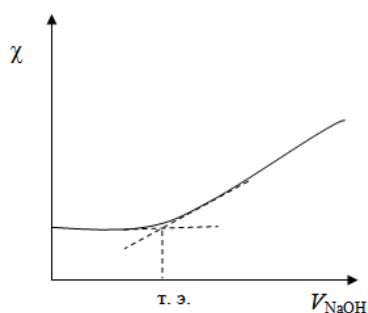


Рис. 5. Кривая кондуктометрического титрования слабой одноосновной кислоты CH_3COOH раствором щелочи NaOH

При кондуктометрическом титровании следует учитывать не только насколько полно протекает основная реакция, но также подвижность ионов, не принимающих в ней прямого участия (см. рис.б).

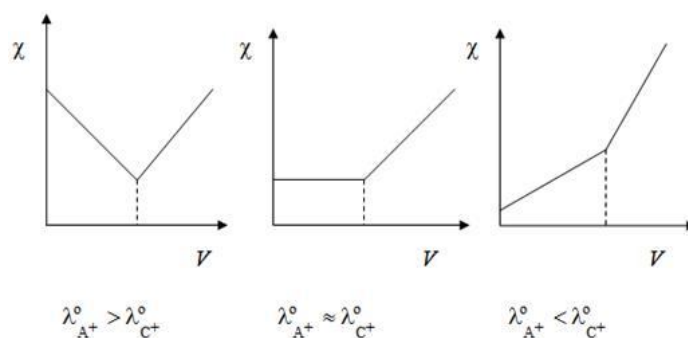


Рис. 6. Вид кривых кондуктометрического титрования в зависимости от соотношения подвижностей ионов

При титровании смесей электролитов число изломов равно числу определяемых компонентов, взаимодействующих с титрантом. Форма кривых может быть разной (рис. 7).

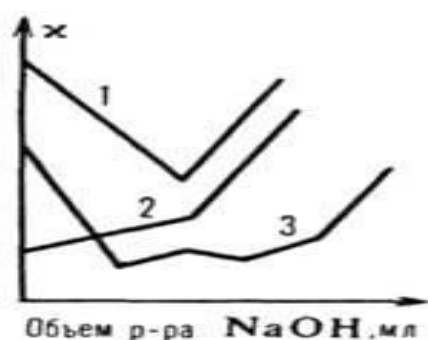


Рис. 7. Кривые кондуктометрического титрования в контактной ячейке раствором NaOH: 1 – соляной кислоты; 2 – CH_3COOH ; 3 – смеси $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{HCl} + \text{фенол}$.

Кондуктометрическое титрование может быть основано на различных реакциях. Наиболее широко используются кислотно-основные взаимодействия. Разработаны методы определения в воде кислот и оснований, солей слабых кислот или оснований.

В реакциях, основанных на комплексообразовании, катионы (например, Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}) титруют этилендиаминтетраацетатом Na , а также тартрат-, оксалат-, цитрат-, цианид-ионами и др.

Реакции осаждения применяют для кондуктометрического определения как анионов, так и катионов. Например, раствором AgNO_3 оттитровывают Cl^- , Br^- , I^- , CN^- -ионы; раствором $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$ или BaCl_2 определяют SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} -ионы; раствором Na_2SeO_3 определяют ионы Mn^{2+} и Co^{2+} .

Методы кондуктометрического титрования, основанные на реакциях окисления-восстановления, используются редко, так как трудно точно определить изменение электропроводности, связанное с протеканием реакции.

Лабораторная работа № 7

Определение хлороводородной и уксусной кислот

Цель работы:

1. Освоить навыки кондуктометрического титрования
2. Научиться строить кривые кондуктометрического титрования.

Содержание работы:

1. Подготовка прибора к работе.
2. Стандартизация раствора NaOH по HCl.
3. Анализ исследуемого раствора.

Определение основывается на последовательном взаимодействии с раствором сильного основания кислот, отличающихся друг от друга степенью ионизации. В первую очередь взаимодействует сильная кислота, что вызывает резкое понижение электрической проводимости раствора вследствие связывания высокоподвижных водородных ионов. При титровании слабой кислоты проводимость обычно возрастает, так как вместо слабого электролита образуется хорошо диссоциирующая соль. После точки эквивалентности проводимость резко возрастает благодаря появлению в растворе гидроксильных ионов, обладающих высокой подвижностью. Объем щелочи V_1 соответствует оттитровыванию соляной кислоты, объем V_2 – оттитровыванию суммы соляной и уксусной кислот.

Экспериментальная часть

Реактивы: гидроксид натрия – 0,1 М раствор, хлороводородная кислота – 0,5 М титрованный раствор, азотная кислота – разбавленный раствор 1:1.

Приборы, посуда, оборудование: установка для кондуктометрического титрования в комплекте с кондуктометром, колбы мерные (50 мл), пипетки (10 мл).

Подготовка прибора к работе

Собирают установку для кондуктометрического титрования в соответствии со схемой представленной на рис. 8. Получают у преподавателя или лаборанта электролитическую ячейку и промывают платиновые электроды. Для этого наливают в ячейку азотную кислоту (1:1) до полного погружения электродов и выдерживают их в этом растворе 2-3 мин. Затем кислоту сливают в склянку, в которой она хранится, а электроды и ячейку промывают под струей водопроводной воды, после чего дважды ополаскивают дистиллированной водой. Прибор включают в сеть и подготавливают его к работе. Бюретку моют и заполняют раствором NaOH.

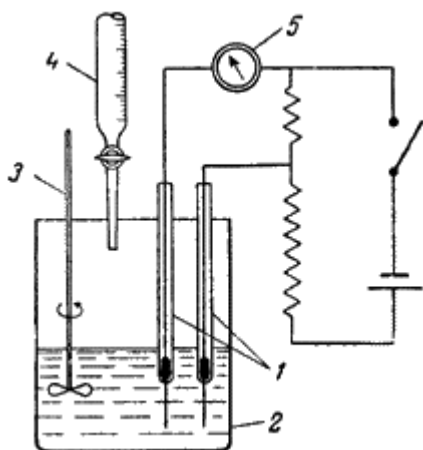


Рис. 8. Установка для кондуктометрического титрования

Ячейка состоит из стакана и двух платиновых электродов (1), погружённых в исследуемый раствор (2). Электроды укрепляются в крышке, в которой имеется отверстие для бюретки(4) и мешалки (3).

Стандартизация раствора NaOH по HCl

В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают 10 мл титрованного раствора HCl, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Отбирают 10 мл полученного раствора в электролитическую ячейку, добавляют дистиллированную воду до полного погружения электродов, включают магнитную мешалку и начинают титрование, приливая раствор NaOH порциями по 0,5 мл после приливания каждой порции титранта измеряют электрическую проводимость в растворе. Титрование продолжают до тех пор, пока не обнаружат излом на кривой титрования, после чего снимают показания еще в 4 – 5 точках. По полученным данным строят кривую титрования в координатах показание прибора – объем титранта. Находят объем титранта в точке эквивалентности и рассчитывают концентрацию раствора NaOH.

Анализ исследуемого раствора

Исследуемый раствор, содержащий смесь HCl и CH₃COOH, помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки водой. Пипеткой отбирают 10 мл полученного раствора в электролитическую ячейку, добавляют воду до полного погружения электродов и включают мешалку. Титруют раствором NaOH, приливая его порциями по 0,5 мл и в каждой точке записывая электрическую проводимость раствора. Титрование прекращают после того, как будут обнаружены два излома на кривой титрования – от резкого падения показаний к плавному, а затем резкому росту значений. Строят кривую титрования, по которой находят V₁ и V₂ – объемы титранта в первой и второй точках эквивалентности: V₁ соответствует нейтрализации HCl, а (V₂ – V₁) – нейтрализации CH₃COOH. Рассчитывают массу и во взятом на анализ растворе.

Вывод

Вопросы к теме:

1. Измерение какого свойства лежит в основе кондуктометрического анализа? В каких единицах это свойство измеряется и с помощью каких устройств?
2. Что такое электропроводность? Чем обусловлена электропроводность проводников первого и второго рода?
3. Чем характеризуется удельная и эквивалентная (молярная) проводимость растворов? Как можно рассчитать электропроводность? От каких факторов зависит электропроводность?
4. Как практически определить электропроводность?
5. В чем отличие прямой и косвенной кондуктометрии?
6. Что такое кондуктометрическое титрование и как его практически провести? Для каких целей можно использовать кондуктометрическое титрование?
7. Каков вид кривой титрования смеси сильной и слабой кислот щелочью?
8. Как найти объемы щелочи, израсходованные на титрование каждого из компонентов смеси кислот?

Фотометрический метод анализа

Фотометрия широко применяется как вид молекулярно-абсорбционного анализа, основанного на пропорциональной зависимости между концентрацией однородных систем (например, растворов) и их светопоглощением в видимой, ИК и УФ областях спектра. Фотометрический метод включает визуальную фотометрию (колориметрию), фотоколориметрию и спектрофотометрию.

Фотометрические методы подразделяют на прямые и косвенные (фотометрическое титрование). В прямых определяемый ион переводят в светопоглощающее (как правило, комплексное) соединение, а затем по измеренной величине светопоглощения находят содержание иона в растворе. Как косвенный метод фотометрию используют для индикации момента эквивалентности при титровании, когда в этот момент титруемый раствор меняет светопоглощение за счет разрушения или образования цветных комплексов. Из множества физико-химических методов анализа фотометрические методы наиболее распространены, вследствие сравнительной простоты оборудования, высокой чувствительности и возможности использования для определения почти всех элементов как при больших концентрациях (20-30 %), так и микроколичеств (10^{-3} – 10^{-4} %).

Фотометрические концентрационные измерения заключаются в регистрации величины поглощения немонохроматизированного или монохроматизированного (т.е. одноцветного с одной длиной волны) излучения, прошедшего через одинаковые порции исследуемого и стандартного раствора. Для обеспечения светопоглощения раствора используют окрашивание исследуе-

мого раствора и монохроматизацию, пропускаемого через него светового потока. Окрашивание обычно проводят комплексобразованием ионов определяемого вещества. Окраска комплексных ионов определяется наличием в них хромофорных групп. Хромофоры в наибольшей степени поглощают световой поток с цветом дополнительным к их цвету. Дополнительным цветом светового потока (с длиной волны) называется тот, который при смешении с данным дает белый или серый. Дополнительный цвет полихромного светового потока получают его монохроматизацией (выделением одной из его составляющих) с помощью светофильтров, призм и дифракционных решеток.

