

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

*Рекомендовано
учебно-методическим объединением высших учебных заведений
Республики Беларусь по химико-технологическому образованию
в качестве учебно-методического пособия для студентов
высших учебных заведений, обучающихся
по химико-технологическим специальностям*

Минск 2010

УДК 543.2.06(076.5)

ББК 24.46я73

Ф50

Авторы:

*Е. В. Радион, А. Е. Соколовский, Н. А. Коваленко,
Г. Н. Сутиченко, Т. Н. Кийко*

Под редакцией *Е. В. Радион*

Рецензенты:

кафедра аналитической химии БГУ
(профессор, доктор химических наук *А. Л. Гулевич*);
заведующий лабораторией физико-химических методов исследования
Института физико-органической химии НАН Беларуси,
кандидат химических наук *Е. Д. Скаковский*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Физико-химические методы анализа. Лабораторный практикум : учеб.-метод. пособие для студентов химико-технологических специальностей / *Е. В. Радион [и др.]*; под ред. *Е. В. Радион*. – Минск : БГТУ, 2010. – 110 с.
ISBN 978-985-434-994-7.

Учебно-методическое пособие содержит 24 лабораторные работы по 12 темам. Каждая тема посвящена изучению отдельного физико-химического метода анализа или метода разделения и концентрирования. Многие темы включают многоуровневые лабораторные работы – от типовых до более сложных, предполагающих применение двух независимых методов анализа, проведение оптимизации измерений, анализ многокомпонентных смесей, микроколичеств веществ, реальных природных и технологических объектов. Отличительной особенностью учебно-методического пособия является автоматизация и компьютеризация предлагаемых лабораторных работ за счет использования современных аналитических приборов и аппаратно-программных комплексов. Большое внимание уделяется современным методам обработки аналитической информации.

Пособие предназначено для студентов химико-технологических специальностей.

УДК 543.2.06(076.5)

ББК 24.46я73

ISBN 978-985-434-994-7

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2010

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия, являясь фундаментальной наукой, имеет большое практическое значение, поскольку без данных химического анализа о содержании основных и примесных компонентов в сырье, полупродуктах или конечных продуктах производства невозможна правильная организация технологического процесса. В современных условиях развития промышленности, техники и научных исследований происходит постепенное и непрерывное вытеснение классических химических методов анализа инструментальными методами, основанными на физических, физико-химических и биологических явлениях. В учебно-методическом пособии рассмотрены методы, которые нашли наиболее широкое применение в практике работы исследовательских и прикладных лабораторий, ориентированных на решение текущих химико-технологических задач: кондуктометрическое и потенциометрическое титрование, ионометрия, инверсионная вольтамперометрия, фотоколориметрия, спектрофотометрия, турбидиметрия, нефелометрия, эмиссионная фотометрия пламени, газожидкостная хроматография, ионный обмен и экстракция как методы разделения и концентрирования.

С целью развития творческих способностей и активизации познавательной деятельности студентов лабораторные работы данного издания являются вариативными и многоуровневыми. Первый уровень подразумевает усвоение студентами теоретического материала по конкретной теме и способствует формированию умений и навыков проведения экспериментальной работы. Более сложные лабораторные работы, требующие привлечения нескольких независимых методов анализа или предварительного разделения и концентрирования, предлагаются на втором уровне. Третий уровень включает лабораторные работы исследовательского характера, например работы по анализу реальных объектов. Их успешное выполнение предполагает глубокое, осмысленное обобщение студентами всего пройденного материала. Такой методический подход к обучению, на наш взгляд, будет способствовать глубокому усвоению студентами теоретических основ дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа», а также осмысленному и успешному приобретению умений и навыков экспериментальной работы, что в дальнейшем облегчит изучение специальных дисциплин химико-технологического профиля.