Интенсивность света, прошедшего через окрашенный раствор I , отличается от интенсивности света прошедшего через растворитель I_0 на величину поглощения света окрашенным раствором. Количественную взаимосвязь между светопоглощением раствора и его концентрацией устанавливает объединенный закон *Бугера, Ламберта и Бера*, называемый основным законом фотометрии: *Светопоглощение (A)* раствора пропорционально толщине слоя (l) и концентрации раствора (C).

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Из уравнения следует, что если проводить измерения светопоглощения анализируемого и стандартного растворов при одной толщине оптического слоя, то отношение их светопоглощений ($A_x/A_{ст}$) зависит только от отношения их концентраций ($C_x/C_{ст}$) и не зависит от l . На этом основана методика фотометрического анализа.

Для сравнения концентраций исследуемого и эталонного растворов при одной и той же толщине их оптического слоя применяют прямоугольные кюветы (стаканчики) из кварцевого стекла с определенным расстоянием (l) между стенками.

Коэффициент пропорциональности в формуле основного закона фотометрии называется *молярным коэффициентом поглощения*. Это светопоглощение данного раствора при единичных значениях его концентрации и толщины оптического слоя раствора ($C = 1$ моль/л и $l = 1$ см). Зависит от длины волны падающего света, природы растворенного вещества, температуры раствора и не зависит от объема раствора, толщины поглощающего слоя l , концентрации вещества C и интенсивности освещения. Поэтому является мерой поглощательной способности вещества при данной длине волны и характеристикой чувствительности фотометрического анализа.

Часто в анализе используют также величину, называемую *пропусканием*, T :

$$T = I/I_0.$$

Пропускание связано с оптической плотностью раствора соотношением

$$-\lg T = -\lg(I/I_0) = A.$$

Графически зависимость оптической плотности от концентрации окрашенного вещества, если выполняется закон Бугера—Ламберта—Бера, выражается прямой, проходящей через начало координат. Эта зависимость соблюдается при выполнении определенных условий (работа с разбавленными растворами, монохроматичность падающего света и т. д.). Чем больше монохроматизация, тем точнее можно измерить и, следовательно, тем точнее можно определить концентрацию вещества.

Регистрация светопоглощения может проводиться визуально (т. е. без прибора, «на глазок») или объективно с помощью специальных приборов – фотоэлектроколориметров или спектрофотометров. Возможности современных измерительных приборов таковы, что позволяют измерять величину A от 0,02 до 3,0. Однако для получения удовлетворительных по точности результатов значения измеряемой оптической плотности должны находиться в пределах $0,05 < A < 1,0$.

Для определения концентрации анализируемого вещества наиболее часто используют следующие методы:

- 1) метод молярного коэффициента светопоглощения;
- 2) метод градуировочного графика;
- 3) метод добавок;
- 4) метод дифференциальной фотометрии;
- 5) метод фотометрического титрования.

Фотометрическим методом можно определять также компоненты смеси двух и более веществ. Эти определения основаны на свойстве *аддитивности оптической плотности*:

$$A_{\text{см}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n$$

или

$$A_{\text{см}} = l(\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_n c_n),$$

где $A_{\text{см}}$ – оптическая плотность смеси; A_1 , ϵ_1 , c_1 – соответственно оптическая плотность, молярный коэффициент светопоглощения и концентрация первого компонента смеси; A_2 , ϵ_2 , c_2 – те же величины для второго компонента смеси и т. д.

Расчет концентрации веществ, находящихся в смеси, может быть выполнен либо графическим, либо аналитическим методом.

Фотоколориметрический метод основан на фотоэлектрическом измерении интенсивности окраски растворов. Общий принцип всех систем фотоэлектроколориметров заключается в том, что световой поток, прошедший через кювету с окрашенным раствором, попадает на фотоэлемент, преобразующий световую энергию в электрическую, измеряемую гальванометром. Фотоэлектроколориметрирование уменьшает трудоемкость и повышает точность и объективность анализа.

Спектрофотометрический метод основан на измерении с помощью спектрофотометра светопоглощения раствора в монохроматическом потоке света, т.е. потоке света с определенной длиной волны. Светопоглощение в спектрофотометре также измеряется фотоэлементами. Однако в нем имеется призма или дифракционная решетка и щель, позволяющие разложить световой поток в спектр, отобрать и направить на кювету с анализируемым раствором свет с необходимой длиной волны или световой пучок с узким участком спектра, который преимущественно поглощает анализируемое соединение раствора. Измерение светопоглощения при длине волны, соответствующей максимуму светопоглощения, увеличивает чувствительность и облегчает определение одного окрашенного соединения в присутствии другого.

Устройство и правила работы на фотоэлектроколориметре КФК-2

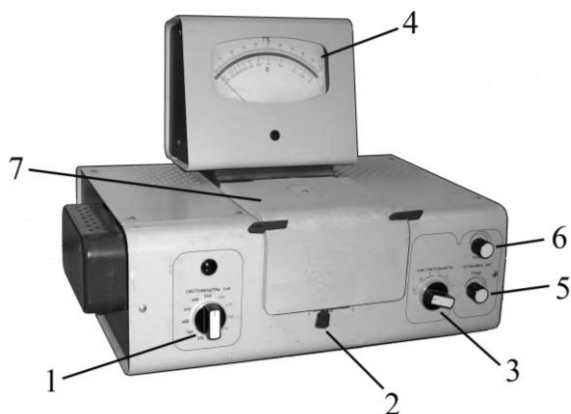
Колориметр фотоэлектрический концентрационный предназначен для количественного определения веществ в окрашенных растворах по их оптической плотности или коэффициенту светопропускания в диапазоне волн 315-980 нм. Состоит из оптического блока (передняя часть прибора), где находятся осветитель, светофильтр, оптика, кюветное отделение, фотометрическое устройство и регистрирующий прибор, и блока питания (задняя часть), где расположены стабилизатор напряжения с выпрямителем и силовой трансформатор. Источником света в колориметре служит галогенная лампа. Приемниками излучения являются фотоэлемент Ф-26 для работы в диапазоне волн 315-540 нм и фотодиод ФД-24К для работы в специальном диапазоне 590-980 нм.

Световой поток лампы с помощью специальных устройств конденсируется, усиливается и проходит через светофильтр, кювету с исследуемым раствором и падает на приемник излучения. При этом световое излучение преобразуется в электрические сигналы, которые подаются на измерительный прибор. Показания микроамперметра пропорциональны световому потоку, проходящему через исследуемый раствор.

В КФК-2 имеется набор из 11 светофильтров. Использование конкретного светофильтра позволяет пропускать через раствор лучи определенной длины, поглощение которых наиболее характерно для исследуемого вещества. Обычно эффективная длина волны и цвет светофильтра указаны в применяемом методе. Если же такой ссылки нет, то выбрать нужный светофильтр можно с помощью таблицы (*Приложение, Таблица 1*).

К каждому прибору прилагается набор кювет с толщиной слоя исследуемого раствора от 1 до 50 мм. При интенсивной окраске раствора необходимо взять кюветы с меньшим расстоянием между рабочими гранями, а при слабой окраске – с большим расстоянием.

Общая схема прибора и обозначения



- 1 – рукоятка установки светофильтра (около рукоятки маркировка по длине волны).
- 2 – ручка перемещения кювет в кюветном отделении.
- 3 – ручка включения чувствительности фотоприемников (обозначена цифрами 1, 2 и 3 черного цвета при работе в диапазоне волн от 315 до 540 нм и красного цвета – в диапазоне от 590 до 980 нм).
- 4 – микроамперметр (по верхней шкале измеряют коэффициент светопропускания (от 0 до 100%), а по нижней – оптическую плотность раствора (от 0 до 1,5)).
- 5 – ручка «грубой» настройки микроамперметра.
- 6 – установка «точной» настройки микроамперметра.
- 7 – крышка кюветного отделения.

Правила работы на КФК-2

I. Подготовка прибора к работе

1. Установить нужный светофильтр (рукояткой 1).
2. Рукоятку 3 (чувствительность фотоэлемента) установить на цифру 1 соответствующего цвета: при работе в диапазоне волн от 315 до 540 нм чувствительность обозначена цифрами черного цвета и в диапазоне от 590 до 980 нм – красного цвета.
3. Проверить, выключен ли микроамперметр (рукоятки 5 и 6 должны быть повернуты до отказа влево).
4. Прибор включить (вилку в сеть; тумблер, расположенный на задней стенке в нижнем левом углу, переключить в положение «вкл»). При этом загорается лампочка накаливания.
5. Прибор прогреть в течение 15-20 минут.

II. Измерение оптической плотности раствора

1. Кювету с контролем или растворителем поставить в дальнее (от исследователя) гнездо кюветодержателя; кювету с исследуемым раствором (опытом) – в ближнее гнездо кюветодержателя.
2. Кювету с контролем (или растворителем) поместить в световой поток поворотом ручки 2 до отказа влево.

3. Закрыть крышку кюветного отделения (7).
4. Установить стрелку микроамперметра на 0 по нижней шкале поворотом ручки 5 («грубой» настройки). В случае необходимости воспользоваться ручкой 6 («точной» настройки).

Примечание. Если не удастся вывести стрелку микроамперметра на 0, то необходимо повысить чувствительность фотоэлемента. Для этого необходимо:

- а) микроамперметр выключить (рукоятки 5 и 6 до отказа влево);
- б) рукоятку переключения чувствительности фотоэлемента (3) поставить на цифру 2 соответствующего цвета;
- в) вывести стрелку микроамперметра на 0 по нижней шкале (то есть повторить действия, указанные в пункте 4).

Если и в этом случае стрелка микроамперметра не выводится на 0, необходимо еще раз повысить чувствительность фотоэлемента, повторяя все действия, перечисленные в пунктах «а», «б» и «в», но установив рукоятку 3 на цифру 3 соответствующего цвета.