Отличительной особенностью современных физико-химических методов анализа является привлечение последних достижений

информатики и электроники. Поэтому в настоящее учебно-методическое пособие включены автоматизированные и компьютеризированные лабораторные работы. Автоматизация достигнута за счет использования приборов, оснащенных сервисными механизмами и электронными схемами (автоматические титраторы, приборы с микропроцессорами), а компьютеризация – благодаря оснащению аналитических приборов компьютерами с целью управления и обработки экспериментальных данных. Для проведения математической и графической обработки результатов анализа студентам предлагается использовать специальное программное обеспечение на основе *Microsoft Excel*, позволяющее автоматизировать рутинные вычисления.

Пособие подготовлено коллективом преподавателей кафедры аналитической химии. Оно обобщает многолетний опыт коллектива, скорректированный на базе новых тенденций в методике преподавания и успехов аналитического приборостроения.

В разработке, подготовке и описании лабораторных работ принимали участие преподаватели кафедры: А. Е. Соколовский (№ 2.1, 2.4, 4, 5.1, 5.2, 6.1, 6.3), Е. В. Радион (№ 1.2, 1.3, 2.1, 2.2, 2.3, 4, 6.1, 6.2, 6.3, 7.1, 7.2, 8.1, 9.1, 10.1), Н. А. Коваленко (№ 2.2, 2.4, 5.1, 5.2), Г. Н. Супиченко (№ 5.2, 8.2, 11), Т. Н. Кийко (№ 1.1, 3, 9.1, 10.1, 12), Н. Ф. Шакуро (№ 1.2, 1.3, 2.2, 6.3), И. В. Савосько (№ 9.2, 10.2).

Современное программное обеспечение UniChrom безвозмездно предоставлено организацией-разработчиком ООО «Новые аналитические системы», г. Минск (директор – канд. физ.-мат. наук С. В. Черепица). Оно адаптировано для целей учебного процесса преподавателями кафедры А. Е. Соколовским, А. К. Болвако и студентом Е. Н. Костюком.

Документ *Microsoft Excel* «Практикум по ФХМА» разработан преподавателем А. К. Болвако, а «Электронный рабочий журнал по ФХМА» – преподавателем Т. Н. Кийко.

ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА

Выполнение лабораторных работ

Организация лабораторных занятий по физико-химическим методам анализа обеспечивает максимальную индивидуализацию выполнения работ и оптимальную плотность размещения приборов в лаборатории. Для выполнения лабораторного практикума студенты учебной подгруппы распределяются по небольшим группам – бригадам из 2 человек. Работа организована по маршрутному способу. Каждая бригада выполняет отдельные лабораторные работы по составленному преподавателем графику (маршруту), переходя от одного рабочего места (прибора, установки) к другому. Во многих лабораторных работах предусмотрена многовариантность способов выполнения и объектов анализа. Конкретный вариант работы и объект анализа указываются преподавателем до начала работы.

Маршрутное выполнение лабораторного практикума позволяет оборудовать лабораторию различными одиночными приборами, в том числе современными и дорогостоящими, однако работа с ними и освоение новых методов анализа не могут проходить синхронно с лекционным курсом и требуют усиленной самостоятельной подготовки. Поэтому перед выполнением очередной лабораторной работы каждая бригада сдает допуск в виде собеседования с преподавателем.

Ведение рабочего журнала и составление отчета

Важнейшим элементом лабораторного практикума является ведение рабочего журнала и составление отчета о выполненной работе. Несмотря на бригадный характер выполнения лабораторных работ, ведение рабочего журнала должно проходить строго индивидуально.

Отчет оформляется самостоятельно во внеаудиторное учебное время, после чего сдается преподавателю для индивидуальной защиты.

План написания отчета:

- 1) дата выполнения, название и цель работы;
- 2) сущность работы, химические реакции;
- 3) ход выполнения работы (кратко);

4) экспериментальные данные (очень подробно, с соблюдением всех правил записи результатов измерений и указанием единиц измерения);

5) графики на миллиметровой бумаге или в компьютерном исполнении (если используется графический способ нахождения неизвестной концентрации);

6) расчет результатов анализа (подробно, с объяснениями), в том числе с применением методов математической обработки данных;

7) оценка погрешности определения (после проверки результата у преподавателя).

При ведении рабочего журнала следует уделять особое внимание *точности измерений и записи их результатов* (см. табл. 1).

Таблица 1

**Точность измерения величин
и правила записи результатов измерений**

| Измеряемая величина | Средство измерения | Пример записи | Точность измерения |
|---|---|--|--------------------|
| V (мл), при использовании точной мерной посуды | Пипетка, бюретка | 25,00 мл 12,45 мл | $\pm 0,05$ мл |
| | Мерная колба | 100,0 мл | $\pm 0,1$ мл |
| V (мл), при использовании мерной посуды с ориентировочными делениями | Мерный стакан, мерный цилиндр, мензурка | 15 мл 3 мл | ± 1 мл |
| m (г) | Весы с цифровым табло | С точностью, соответствующей минимально возможной дискретности показаний табло | |
| Другие аналитические сигналы: χ (мСм/см, мкСм/см); E (мВ); рН; I (мА, мкА); A ; $A_{\text{каж}}$; n_D^{20} | Приборы стрелочного типа | С точностью, не превышающей $\frac{1}{2}$ цены деления на конкретном участке шкалы | |
| | Приборы с цифровым табло | С точностью, соответствующей минимально возможной дискретности показаний табло | |

При проведении расчетов необходимо также соблюдать определенные правила, связанные с *точностью расчета величин* (см. табл. 2).

Таблица 2

Точность расчета величин

| Рассчитываемая величина | Точность расчета | Пример записи |
|--|--|----------------|
| m (г) | $\pm 0,0001$ г | 0,1200 г |
| V (мл) | $\pm 0,01$ мл | 12,35 мл |
| ω (%) | $\pm 0,01\%$ | 8,65% |
| ω (доли ед.) | $\pm 0,0001$ | 0,0865 |
| Атомная масса, молярная масса (г/моль) | С точностью, указанной в таблице Д. И. Менделеева, или по справочнику | 126,033 г/моль |
| C (моль/л) | 4 значащие цифры | 0,1025 М |
| ρ^* (г/л) | | 0,09168 г/л |
| $T, T(A/B)$ (г/мл) | | 0,005286 г/мл |
| n (моль, ммоль) | | 6,728 ммоль |
| Другие величины | Должна соответствовать точности наименее точной величины, взятой для расчета | |

По желанию студента можно вести «Электронный рабочий журнал по ФХМА» с распечаткой отчетов для проверки преподавателем.

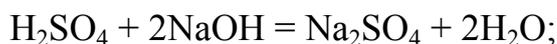
1. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Лабораторная работа № 1.1

Определение содержания H_2SO_4 и NiSO_4 в смеси

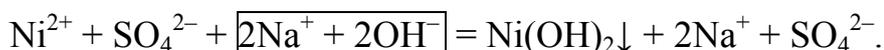
Цель работы: определить массу H_2SO_4 и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (г) в смеси методом кондуктометрического титрования с использованием реакций кислотно-основного взаимодействия и осаждения.

Сущность работы. На кривой титрования смеси H_2SO_4 и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ щелочью наблюдаются два излома. Первый излом соответствует оттитровыванию H_2SO_4 :



В ходе титрования высокоподвижные ионы H^+ ($\lambda^0 = 362$) заменяются менее подвижными ионами Na^+ ($\lambda^0 = 52$), и электропроводность раствора по мере оттитровывания серной кислоты уменьшается.

При дальнейшем прибавлении щелочи происходит осаждение малорастворимого гидроксида никеля:



Так как подвижности ионов Ni^{2+} ($\lambda^0 = 52$) и Na^+ ($\lambda^0 = 52$) одинаковы, то электропроводность раствора при протекании этой реакции меняется незначительно.