5. Заменить в световом потоке кювету с контролем на кювету с исследуемым раствором (опытом), поворачивая рукоятку 2 до отказа вправо.
6. Записать величину оптической плотности исследуемого раствора по нижней шкале микроамперметра.
7. Микроамперметр выключить (рукоятки 5 и 6 до отказа влево).

III. Завершение работы на приборе

1. Реактивы из кювет вылить.
2. Кюветы сполоснуть дистиллированной водой и поставить в чашку Петри вверх доннышком (кюветы необходимо полоскать только после полного завершения работы или методики, в промежутках между отдельными измерениями этого делать не следует!).
3. Прибор выключить (тумблер, расположенный на задней стенке в левом углу, переключить в положение «выкл.»); вилку вынуть из розетки.
4. Крышку кюветного отделения закрыть.

Примечание. При работе на КФК-2 необходимо соблюдать следующие правила:

1. До включения прибора в сеть проверить заземление.
2. Не оставлять прибор включенным без надобности.
3. Следить за чистотой прибора, не проливать реактивы.
4. Не хлопать крышкой кюветного отделения.
5. Особенно осторожно обращаться с кюветами – не царапать, протирать только мягкой и чистой тряпочкой (марлей).
6. При смене светофильтра работу продолжать не ранее чем через 5 минут.
7. При переключении светофильтров и замене кювет в кюветодержателе микроамперметр должен быть выключен (рукоятки 5 и 6 должны находиться в крайнем левом положении!).

Лабораторная работа № 8

Фотоколориметрическое определение содержания фосфора в растворах

Цель работы:

1. Изучить принцип работы фотоколориметра.
2. Использовать основной закон светопоглощения для экспериментального определения содержания фосфора в растворах.

Содержание работы:

1. Приготовление рабочих и стандартных растворов.
2. Отработка навыков выбора кюветы, светофильтра.
3. Фотометрирование и построение градуировочного графика.
4. Анализ исследуемого раствора и расчет содержания фосфора.

Сущность метода заключается в определении содержания фосфора путём сравнения интенсивности окраски его раствора с интенсивностью окраски стандартного раствора.

Экспериментальная часть

Реактивы:

5%-ный раствор молибдата аммония в соляной кислоте 10, сульфит натрия сухой.

Посуда, приборы и оборудование: Фотоколориметр КФК-2 или другой марки, водяная баня с температурой воды 60°C, колба мерная объемом 100 мл – 3 шт, колба коническая объемом 150 мл – 2шт, пипетка объемом 10 мл, микродозатор объемом 100 мкл (0,1 мл), цилиндр мерный – 2 шт, капельная пипетка.

В мерную колбу на 100 мл получают у преподавателя исследуемый раствор, содержащий фосфор и марганец, доводят до метки водой, перемешивают. Отбирают 2 аликвоты этого раствора пипеткой на 10 мл и помещают их в конические колбы № 1 и № 2 соответственно. В колбу № 2 при помощи микродозатора добавляют 0,1 мл (100 мкл) стандартного раствора, содержащего фосфор и марганец.

Затем в каждую колбу добавляют при перемешивании по 6 мл смеси молибдата аммония с соляной кислотой. Растворы нагревают на водяной бане и добавляют периодически порциями примерно, по 0,1 г сульфита натрия (в вытяжном шкафу при включенной тяге!), каждый раз перемешивая раствор, до тех пор, пока не получится чисто синий цвет раствора.

Полученные синие растворы количественно переносят в мерные колбы на 100 мл №1 и №2 соответственно, доливают до метки водой, перемешивают и измеряют оптические плотности A_2 и A_1 соответственно на фотоколориметре при красном светофильтре и подобранной кювете (выбор кюветы и

работу с прибором см. приложение № 4). Расчет массы фосфора проводят по формуле:

$$m_x = \frac{T_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}} \cdot A_1}{(A_2 - A_1)} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{пип}}}, \text{ г}$$

где $T_{\text{ст}}$ – титр стандартного раствора фосфора, равный 0,00041/мл; $V_{\text{ст}}$ – объем добавки стандартного раствора, мл; A_1 – оптическая плотность исследуемого раствора; A_2 – оптическая плотность исследуемого раствора с добавкой; $V_{\text{м.к.}}$ – объем мерной колбы, мл; $V_{\text{пип}}$ – объем пипетки (аликвоты) исследуемого раствора, мл.

Выводы

Вопросы к теме:

1. Спектральные (оптические) методы анализа. Какие свойства веществ используют в спектральных методах анализа?
2. Что называется оптической плотностью? От каких факторов зависит оптическая плотность раствора?
3. Как называются методы анализа и приборы, использующие явление поглощения веществом волн оптического диапазона?
4. Суть фотоколориметрического метода анализа. На чем основана работа фотоэлектродетектора?
5. Приведите схему фотоколориметра. Каково назначение светофильтров?
6. Каково назначение фотоэлементов в приборах? Каков порядок работы и выполнения измерения на ФЭКе?
7. Для исследования каких растворов можно использовать фотоколориметрический метод анализа?
8. Какие вещества относят к оптически активным? От чего зависит цвет вещества (раствора) и интенсивность окраски?
9. Как готовят стандартные растворы для построения градуировочного графика?

Лабораторная работа № 9

Определение меди в электролите латунирования дифференциально-фотометрическим методом

Цель работы:

1. Закрепить навыки приготовления стандартных растворов.
2. Научиться правильно выбирать светофильтр для анализа.
3. Научиться выполнять анализ методом дифференциальной спектрофотометрии.

Содержание работы:

1. Приготовление стандартных растворов меди и выбор светофильтра
2. Построение градуировочного графика
3. Анализ исследуемого раствора. Расчет массы меди в анализируемом растворе.

Электролит латунирования содержит компоненты сульфата меди и сульфата цинка. Ионы меди определяют фотометрическим методом в виде аммиаков, окрашивающих раствор в интенсивный сине-фиолетовый цвет. Ионы цинка, образующие с аммиаком бесцветные комплексы, определению не мешают. Определение проводят в присутствии избытка аммиака. В этих условиях в растворе образуются комплексы меди $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

Ввиду относительно большого содержания меди в образце определение выполняют методом дифференциальной фотометрии.

Экспериментальная часть

Реактивы: пентагидрат сульфата меди (к) – х.ч., сульфат цинка (к) – х.ч., аммиак – 5%-й раствор, серная кислота – 1 М раствор.

Приборы, посуда, оборудование: фотоэлектроколориметр, колбы мерные на 50 и 100 мл, бюретки на 25 мл, пипетки на 10 мл.

Приготовление стандартного раствора меди и выбор светофильтра

Точную навеску пентагидрата сульфата меди массой около $(0,78 \pm 0,04)$ г количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в 5 мл серной кислоты и доводят раствор до метки дистиллированной водой (*раствор 1*). Из раствора 1 готовят шесть стандартных растворов, содержащих от 5 до 30 мг меди в 50 мл. Для этого используют бюретку, из которой в мерные колбы вместимостью 50 мл переносят от 2,5 до 15 мл раствора 1. Добавляют в каждую колбу по 2 мл раствора аммиака и объем растворов доводят до метки дистиллированной водой. Оптическую плотность каждого раствора измеряют не ранее чем через 10 мин в кювете с толщиной слоя 2 см.

Первым фотометрируют раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску. Измеряют его оптическую плотность относительно воды в диапазоне

длин волн 400 – 750 нм и строят кривую светопоглощения в координатах оптическая плотность – длина волны. Выбирают светофильтр, при котором наблюдается максимальное светопоглощение раствора. Этот светофильтр используется для дальнейшей работы.

Построение градуировочного графика

С выбранным светофильтром поочередно фотометрируют растворы аммиаков меди, относительно стандартного раствора, содержащего 5 мг меди в 50 мл. По результатам измерений строят градуировочный график в координатах оптическая плотность – концентрация меди.

Анализ исследуемого раствора

Анализируемый раствор, состоящий из смеси CuSO_4 и ZnSO_4 , помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 2 мл раствора аммиака, доводят до метки водой и фотометрируют при выбранном ранее светофильтре относительно стандартного раствора меди, содержащего 5 мг меди в 50 мл. Измерения повторяют несколько раз и, используя среднее значение оптической плотности, по градуировочному графику находят концентрацию меди в пробе анализируемого раствора. Рассчитывают массу меди в анализируемом растворе, учитывая произведенные разбавления.

Вывод

Вопросы к теме:

1. Принцип устройства фотоэлектроколориметров?
2. На чем основаны фотоэлектроколориметрические методы?
3. Какие величины рассчитывают при фотоэлектроколориметрическом методе анализа?
4. В чем сущность законов Бугера – Ламберта, Бера, Бугера – Ламберта-Бера?
5. Каковы основные этапы выполнения фотометрического определения?
6. Какие факторы необходимо учитывать при выборе толщины светопоглощающего слоя (кюветы)?
7. Какой способ определения концентрации меди используется в данной работе?

Лабораторная работа № 10

Фотоколориметрическое определение содержания железа (III) в виде комплекса с сульфосалициловой кислотой.

Цель работы:

1. Закрепить навыки работы на фотоэлектроколориметре
2. Использовать основной закон светопоглощения для экспериментального определения содержания железа (III) в виде комплекса с сульфосалициловой кислотой в растворах.

Содержание работы:

1. Приготовление рабочих и стандартных растворов, содержащих железо (III).
2. Выбор кюветы, светофильтра.
3. Фотометрирование и построение градуировочного графика.
4. Анализ исследуемого раствора и расчет содержания железа (III).

Железо (III) образует с сульфосалициловой кислотой ряд комплексов, состав и окраска которых зависят от кислотности раствора. При $\text{pH} = 3$ образуется соединение фиолетового цвета состава 1:1. Светопоглощение этого комплекса максимально при 510 нм ($\epsilon = 1600$). При $\text{pH} = 4 - 9$ образуется соединение состава 1:2, имеющее красный цвет, а при $\text{pH} = 9 - 11,5$ – желтое комплексное соединение состава 1:3 ($\lambda_{\text{max}} = 416$ нм, $\epsilon = 4000$). При $\text{pH} = 12$ комплекс разлагается с выделением гидроксида железа.

Железо (II) не образует окрашенных соединений с сульфосалициловой кислотой. Однако в аммиачной среде Fe (II) легко окисляется до Fe (III), поэтому в этих условиях можно определять суммарное содержание железа. Определение содержания железа выполняется фотометрическим методом по реакции образования желтого комплекса с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде. При изменении кислотности может получиться комплекс другого состава, имеющий фиолетовую или розовую окраску. В этом случае в колбу, где проходит колориметрическая реакция, следует добавить больше аммиака — столько, сколько нужно для появления желтой окраски.

Экспериментальная часть

Реактивы:

25%-й раствор сульфосалициловой кислоты $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$, железосамонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (к), 10% -й раствор аммиака, 0,05 М раствор серной кислоты H_2SO_4 (х.ч.).

Приборы, посуда, оборудование: фотоэлектроколориметр КФК–2МП, пипетка градуированная на 10 мл и простая на 2 мл, колбы мерные на 50 и 100 мл, цилиндры мерные на 10 и 25 мл.

Порядок выполнения работы:

1. *Приготовление стандартных растворов сульфосалицилата железа.* В мерные колбы на 50 мл поместить 0, 2, 4, 6, 8 и 10 мл стандартного раствора железоаммонийных квасцов, в каждую колбу добавить 3 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 1 мл серной кислоты и довести до метки дистиллированной водой.

2. *Снятие спектра поглощения сульфосалицилата железа, выбор светофильтра и расчет молярного коэффициента светопоглощения.* Самый концентрированный раствор наливают в кювету фотоэлектроколориметра ($l=1$ см); в качестве раствора сравнения берут воду. Измеряют оптическую плотность полученного раствора для всех светофильтров или в диапазоне длин волн 400 – 600 нм. Строят кривую светопоглощения в координатах оптическая плотность – длина волны и выбирают для дальнейшей работы светофильтр, соответствующий максимуму поглощения света окрашенным соединением (λ_{max}). По данным измерений рассчитывают молярный коэффициент светопоглощения сульфосалицилатного комплекса железа при λ_{max} .

$$\varepsilon = A / (l \cdot C)$$

где A – оптическая плотность окрашенного раствора при длине волны λ_{max} ; l – толщина светопоглощающего слоя (здесь $l = 1$ см); C – концентрация комплексного соединения железа (она равна концентрации железа в окрашенном растворе), моль/л.

3. *Построение градуировочного графика.* Для построения градуировочного графика измеряют оптическую плотность приготовленных стандартных растворов железоаммонийных квасцов, содержащих различные количества железа. Измеряют оптическую плотность стандартных растворов ($A_{ст}$) в выбранных условиях (три параллельных измерения для каждого раствора) и строят градуировочный график в координатах оптическая плотность – концентрация железа. Данные заносят в таблицу.

4. *Фотометрирование исследуемого раствора.* Полученную задачу в колбе на 50 мл (V_1) довести до метки дистиллированной водой. Перемешать, отобрать аликвоту 10 мл ($V_п$) и поместить ее в колбу на 50 мл (V_2), добавить 3 мл сульфосалициловой кислоты, 1 мл серной кислоты и довести до метки дистиллированной водой. Измерить оптическую плотность A_x (три параллельных определения) при выбранном светофильтре ($l = 1$ см). Концентрацию железа в исследуемом растворе (C_x) определить по градуировочному графику. Рассчитать содержание ионов железа в полученной задаче.

Выводы

Вопросы к теме:

1. Какие методы молекулярной спектроскопии основаны на процессах светопоглощения, светорассеяния и светоиспускания?

2. Сформулируйте закон Бугера-Ламберта-Бера. Условия соблюдения закона Бугера-Ламберта-Бера.
3. Для чего необходимо знать спектральную характеристику окрашенного соединения? В чем отличие таких характеристик, как макс. λ и оптим. λ ?
4. Какие способы определения концентрации используют в фотоколориметрическом методе анализа?
5. Чем коэффициент светопоглощения отличается от молярного коэффициента поглощения?
6. Какой интервал значений оптической плотности рекомендуется при фотоколориметрических определениях.
7. Какой способ определения концентрации железа (III) используется в данной работе?
8. Особенности методики определения железа (III) в виде комплекса с сульфосалициловой кислотой в растворах

Лабораторная работа № 11

Фотоколориметрическое определение содержания железа (III) в виде тиоцианатного комплекса.

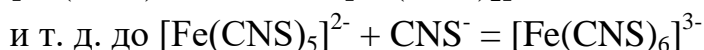
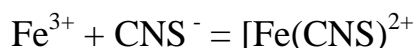
Цель работы:

1. Закрепить навыки работы на фотоэлектроколориметре
2. Использовать основной закон светопоглощения для экспериментального определения содержания железа (III) в виде тиоцианатного комплекса.

Содержание работы:

1. Приготовление рабочих и стандартных растворов, содержащих железо (III).
2. Выбор кюветы,
3. Выбрать светофильтр, обеспечивающий максимальную чувствительность метода фотометрического определения железа в виде тиоцианатного комплекса.
4. Фотометрирование и построение градуировочного графика.
5. Провести определение содержания железа в контрольном растворе по методу сравнения и градуировочного графика. Сравнить полученные результаты.

Фотоколориметрическое определение железа основано на образовании окрашенных комплексных соединений железа (III) с CNS^- ионом. Окрашивание раствора, содержащего ион Fe^{3+} , проводят путём добавления к нему раствора тиоцианата (роданида) калия или аммония. При этом раствор окрашивается в красный цвет. Ион железа (III) с тиоцианат-ионами в зависимости от их концентрации образует несколько комплексных соединений. В растворе могут существовать тиоцианатные комплексы с координационным числом от 1 до 6. Реакция образования окрашенных комплексов железа проходит по следующей схеме:



При повышении концентрации тиоцианат-ионов в растворе интенсивность окраски комплекса увеличивается. Поэтому при анализе к обоим сравниваемым растворам следует прибавлять совершенно одинаковый избыток реактива. Соли железа (III), особенно, в разбавленных растворах, подвержены гидролизу, концентрация ионов железа в растворе при этом уменьшается, что приводит к ослаблению окраски раствора. Во избежание этого гидролиз подавляют добавлением азотной кислоты. Определению железа с тиоцианат-ионами мешают, прежде всего, те вещества, которые связывают в комплекс ион железа (III) или ион тиоцианата, а также восстановители, способные восстанавливать Fe^{3+} до Fe^{2+} , и большое количество окислителей, раз-

рушающих тиоцианат-ион. Определение содержания железа в исследуемом растворе можно провести по методу сравнения, стандартной добавки и градуировочного графика.

Первые два метода требуют строгого выполнения основного закона фотометрии. Поэтому перед анализом следует проверить выполнимость этого закона для определения железа в виде тиоцианатного комплекса. Нижний предел диапазона определяемых содержаний данного метода в отношении железа равен $5 \cdot 10^{-5}$ мг/мл.

Экспериментальная часть

Реактивы: кислота азотная плотностью 1,4 г/мл, раствор смеси KCNS (или NH_4CNS) и H_2SO_4 , 10%.

Приборы, посуда, оборудование: фотоколориметр КФК-2 или другой марки, колба мерная объемом 100 мл – 3 шт, колба мерная объемом 50 мл – 5 шт, цилиндр мерный объемом 20 мл – 1 шт, пипетка градуированная, капельная пипетка – 1 шт, химический стакан – 1 шт.

Получают у преподавателя в двух мерных колбах объемом 100 мл стандартный и испытуемый растворы железа (III). Полученные растворы доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Титр полученного стандартного раствора равен 0,05 мг/мл.

1. *Снятие и построение кривой светопоглощения тиоцианатного комплекса железа (выбор светофильтра).* В мерную колбу на 100 мл отбирают пипеткой 5 мл стандартного раствора железа, добавляют 10 мл смеси KCNS и H_2SO_4 , 3 - 4 капли HNO_3 , доводят до метки водой, перемешивают и заполняют этим раствором кювету с толщиной поглощающего слоя $l = 10$ мм. Рабочие поверхности кювет должны перед каждым измерением тщательно протираются фильтровальной бумагой. При установке кювет в кюветодержатели прибора нельзя касаться пальцами рабочих участков кювет. В соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора (см. приложение) производят замеры величины светопоглощения A и коэффициента светопропускания T %, приготовленного выше раствора с каждым из имеющихся в приборе - светофильтров № 3, 4, 5, 6, 7. Полученные данные сводят в таблицу и по ним строят график зависимости $A=f(\lambda)$ и $T=f(\lambda)$. По построенному графику подбирают светофильтр, которому соответствует максимум A и минимум T . Далее все остальные измерения на приборе производят только с этим выбранным светофильтром!

2. *Проверка выполнимости закона Бугера-Ламберта-Бера к раствору тиоцианатного комплекса железа.* Закон Бунгера-Ламберта-Бера выполняется для раствора тиоцианатного комплекса железа в том случае если зависимость светопоглощения A и коэффициента светопропускания T от длины волны линейные и исходят из начала координат. Для построения графика зависимости светопоглощения тиоцианатного комплекса железа от толщины поглощающего слоя, измеряют светопоглощение раствора, приготовленным

для снятия кривой светопоглощения, в трех кюветах, имеющих толщину поглощающего слоя 5, 10 и 20 мм. Полученные данные сводят в таблицу и по ним строят график в координатах «А - l» и делают вывод о выполнимости закона Бугера.

Для построение графика зависимости светопоглощения от концентрации железа, в четыре мерные колбы объемом 50 мл отмерить градуированной пипеткой 1,0 мл; 2,0 мл; 3,0 мл; 4 мл стандартного раствора железа. В каждую колбу добавить 4-5 капель азотной кислоты и 10 мл смеси тиоционата с серной кислотой. Растворы в колбах довести до метки водой и тщательно перемешать. Затем измерить светопоглощение каждого из полученных растворов A_1, A_2, A_3, A_4 (соответственно) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм с выбранным светофильтром. Полученные данные занести в таблицу и по ним построить график в координатах $A = f(V(Fe))$, который полностью соответствует графику $A = f(C(Fe))$, поскольку $C(Fe)$ в растворах стандартной серии, пропорциональна взятым для их приготовления объемам исходного стандартного раствора железа, то ось концентрации можно проградуировать в мл. По виду графика следует сделать вывод о выполнимости закона Бугера-Ламберта-Бера. Этот же график далее используют для определения концентрациями железа в исследуемом растворе по методу градуировочного графика.