После достижения точки эквивалентности (т. э.), соответствующей оттитровыванию сульфата никеля, при дальнейшем добавлении щелочи увеличивается концентрация высокоподвижных ионов OH^- ($\lambda^0 = 205$) и электропроводность раствора возрастает.

Таким образом, объем титранта в первой точке эквивалентности V_1 соответствует оттитровыванию H_2SO_4 , а разность объемов титранта во второй и первой точках эквивалентности ($V_2 - V_1$) соответствует оттитровыванию NiSO_4 .

Оборудование, посуда, реактивы: кондуктометр с измерительным датчиком; магнитная мешалка со стержнем; бюретка; стакан вместимостью 150 мл; 0,1 М стандартный раствор NaOH или KOH .

Выполнение работы. Проведение титрования. Получить анализируемый раствор в стакан для титрования, добавить ~ 70–100 мл дис-

тиллированной воды, опустить в стакан стержень магнитной мешалки и погрузить измерительный датчик в раствор таким образом, чтобы отверстия на защитном корпусе датчика находились в растворе (при необходимости долить дистиллированную воду).

При постоянном перемешивании провести титрование, добавляя в анализируемый раствор по 0,2–0,5 мл стандартного раствора щелочи из бюретки и фиксируя значения электропроводности χ (мСм/см). Титрование продолжать до тех пор, пока не будет получено 5–8 точек на восходящем участке кривой после второго излома.

Расчет результатов. Построить кривую титрования в координатах χ , мСм/см, – V , мл. Для нахождения объемов титранта в точках эквивалентности следует продлить линейные участки кривой до пересечений и определить V_1 и V_2 .

На основе закона эквивалентов рассчитать массу (г) H_2SO_4 и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в выданном для анализа растворе.

Лабораторная работа № 1.2 **Определение содержания HCl и H₃BO₃ в смеси** **с использованием двух методов анализа**

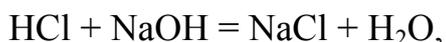
Цели работы:

1) определить массу HCl и H₃BO₃ (г) в выданной для анализа пробе, используя метод кислотно-основного кондуктометрического титрования;

2) определить массу HCl и H₃BO₃ (г) в выданной для анализа пробе, используя метод кислотно-основного потенциометрического (рН-метрического) титрования;

3) сопоставить данные анализа, полученные двумя независимыми методами, с истинным значением, рассчитать относительные погрешности определения в каждом случае и сделать выводы о сравнительной точности предложенных методик анализа.

Сущность работы. Кислотно-основные реакции широко применяются как в кондуктометрическом, так и в рН-метрическом титровании, на чем и основано дифференцированное определение сильной и слабой кислот в смеси. При титровании смеси сильной кислоты HCl и слабой H₃BO₃ ($pK_1 = 9,15$; $pK_2 = 12,74$; $pK_3 = 13,80$) стандартным раствором щелочи сначала будет оттитровываться HCl:



а затем – слабая борная кислота.

этому кривая пойдет вверх. После достижения второй т. э. за счет введения избытка титранта NaOH кривая пойдет вверх более круто, так как в растворе появятся ионы OH⁻ с высокой подвижностью ($\lambda^0 = 205$).

Оборудование, посуда, реактивы: кондуктометр с измерительным датчиком; магнитная мешалка со стержнем; бюретка; рН-метр или иономер со стеклянным и хлоридсеребряным электродами; 2 стакана вместимостью 150–200 мл; стандартный 0,1 н. раствор NaOH; маннит или глицерин.

Выполнение работы. Получить 2 одинаковые пробы анализируемого раствора в 2 стакана вместимостью 150–200 мл.

Для проведения *кондуктометрического титрования* пробу разбавить дистиллированной водой и титровать стандартным раствором щелочи, добавляя его порциями по 0,2–0,5 мл и измеряя удельную электропроводность раствора после добавления каждой порции титранта. По полученным данным построить кривую титрования, определить объемы титранта, затраченные на достижение обеих т. э., и рассчитать массы кислот в смеси (г) по закону эквивалентов.