3. *Определение концентрации железа в исследуемом растворе* проводят двумя способами – сравнения и стандартной серии.

Способ сравнения. В нем сравнивают светопоглощение 4 мл исследуемого и 4 мл стандартного растворов, окрашенных и разбавленных в мерных колбах на 50 мл, как указывалось выше. Стандартный раствор берут из предыдущего опыта, а исследуемый готовят из исходного исследуемого раствора. Затем измеряют оптическую плотность полученного окрашенного раствора A_x с выбранным светофильтром в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Полученное значение сравнивают со значением A_4 из предыдущего опыта.

$$m(Fe) = \frac{T_{ст} \cdot A_x \cdot V_{мк}}{A_4}, \text{ г}$$

где $T_{ст}$ – титр стандартного раствора железа, мг/мл; A_x – оптическая плотность исследуемого раствора железа; A_4 – оптическая плотность раствора сравнения, содержащего 4,0 мл стандартного раствора железа; $V_{м.к.}$ – объем мерной колбы исследуемого раствора, мл.

Метод градуировочного графика. В этом методе используют градуировочный график зависимости $A = f(C)$. По графику устанавливают, какому объему стандартного раствора железа V_x соответствует оптическая плотность A_x исследуемого раствора. Расчет содержания железа (мг) в исследуемом растворе проводят по формуле:

$$m(\text{Fe}) = T_{\text{ст}} \cdot V_x \cdot \frac{V_{\text{МК}}}{V_{\text{пип}}}, \text{ г}$$

где V_x – объем стандартного раствора, найденный по градуировочному графику и соответствующий измеренной величине A_x , мл; $V_{\text{пип}}$ – объем пипетки, аликвоты исследуемого раствора, взятой для анализ, мл.

В общем выводе представить два результата анализа железа в исследуемом растворе по методу сравнения и градуировочного графика.

Вывод

Вопросы к теме:

1. Дайте определение понятий светопропускание, светопоглощение, оптическая плотность. Какова математическая зависимость между ними?
2. В чем сущность законов Бугера – Ламберта, Бера, Бугера – Ламберта - Бера? Каковы графические зависимости выражающие закон Бера?
3. Что такое фотоэффект? Какие вещества относят к оптически активным?
4. Привести примеры использования в фотометрическом анализе реакций: а) комплексообразования; б) окисления-восстановления.
5. Основные приемы фотометрического анализа: метод сравнения, метод калибровочного графика.
6. Какой методы используют для расчета концентрации определяемого компонента в данной работе?
7. В чем особенность экспериментального определения содержания железа (III) в виде тиоцианатного комплекса?

Лабораторная работа № 12

Фотометрическое определение железа (II) и (III) с сульфосалициловой кислотой в воде источника водоснабжения.

Цель работы:

1. Закрепить навыки работы на фотоэлектроколориметре.
2. Научиться определять и рассчитывать концентрации анализируемых веществ в природных объектах.

Содержание работы:

1. Приготовление растворов. Построение градуировочного графика. Определение общего содержания железа (II) и (III).
2. Приготовление растворов. Построение градуировочного графика. Определение содержания ионов железа (III).
3. Анализ исследуемого раствора, расчет содержания железа (II) и (III).

Фотометрические методы анализа благодаря низкому пределу обнаружения используются для определения низких значений концентраций примесей в природных, питьевых, сточных водах. Например, в питьевой воде фотометрическим методом определяют содержание алюминия, никеля, свинца, железа, марганца, меди, цинка, нитритов, нормируемых по их влиянию на токсикологические и органолептические свойства воды. В соответствии с ГОСТ 2874-82 содержание железа Fe^{2+} ; Fe^{3+} в питьевой воде не должно превышать 0,3 мг/л.

В основе метода лежит реакция комплексообразования между ионами железа и 5-моносальфосалициловой кислотой с образованием $\text{Fe}(\text{SSal})_n$, где $n=1,2$ или 3. Состав комплексов зависит от pH раствора. При $\text{pH}=1,8-2,5$ с ионами Fe^{3+} образуется комплексный катион $[\text{Fe}(\text{SSal})]^+$, окрашенный в красно-фиолетовый цвет, максимум светопоглощения 510 нм. Сульфосалициловая кислота образует в аммиачном растворе окрашенные в желтый цвет комплексные соединения как с ионами Fe^{2+} , так и с ионами Fe^{3+} . Максимум светопоглощения комплексов в интервале $\text{pH}=8-11,5$ лежит в области 400-430 нм. При $\text{pH} = 8-11,5$ образуются трисульфосалицилаты $[\text{Fe}(\text{SSal})_3]^{3+}$. При $\text{pH} > 12$ сульфосалицилаты железа разлагаются с образованием осадка основных солей и гидроксидов.

Сульфосалицилатный метод можно применять для определения железа в присутствии многих анионов, таких как фосфаты, хлориды, фториды, которые мешают определению железа роданидным методом. Катионы, образующие комплексные соединения с сульфосалициловой кислотой (Al^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}), затрудняют определение железа. Присутствие в растворе окислителей и восстановителей нежелательно. Предел обнаружения железа 0,1 мг/л.

Экспериментальная часть

Реактивы: сульфосалициловая кислота, ч.д.а., 20% раствор; аммиак, ч.д.а., 10% раствор; соляная кислота, ч.д.а., железно-аммонийные квасцы, х.ч., хлорид аммония, ч.д.а., 2М раствор.

Приборы, посуда, оборудование: фотоколориметр (КФК-2; КФК-3); кварцевые кюветы на 3 и 5 см; мерные колбы на 100 мл; мерные пипетки на 5, 10, 25 мл.

Основной стандартный раствор содержит 0,1 мг железа в 1 мл. Для приготовления основного стандартного раствора соли железа (III) навеску 0,864 г железно-аммонийных квасцов растворяют в воде, предварительно подкисленной 5 мл серной кислоты ($1,84 \text{ г/см}^3$) и доводят объем раствора до 1 л. Концентрация железа (III) в этом растворе соответствует 0,1 мг/мл.

Рабочий стандартный раствор готовят в день проведения анализа разбавлением основного раствора в 10 раз).

1. *Определение суммарного содержания ионов железа (II) и железа (III).* Построение калибровочного графика В мерные колбы на 100 мл вводят 1, 2, 4, 6, 8, 10 мл рабочего стандартного раствора соли железа, доводят pH раствора до 6-8, добавляя 10% раствор аммиака (контроль pH по универсальной индикаторной бумаге). Затем приливают 2 мл 2 М раствора хлорида аммония, 2 мл 20% раствора сульфосалициловой кислоты, 2 мл 10% раствора аммиака. После добавления каждого реактива содержимое колб перемешивают, затем доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают и через 15 мин фотометрируют при $\lambda = 400-430 \text{ нм}$ в кюветах с толщиной оптического слоя 5 см по отношению к дистиллированной воде, обработанной как стандартные растворы. Калибровочный график строят в координатах: оптическая плотность (А) – содержание железа (С); мг/л.

Выполнение анализа . Из тщательно перемешанной пробы анализируемой воды отбирают 10 – 25 мл (содержание железа не более 1мг/л). Если содержание железа выше, пробу необходимо разбавить. Отобранный аликвотный объем переносят в мерную колбу на 100 мл. Далее добавляют реактивы и проводят измерения как описано при построении калибровочного графика. По калибровочному графику находят содержание железа, соответствующее измеренной оптической плотности раствора. Содержание железа (общего) в исследуемом растворе рассчитывают по формуле:

$$C(\text{Fe}_{\text{общ}}) = C_{\text{гр}} \cdot V_{\text{кол.}}/V_{\text{пр.}}, \text{ мг/л}$$

где $C(\text{Fe}_{\text{общ}})$ – содержание железа (общего) в анализируемом растворе, мг/л; $C_{\text{гр}}$ – содержание железа, найденное по калибровочному графику, мг/л; $V_{\text{пр.}}$ – объем раствора, взятый на фотометрирование, мл; $V_{\text{кол.}}$ – объем мерной колбы при разбавлении.

2. Определение содержания ионов железа (III). Построение калибровочного графика.

В мерные колбы на 100 мл вводят 1, 2, 4, 6, 8, 10 мл рабочего стандартного раствора железа (III), добавляют по каплям 10% раствор аммиака до pH=6 (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Затем вводят 0,2 мл раствора соляной кислоты, 5 мл 20% раствора сульфосалициловой кислоты, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают содержимое колбы и через 10 мин. измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda = 510$ нм в кювете с толщиной слоя 3 см. По полученным данным строят калибровочный график зависимости оптической плотности растворов от содержания ионов железа (III).

Выполнение анализа. Аликвотный объем анализируемой воды 25-50 мл помещают в мерную колбу на 100 мл (при содержании железа не более 1 мг/л). Если концентрация железа выше, пробу необходимо разбавить так, чтобы значение содержания железа укладывалось в калибровочный график. К объему раствора в мерной колбе добавляют, если необходимо, раствор аммиака или соляной кислоты до pH=6 (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Добавляют 0,2 мл раствора соляной кислоты, 5 мл 20% раствора сульфосалициловой кислоты, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность. По калибровочному графику находят содержание железа (III) в фотометрируемом объеме. Содержание железа (III) в пробе рассчитывают по формуле:

$$C(\text{Fe}_{\text{общ}}) = C_{\text{гр}} \cdot V_{\text{кол}} / V_{\text{пр.}}, \text{ мг/л}$$

Выводы

Вопросы к теме:

1. Основной закон светопоглощения. Причины, вызывающие отклонения от закона Бугера–Ламберта–Бера.
2. На чем основана работа фотоэлектроколориметра? Каково назначение фотоэлементов в приборах?
3. Каков порядок работы и выполнения измерения на ФЭКе? Каково назначение светофильтров?
4. В чем отличие фотоколориметрии от спектрометрии?
5. Для чего необходимо знать спектральную характеристику окрашенного соединения? В чем отличие таких характеристик, как макс. λ и оптим. λ ?
6. Какой способ определения концентрации железа (II) и (III) используется в данной работе?
7. Как готовят стандартные растворы для построения калибровочных графиков?
8. Способы построения калибровочного графика. Какая зависимость должна прослеживаться при построении калибровочного графика?
9. Обоснуйте влияние pH-среды на образование комплекса ионов железа (II), (III) с сульфосалициловой кислотой. Как зависит максимум поглощения от состава комплекса?

Лабораторная работа № 13

Фотоколориметрия. Определение содержания новокаина с использованием калибровочного графика

Цель работы:

1. Закрепить навыки работы на фотоэлектроколориметре.
2. Научиться определять концентрации анализируемых веществ в лекарственных препаратах по калибровочному графику.

Содержание работы:

1. Приготовление раствора сравнения.
2. Построение калибровочного графика.
3. Приготовление исследуемого раствора. Выполнение анализа.

Фотоколориметрический метод определения новокаина основан на измерении оптической плотности окрашенного раствора (либо самого препарата, либо продукта реакции) с тем или иным реактивом.

При фотоколориметрии измеряют поглощение видимого света без предварительного выделения монохроматического излучения. Приборы снабжены светофильтрами, которые выделяют определенные, часто довольно широкие спектральные полосы. При изменении концентрации препарата наблюдается изменение поглощения света. При расчете количественного содержания препарата пользуются или стандартным образцом (используя либо величину оптической плотности, либо удельного показателя поглощения раствора, приготовленного из стандартного образца), или калибровочным графиком.

Для построения калибровочного графика готовят растворы препарата различных концентраций, и после проведения цветной реакции измеряют оптическую плотность растворов. Откладывая полученные значения оптической плотности на ординате и соответствующие им концентрации на абсциссе, строят калибровочный график.

При подчинении светопоглощения раствора основному закону светопоглощения график имеет вид прямой, проходящий через начало координат.

Экспериментальная часть:

Реактивы: свежеприготовленный щелочной раствор гидроксиламина (смешивают 1 объем 13,9%-ного раствора гидроксиламина и 2 объема 12%-ного раствора гидроксида натрия), 14%-ный раствор соляной кислоты, 10%-ный раствор хлорида железа (III) в 0,1 Н растворе соляной кислоты, стандартный раствор: в 1 мл стандартного раствора содержится 1 мг новокаина.

Приборы, посуда, оборудование: фотоэлектроколориметр, кюветы с толщиной слоя 2 см, пробирки, пипетки.

Приготовление раствора сравнения

В пробирку вносят 0,4 мл щелочного раствора гидроксиламина, прибавляют 0,3 мл соляной кислоты, 0,5 мл раствора хлорида железа (III) и 14,8 мл воды.

Построение калибровочного графика

В ряд пробирок вносят соответственно 0,5; 0,6; 0,7; и 0,9 мл стандартного раствора новокаина. Далее поэтапно во все пробирки прибавляют воду до 1 мл, а затем по 0,4 мл щелочного раствора гидроксиламина. Жидкость взбалтывают и оставляют на 10-15 минут. Затем прибавляют 0,3 мл раствора соляной кислоты, 0,5 мл раствора хлорида железа (III) и 13,8 мл воды. Оптическую плотность окрашенного в красный цвет раствора измеряют на фотоколориметре при зеленом светофильтре в кювете с толщиной слоя 2 см. Откладывая полученные значения оптической плотности на ординате и соответствующие им концентрации на абсциссе, строят калибровочный график.

Приготовление исследуемого раствора

В пробирку вносят 1 мл раствора новокаина (от 0,5 до 0,9 мг препарата в пробе), прибавляют 0,4 мл щелочного раствора гидроксиламина. Жидкость взбалтывают и оставляют на 10-15 минут. Затем прибавляют 0,3 мл раствора соляной кислоты, 0,5 мл раствора хлорида железа (III) и 13,8 мл воды. Фотометрируют, и по калибровочному графику определяют концентрацию новокаина в исследуемом растворе.

Вывод

Вопросы к теме:

1. Какие методы молекулярной спектроскопии основаны на процессах светопоглощения, светорассеяния и светоиспускания?
2. Сформулируйте закон Бугера-Ламберта-Бера. Условия соблюдения закона Бугера-Ламберта-Бера.
3. Как определяют концентрацию вещества фотометрическим методом, используя среднее значение молярного коэффициента светопоглощения?
4. Сущность фотоколориметрического метода анализа с использованием калибровочного графика.
5. Как выбрать длину волны для фотометрических определений? Как выбрали светофильтр при определении новокаина?
6. Как готовится раствор сравнения и исследуемый раствор?

Лабораторная работа № 14

Фотоколориметрия. Определение содержания левомицетина с использованием стандартного образца

Цель работы:

1. Закрепить навыки работы на фотоэлектроколориметре.
2. Научиться определять концентрации анализируемых веществ в лекарственных препаратах с использованием стандартного образца.

Содержание работы:

1. Приготовление исследуемого раствора.
2. Выполнение анализа.
3. Контрольный опыт.
4. Приготовление стандартного раствора левомицетина.
5. Расчет концентрации исследуемого вещества в растворе.

Экспериментальная часть

Реактивы: концентрированная соляная кислота, цинковая пыль, 0,1%-ный раствор нитрита натрия, 1% свежеприготовленный щелочной раствор β -нафтола.

Приборы: фотоэлектроколориметр, кюветы с толщиной слоя 5 мм, аналитические весы, водяная баня, мерные колбы на 100 мл и 25 мл, пробирки, пипетки, воронки для фильтрования, фильтровальная бумага.

Приготовление стандартного раствора

Точную навеску (около 0,1 г) левомицетина растворяют в 50 мл воды в мерной колбе емкостью 100 мл при нагревании на водяной бане, и после охлаждения объем доводят водой до метки (раствор А).

10 мл раствора А помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, и объем раствора доводят до метки водой (раствор Б).

К 5 мл раствора Б прибавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты и постепенно 0,1 г цинковой пыли и оставляют 15 мин. Затем жидкость количественно переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, объем доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют. В 1 мл стандартного раствора содержится 0,00002 г левомицетина.

Испытание на подлинность

К 1 мл раствора добавляют 8-10 капель концентрированной соляной кислоты, 0,1 г цинковой пыли и нагревают на водяной бане в течение 2-3 минут. После охлаждения раствор фильтруют. К фильтрату прибавляют 1-2 капли 1% раствора нитрита натрия и через 1 мин 0,3-0,5 мл полученной смеси вливают в 1-2 мл 1% свежеприготовленного щелочного раствора β -нафтола. Появляется розовое окрашивание.

Фотоколориметрическое определение

К 1,5 мл фильтрата раствора Б прибавляют 1 мл 1%-ного раствора нитрита натрия и через 3 мин объем доводят водой до 8 мл. Затем добавляют 2 мл 1%-ного свежеприготовленного щелочного раствора β -нафтола и перемешивают.

Через 10 мин измеряют оптическую плотность окрашенного раствора (A_1) при помощи фотоэлектроколориметра при длине волны около 364 нм (синий светофильтр) в кювете с толщиной слоя 5 мм.

В качестве *контрольного раствора* используют смесь из 1 мл 0,1%-ного раствора нитрита натрия, 7 мл воды и 2 мл 1%-ного свежеприготовленного щелочного раствора β -нафтола.

Параллельно проводят реакцию с 1,5 мл 0,002%-ного *стандартного раствора левомецетина*, приготовленного как фильтрат испытуемого раствора (из точной навески 0,1 г левомецетина) и измеряют оптическую плотность (A_2).

Расчет исследуемого вещества в граммах проводят по формуле:

$$X = (A_1 \cdot C_0 \cdot b \cdot m) / (A_0 \cdot a),$$

где A_1 – оптическая плотность испытуемого раствора;

A_0 – оптическая плотность раствора стандартного образца;

C_0 – концентрация раствора стандартного образца;

m – средняя масса таблетки в граммах;

b – разведение испытуемого раствора;

a – навеска в граммах.

Выводы

Вопросы к теме:

1. Что называется коэффициентом пропускания и оптической плотностью? В каких пределах изменяются эти величины?
2. Каким уравнением выражается основной закон свето поглощения Бугера-Ламберта-Бера?
3. Какие факторы могут привести к нарушению линейной зависимости оптической плотности от концентрации раствора?
4. Каков физический смысл молярного коэффициента поглощения? От каких факторов он зависит?
5. Как определяют концентрацию вещества фотометрическим методом с помощью одного стандарта? Указать недостатки и достоинства этого метода.
6. Приведите формулу расчета исследуемого образца.

Лабораторная работа № 15

Экстракционно-фотометрическое определение молибдена в растворах

Цель работы:

1. Научиться определять компоненты раствора экстракционно-фотометрическим методом.
2. Закрепить навыки экстрагирования.

Содержание работы:

1. Расчет объема раствора, содержащего определенное количество анализируемого вещества
2. Экстрагирование и анализ исследуемого раствора.
3. Построение градуировочного графика.
4. Расчет концентрации молибдена в исследуемом растворе.

Определение молибдена основано на восстановлении Mo^{VI} до Mo^{V} , образовании тиоцианатного комплекса $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ и экстракции последнего изоамиловым спиртом. Молярный коэффициент поглощения тиоцианатного комплекса молибдена (V) $\varepsilon = 15000$ при 475 нм.

Для восстановления Mo^{VI} до Mo^{V} используется обычная аскорбиновая кислота или хлорид олова (II); при этом одновременно обесцвечивается тиоцианат железа (III), если последнее присутствует в растворе. Кроме того, в присутствии ионов Fe^{2+} интенсивность окраски раствора увеличивается.

Экстрагирование молибдентииоцианатного комплекса можно проводить простыми и сложными эфирами, спиртами, бутилфосфатом и другими растворителями. Экстракция значительно понижает предел обнаружения молибдена, а также устраняет мешающее влияние других окрашенных ионов, которые могут присутствовать в растворе, – хрома, никеля, меди и т.д.

Экспериментальная часть

Реактивы: молибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (х.ч.), стандартный раствор с содержанием молибдена 1 мг/мл (раствор 1) – навеску перекристаллизованной соли массой 1,8400 г растворяют в 1 л горячей воды, разбавленный стандартный раствор (раствор 2) готовят разбавлением раствора 1 в 10 раз водой, тиоцианат калия KSCN – 10%-й раствор, хлорид олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 10%-й раствор (10 г соли растворяют в 10 мл конц. соляной кислоты и доводят водой до 100 мл) соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 1%-й раствор в 0,2 М HCl ; изоамиловый спирт $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHOHCH}_3$, хлороводородная кислота (конц).