Для проведения *рН-метрического титрования* пробу разбавить дистиллированной водой и титровать стандартным раствором щелочи, добавляя его порциями по 0,2–0,5 мл и измеряя значение рН раствора после добавления каждой порции титранта. После достижения первого скачка прибавить ~ 1 г маннита или ~ 10 мл глицерина и продолжать титрование до получения второго скачка. По полученным данным построить интегральную (рН – V, мл) и дифференциальную ($\Delta \text{pH} / \Delta V - V$, мл) кривые титрования, определить по ним объемы титранта, затраченные на достижение обеих т. э., и рассчитать массы кислот в смеси (г) по закону эквивалентов.

Рассчитать относительные погрешности определения по данным кондуктометрического и рН-метрического титрования, сделать выводы о сравнительной точности предложенных методик анализа.

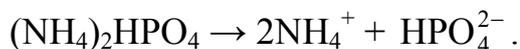
Лабораторная работа № 1.3

Анализ аммофоса на содержание основных компонентов

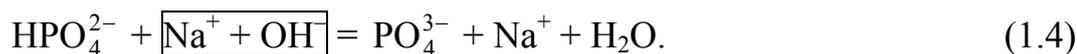
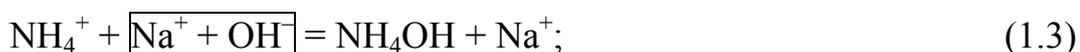
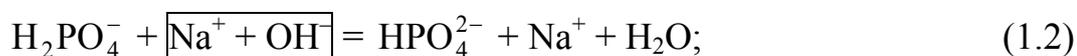
Цель работы: используя метод кислотно-основного кондуктометрического титрования, определить в минеральном удобрении аммофосе массовую долю (%):

- основных компонентов – дигидрофосфата аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$;
- питательных элементов – азота N и фосфора в виде P_2O_5 .

Сущность работы. Основными компонентами аммофоса являются $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Обе соли хорошо растворимы в воде и являются сильными электролитами:



Таким образом, в растворе содержатся три вида ионов, способных к кислотно-основным взаимодействиям. Ион NH_4^+ является очень слабой кислотой с $pK_a = 9,25$, а ионы H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} – амфолитами с $pK_a = 7,21$ и $12,30$ соответственно. Поэтому при титровании смеси этих ионов раствором щелочи они будут последовательно взаимодействовать с титрантом в порядке ослабления их кислотных свойств:



При этом изломы можно получить только для реакций (1.2) и (1.3), поскольку $pK_a(\text{HPO}_4^{2-}) > 10$.

При титровании дигидрофосфат-ионов ($\lambda^0 = 36$) в растворе появляются более подвижные гидрофосфат-ионы ($\lambda^0 = 57$) и ионы Na^+ ($\lambda = 52$), поэтому электропроводность раствора возрастает.

Далее по мере протекания реакции (1.3) электропроводность раствора снижается за счет замены более подвижных ионов NH_4^+ ($\lambda^0 = 76$) менее подвижными ионами Na^+ ($\lambda^0 = 52$).

После того как будут полностью оттитрованы NH_4^+ -ионы, электропроводность резко возрастает за счет избытка ионов Na^+ ($\lambda^0 = 52$) и OH^- ($\lambda^0 = 205$).

Таким образом, на кривой титрования наблюдается два излома. Объем титранта, пошедший на титрование до момента достижения первого излома (V_1), позволяет рассчитать содержание $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, а по разнице в объемах, затраченных на достижение второго (V_2) и первого (V_1) изломов, можно рассчитать содержание $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Оборудование, посуда, реактивы: кондуктометр с измерительным датчиком; магнитная мешалка со стержнем; технические и аналитические весы; бюретка; бюкс для взвешивания; мерная колба вместимостью 50,0 или 100,0 мл; воронка; пипетка Мора вместимостью

10,0 мл; стакан вместимостью 150–200 мл; аммофос; стандартный 0,1 н. раствор NaOH.