Приборы, посуда, оборудование: фотоэлектроколориметр, воронки делительные (100-200 мл); пипетки градуированные (5 и 1 мл); пипетка (10 мл); бюретка (25 мл).

Анализ исследуемого раствора

Предварительно рассчитанный объем раствора, содержащий 1-50 мкг молибдена, помещают в делительную воронку, добавляют 2 М HCl (конц), 1 мл раствора соли Мора, 3 мл раствора тиоцианата калия и 3 мл раствора хлорида олова (II). Разбавляют водой примерно до 25 мл и пипеткой приливают 10 мл изоамилового спирта. Встряхивают воронку в течение 1 мин, сливают слой органического растворителя в сухую кювету фотоэлектроколориметра ($l = 1$ см) и через 10 мин измеряют оптическую плотность окрашенного в красный цвет раствора при 470-490 нм. Если оптическая плотность находится за пределами значений 0,1 – 0,8, повторяют измерение с другой аликвотой исследуемого раствора.

Построение градуировочного графика

Берут 3-5 аликвот разбавленного стандартного раствора 2 молибдена в диапазоне 0,10- 1,0 мл, помещают в делительные воронки и выполняют все операции, описанные выше. Измеряют оптическую плотность и строят градуировочный график в координатах оптическая плотность – масса молибдена. Значения оптической плотности стандартных растворов должны быть как меньше, так и больше оптической плотности исследуемого раствора. Пользуясь графиком, рассчитывают концентрацию молибдена в исследуемом растворе.

Вывод

Вопросы к теме:

1. Приведите классификацию спектральных методов в зависимости от длины волны (частоты) падающего излучения.
2. В чем различие: а) эмиссионных и абсорбционных методов, в) атомной и молекулярной спектроскопии? Приведите примеры разновидностей этих методов.
3. В чем отличие спектрофотометра от фотоэлектроколориметров, однолучевых приборов от двухлучевых (принципиальные схемы)?
4. Фотоэффект как основа фотоэлектроколориметрического метода.
5. Физический смысл молярного коэффициента абсорбции.
6. Как определяют концентрацию вещества фотометрическим методом, используя среднее значение молярного коэффициента поглощения?
7. Как проводится экстрагирование молибдентииоцианатного комплекса, преимущества данного метода?
8. В чем сущность метода градуировочного графика и каковы его особенности.

Лабораторная работа № 16

Молекулярная адсорбционная жидкостная хроматография. Очистка хлорбензола и определение в нем примеси железа

Цель работы:

1. Научиться отделять примеси методом адсорбционной жидкостной хроматографии.

Содержание работы:

1. Подготовка хроматографической колонки из силикагеля.
2. Хроматографирование хлорбензола
3. Отделение водного раствора от хлорбензола с помощью делительной воронки.
4. Фотометрирование водного раствора.
5. Расчет концентрации хлорида железа в хлорбензоле.

В процессе хлорирования бензола на железном катализаторе хлорное железо загрязняет получаемый хлорбензол. Очистка хлорбензола от примеси железа основана на адсорбции последнего на силикагеле. Одновременно происходит концентрирование железа, что позволяет определить его после десорбции обычными аналитическими методами.

Экспериментальная часть

Реактивы: силикагель марки КСМ измельчения 0,25 – 0,5 мм, отмытый от железа кипячением с HCl и высушенный в течение 6 ч при 150° С; хлорбензол с примесью хлорида железа (III), хлороводородная кислота – 0,01 М раствор, тиоцианат аммония – 10%-й раствор, кислота азотная (1:1); железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – стандартный раствор с концентрацией железа 1 мг/мл.

Приборы, посуда, реактивы: хроматографическая колонка: $l = 150$ см, $d = 10$ мм, цилиндр мерный (100 мл), колбы конические (300 мл), пробирка.

Навеску подготовленного к работе силикагеля массой около 10 г всыпают в колонку, постукивая по ней для уплотнения слоя. Колонку вертикально закрепляют в штативе. Хлорбензол, подлежащий очистке, непрерывно пропускают через колонку, осторожно вливая через воронку с длинной ножкой по стенке колонки, чтобы не взмутить слой адсорбента.

Вытекающий из колонки хлорбензол собирают в подставленный под нее мерный цилиндр. Время от времени с кончика колонки отбирают несколько капель раствора в пробирку, куда прибавляют тиоцианат аммония и азотную кислоту.

Появление слабо-розовой окраски раствора тиоцианата железа свидетельствует о том, что адсорбент полностью насыщен и наступил пропуск примеси. Хроматографирование прекращают, дают хлорбензолу полностью

стечь с колонки и убирают цилиндр, записав объем пропущенного через колонку хлорбензола.

Под колонку подставляют коническую колбу и промывают 0,01 М раствором соляной кислоты до отрицательной реакции на ион железа (проба с тиоцианатом аммония). Полученный водный раствор отделяют от хлорбензола с помощью делительной воронки, помещают в мерную колбу вместимостью 100- 250 мл, доводят до метки водой. Определяют массу в нем железа фотометрическим методом с тиоцианатом аммония.

Зная объем пропущенного через колонку хлорбензола и массу железа в водном фильтрате, рассчитывают концентрацию хлорида железа в хлорбензоле.

Вывод

Вопросы к теме:

1. Сущность хроматографического метода анализа.
2. Адсорбция. Ее виды и методы определения.
3. Подвижная и неподвижная фаза, элюэнт – дайте определение этим понятиям.
4. Аппаратура для жидкостной хроматографии.
5. В чем заключается принципиальное отличие жидкостного хроматографа от газового?
6. Какая неподвижная фаза используется в данной работе?
7. Как рассчитывается концентрация железа в хлорбензоле?

Лабораторная работа № 17

Тонкослойная хроматография.

Выделение и определение кадмия в сточных водах

Цель работы:

1. Освоить навыки тонкослойной хроматографии.
2. Научиться готовить исследуемую пробу к хроматографированию.

Содержание работы:

1. Приготовление разбавленного стандартного раствора кадмия.
2. Экстрагирование кадмия и подготовка исследуемой пробы к хроматографированию.
3. Хроматографирование растворов.

Определение основано на экстракции хлороформом комплексного соединения кадмия с диэтилдитиокарбамитом натрия и последующем выделении кадмия из тонкого слоя силикагеля. Элюэнтom служит смесь н-гексана-хлороформ-диэтидамин. Определению не мешают свинец и олово. Предел обнаружения 0,01 мкг/л. Количественное определение проводят по градуировочному графику.

Экспериментальная часть

Реактивы: буферный раствор: 35 г NH_4Cl растворяют в 285 мл 25%-ного раствора аммиака, диэтилдитиокарбаминат натрия $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – водный 1%-й раствор, хлороформ, н-гексан, диэтиламин, сульфат натрия Na_2SO_4 (к) безводный, дитизон – 0,05%-й раствор в CCl_4 , стандартный раствор соли кадмия с концентрацией кадмия 0,1 мг/мл.

Приборы: хроматографические пластинки 13×13 см с силикагелем марки КСК, камера для ТХС, баня водяная, пульверизатор, делительные воронки (200 мл), колба мерная (50 мл), стакан химический (50 мл).

Приготовление разбавленного стандартного раствора кадмия

В делительную воронку помещают 100 мл воды, 1 мл буферного раствора, 2 мл раствора диэтилдитиокарбаминат натрия и 10 мл стандартного раствора соли кадмия. К смеси добавляют 5 мл хлороформа и экстрагируют, сливая нижний слой в стакан вместимостью 50 мл. Экстрагирование производят еще дважды с новыми порциями хлороформа. Объединенные экстракты сушат в эксикаторе над безводным сульфатом натрия, после чего переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки хлороформом. Получают разбавленный раствор соли кадмия с содержанием кадмия 0,02 мг/мл, который хранят в темной склянке с притертой пробкой.

Экстрагирование кадмия и подготовка исследуемой пробы к хроматографированию

В делительную воронку отбирают 50-100 мл исследуемой воды, добавляют 1 мл буферного раствора, 2 мл диэтилдитиокарбаминат натрия и три раза проводят экстракцию порциями хлороформа по 5 мл. Экстракты сливают в стакан вместимостью 50 мл, сушат над безводным сульфатом натрия и упаривают на водяной бане до объема 0,1-0,2 мл (4-5 капель). После этого раствор готов к нанесению на пластинку.

Хроматографирование растворов

Хроматографирование анализируемого и стандартного растворов кадмия производят одновременно, используя для этого три-четыре пластины с тонким слоем силикагеля. На расстоянии 1 см от нижнего края пластин намечают твердым карандашом стартовую линию и наносят на нее в разные точки раствор анализируемой пробы и аликвоты стандартных растворов для построения градуировочного графика.

Пробу исследуемого раствора переносят целиком с помощью стеклянного капилляра. стакан, в котором находился исследуемый раствор, ополаскивают хлороформом и переносят растворитель в ту же точку на пластине.

Для построения градуировочного графика в 4-5 точках на других пластинах помещают различные аликвоты разбавленного стандартного раствора кадмия, взятые микропипеткой, от 0,01 до 0,10 мл. Пластины ставят вертикально в камеру, на дно которой чуть ниже линии старта налит растворитель – смесь гексана-хлороформа-диэтиламина в соотношении 20:2:1. После поднятия растворителя до верхнего края пластинки ($h = 12$ см) последнюю сушат в сушильном шкафу при $80-100^{\circ}$ С, а затем проявляют раствором дитизона, опрыскивая пластинку из пульверизатора. Ионы кадмия проявляются в виде оранжево-красных пятен (зон) на белом фоне ($R_f = 0,65 \pm 0,05$).

Площадь зон S_i измеряют одним из двух способов. Первый заключается в том, что пятно переводят по контуру на кальку, затем кальку накладывают на миллиметровую бумагу, по которой и подсчитывают площадь. Второй способ применяется для зон с четкими границами: площадь находят как произведение $x \times y$ – величин большой (x) и малой (y) осей пятна (высоты и ширины). После всех измерений строят градуировочный график в координатах площадь зоны S_i – логарифм концентрации кадмия $\sqrt{S_i} - \lg C(\text{Cd})$. По графику находят значение $\lg C(\text{Cd})$ в исследуемой пробе и рассчитывают концентрацию кадмия в сточной воде.

Вывод

Вопросы к теме:

1. Сущность тонкослойной хроматографии.
2. Какие растворы можно использовать в качестве подвижной фазы?

3. Какие требования предъявляются к неподвижной фазе?
4. Как определяют R_f в методе ТСХ? От чего зависит эта величина и какие условия нужно поддерживать постоянными при проведении эксперимента?
5. Как можно определить концентрации компонентов смеси после разделения методом ТСХ?

Лабораторная работа № 18

Кинетические методы анализа.

Определение кобальта в растворе

Цель работы:

1. Научиться определять концентрацию вещества в растворе кинетическим методом.
2. Освоить навыки обработки результатов анализа с использованием интегрального варианта кинетических методов.

Содержание работы:

1. Построение градуировочного графика.
2. Анализ исследуемого раствора.

В кинетических методах анализа для наблюдения за скоростью реакции часто используют фотометрические методы. Техника измерения сводится к тому, что в момент начала реакции включают секундомер, затем помещают раствор в кювету прибора и через определенные промежутки времени записывают значения оптической плотности. Для измерения оптической плотности может быть использован любой фотоэлектроколориметр, имеющий подходящий для данной реакции светофильтр.

Определение кобальта в растворе основано на том, что его ионы являются эффективными катализаторами окисления ализарина пероксидом водорода с образованием бесцветных продуктов реакции. Эта реакция протекает при pH 9,2 (боратный буферный раствор). Скорость реакции пропорциональна концентрации кобальта в растворе и может быть измерена по уменьшению оптической плотности раствора во времени. Для обработки результатов в этом случае используют интегральный вариант кинетических методов. Так как концентрация прямо пропорциональна оптической плотности, уравнение для фотометрической регистрации скорости реакции можно записать в виде:

$$\ln(a/(a-x)) = \lg A_0/A = \chi C(K)t,$$

откуда следует

$$\lg A = \lg A_0 - \chi C(K)t,$$

где A_0 – оптическая плотность раствора в начальный момент времени;

A – оптическая плотность раствора в момент времени t ;

$C(K)$ – концентрация катализатора;

$\chi = kb$ – произведение константы скорости реакции на концентрацию одного из участников реакции, которое взято заведомо с большим избытком, поэтому его убыль в результате протекания реакции будет пренебрежимо мала и, следовательно, $b - x \approx b$.

Зависимость в координатах $\lg A - t$ является линейной. Тангенс угла наклона такой прямой прямо пропорционален концентрации ионов кобальта $C(Co)$.

Экспериментальная часть

Реактивы: хлорид кобальта, стандартный раствор с концентрацией кобальта $6 \cdot 10^{-4}$ мг/мл (готовится разбавлением исходного раствора с массовой концентрацией 0,06 мг/мл Co, приготовленного по точной навеске), ализарин $C_{14}H_8O_4$ - $4,2 \cdot 10^{-4}$ М раствор (готовится разбавлением водой исходного раствора, приготовленного растворением 0,250 г перекристаллизованного препарата в 10 мл 0,08 М NaOH с последующим доведением водой до 250 мл), пероксид водорода - 0,2 М раствор, буферный раствор, 0,01 М раствор перекристаллизованного тетрабората натрия.

Приборы, посуда, оборудование: фотоэлектроколориметр, секундомер, колбы мерные на 50 мл, бюретки на 25 мл, пипетка градуированная на 10 мл.

Построение градуировочного графика

Включают фотоэлектроколориметр в сеть и прогревают 15-20 мин. В четыре мерные колбы вместимостью 50 мл наливают из бюреток по 12 мл ализарина, по 5 мл буферного раствора и добавляют воду до $\frac{1}{2}$ объема колбы. Затем в каждую колбу пипеткой помещают определенные объемы стандартного раствора кобальта: 2; 4; 6; 8 мл.

В первую колбу приливают из бюретки 10 мл раствора пероксида водорода; в момент приливания включают секундомер и начинают отсчет времени. Быстро доводят раствор в колбе до метки водой, перемешивают и помещают его в кювету фотоэлектроколориметра ($l = 3$ см). Каждые 30 с измеряют оптическую плотность раствора (начиная с максимального значения), используя синий светофильтр, пока значение оптической плотности не станет равным 0,20- 0,15. Затем приливают пероксид водорода во вторую колбу и повторяют все операции, описанные выше. Аналогично поступают с растворами в третьей и четвертой колбах. Записывают в таблицу время и соответствующее ему значение оптической плотности.

По полученным данным для каждого раствора строят кривые в координатах $\lg A - t$. Находят тангенсы углов наклона прямолинейных участков и строят градуировочный график в координатах $\lg \alpha - C(Co)$.

Анализ исследуемого раствора

В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают 12 мл раствора ализарина, 5 мл буферного раствора, воду до $\frac{1}{2}$ объема колбы и приливают исследуемый раствор. Затем добавляют 10 мл раствора пероксида водорода, включают секундомер, и повторяют все операции, описанные в п. 1. Строят кинетическую кривую в координатах $\lg A - t$, находят $\lg \alpha$ и по градуировочному графику определяют $C(Co)$ – концентрацию кобальта в исследуемом растворе. Рассчитывают массу кобальта в анализируемой пробе.

Вывод

Вопросы к теме:

1. Почему в кинетических методах наиболее часто используют каталитические реакции, в которых определяемое вещество является катализатором?
2. Какие физико-химические методы чаще всего применяют для регистрации скорости индикаторных реакций и почему?
3. Для определения кобальта используют реакцию обесцвечивания ализарина пероксидом водорода в щелочном растворе. Почему для обработки экспериментальных данных применяют интегральный вариант кинетических методов?

Характеристика светофильтров

Окраска исследуемого раствора	Цвет нужного светофильтра	Длина волны пропускаемого света, нм
Желтая	синий	420 – 450
Оранжевая	синий	430 – 460
Красная	зеленый	460 – 500
Пурпурная	зеленый	490 – 530
Синяя	оранжевый	590
Сине-зеленая	красный	600 – 650
Голубая	красный	750
Сине-фиолетовая	красный	750

Рекомендуемая литература

1. Основы аналитической химии. В двух книгах. Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк.. 1999. – 494 с.
2. В.П. Васильев. Аналитическая химия. В двух частях. – М.: Высш. шк. 2004. – 384с.
3. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высш. шк. 2001. – 463 с.
4. Основы аналитической химии. Задачи и упражнения. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высш. шк. 2004.
5. Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. Задачи и вопросы по аналитической химии. – М.: Изд-во МГУ. 1997. 189 с. или М.: Мир. 2001. – 267 с.
6. Т.А. Белявская. Практическое руководство по гравиметрии и титриметрии. – М.: Ньюдиамед. 1996. – 163 с.
7. Методы обнаружения и разделения элементов. Под ред. И.П. Алимарина. – М.: Изд-во МГУ. 1984. – 206 с.
8. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. - М.: Мир. 1994. - 268 с.
9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Химия. 1989. – 446 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Общие правила работы в химических лабораториях	4
Лабораторная работа № 1	
Прямая потенциометрия. Определение значения рН раствора с использованием стеклянного электрода	7
Лабораторная работа № 2	
Прямая потенциометрия. Определение коэффициенты активности растворов соляной кислоты и степени диссоциации салициловой кислоты	11
Лабораторная работа № 3	
Прямая потенциометрия. Определение нитрат-ионов	17
Лабораторная работа № 4	
Определение рН и содержания щелочи в растворах потенциометрическим методом.	21
Лабораторное задание № 5	
Потенциометрическое титрование. Определение массовой доли гидрохинона в образце	24
Лабораторное задание № 6	
Определение содержания ионов кобальта (II) в растворе	26
Лабораторная работа № 7	
Определение хлороводородной и уксусной кислот	32
Лабораторная работа № 8	
Фотоколориметрическое определение содержания фосфора в растворах	40
Лабораторная работа № 9	
Определение меди в электролите латунирования дифференциально-фотометрическим методом	42
Лабораторная работа № 10	
Фотоколориметрическое определение содержания железа (III) в виде комплекса с сульфосалициловой кислотой.	44
Лабораторная работа № 11	
Фотоколориметрическое определение содержания железа (III) в виде тиоцианатного комплекса.	47
Лабораторная работа № 12	
Фотометрическое определение железа (II) и (III) с сульфосалициловой кислотой в воде источника водоснабжения	52
Лабораторная работа № 13	
Фотоколориметрия. Определение содержания новокаина с использованием калибровочного графика	54
Лабораторная работа № 14	
Фотоколориметрия. Определение содержания левомецетина с использованием стандартного образца	56
Лабораторная работа № 15	

Экстракционно-фотометрическое определение молибдена в растворах	58
Лабораторная работа № 16	
Молекулярная адсорбционная жидкостная хроматография. Очистка хлорбензола и определение в нем примеси железа	60
Лабораторная работа № 17	
Тонкослойная хроматография. Выделение и определение кадмия в сточных водах	62
Лабораторная работа № 18	
Кинетические методы анализа. Определение кобальта в растворе	65
Приложение	68
Рекомендуемая литература	69

Учебное издание

*Брынских Галина Тимофеевна
Михеева Лариса Алексеевна*

**РУКОВОДСТВО ДЛЯ ЛАБОРАТОРНО-
ПРАКТИЧЕСКИХ РАБОТ ПО
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Физико-химический анализ**

для студентов 2 курса экологического факультета по направлению
подготовки бакалавр 040301 «Химия» очная форма обучения

Учебно-методическое пособие

Директор Издательского центра *Т. В. Максимова*

Издано в авторской редакции

Подписано в печать 16.09.2019.
Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 4,1
Тираж 100 экз. Заказ 85

Оригинал-макет подготовлен
в Издательском центре
Ульяновского государственного университета

Отпечатано в Издательском центре
Ульяновского государственного университета
432017, г. Ульяновск, ул. Л. Толстого, 42