Выполнение работы. Получают аммофос, рассчитывают его навеску, необходимую для приготовления заданного объема раствора с концентрацией $\sim 0,1$ н. Для расчета используют молярную массу основного компонента – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Берут навеску на аналитических весах, растворяют в мерной колбе. Аликвоту приготовленного раствора титруют раствором щелочи, прибавляя его по 0,2–0,5 мл, до получения двух изломов. Титрование продолжают, пока не будет получено несколько точек после второго излома. По полученным данным строят кривую титрования в координатах $\chi = f(V)$ и графически находят объемы титранта, пошедшие на титрование до первой (V_1) и второй (V_2) точек эквивалентности.

Расчет результатов анализа. Зная точную концентрацию щелочи и ее объем V_1 , а также объем аликвоты титруемого раствора, рассчитывают молярную концентрацию эквивалента соли $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в растворе, а затем массу этой соли в мерной колбе и навеске, а после этого вычисляют массовую долю $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в аммофосе.

Рассчитывают величину $\Delta V = V_2 - V_1$. Этот объем титранта пошел на титрование суммарного количества NH_4^+ из двух солей. На титрование иона NH_4^+ из соли $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ идет столько же щелочи, сколько на титрование иона H_2PO_4^- , т. е. V_1 , поскольку они находятся в соли в мольном отношении 1 : 1. Тогда $(\Delta V - V_1)$ мл щелочи израсходовано на титрование NH_4^+ из соли $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Далее расчет аналогичен описанному выше.

По полученным данным рассчитывают массовые доли (%) питательных элементов – азота N и фосфора в виде P_2O_5 .

2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Лабораторная работа № 2.1

Раздельное определение компонентов в бинарных фосфатных смесях

Цель работы: определить массу (г) двух компонентов в выданной для анализа пробе, используя метод кислотно-основного потенциометрического титрования (рН-метрического титрования):

- *Проба А* – смесь H_3PO_4 и NaH_2PO_4 ;
- *Проба Б* – смесь H_3PO_4 и H_2SO_4 .

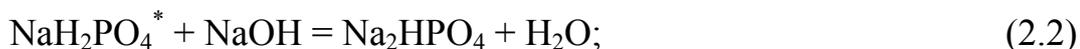
Сущность работы. Потенциометрическая индикация конечной точки титрования (к. т. т.) позволяет дифференцированно титровать смеси кислот с погрешностью до 0,1%, если $K_{a,1} / K_{a,2} \geq 10^4$, при этом константа диссоциации слабой кислоты должна быть не ниже 10^{-8} ($\text{p}K_a < 8$).

Кислотно-основное титрование выполняют с использованием рН-метра или иономера, а также в автоматическом режиме на автотитраторах. В качестве индикаторного электрода применяют стеклянный электрод, а в качестве электрода сравнения – хлоридсеребряный. В современных моделях иономеров эти электроды объединены в один комбинированный электрод (датчик).

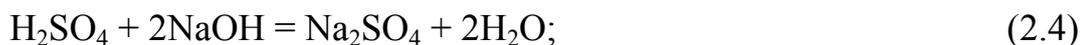
Проба А. Смесь H_3PO_4 и NaH_2PO_4 . При титровании смеси H_3PO_4 и NaH_2PO_4 щелочью на кривой титрования наблюдается 2 скачка. Первый из них отвечает оттитровыванию H_3PO_4 по первой ступени:



Второй скачок соответствует оттитровыванию H_3PO_4 по второй ступени и соли NaH_2PO_4 , которая содержалась в анализируемой пробе:



Проба Б. Смесь H_3PO_4 и H_2SO_4 . При титровании смеси кислот H_2SO_4 и H_3PO_4 щелочью на кривой титрования наблюдается 2 скачка. Первый из них отвечает оттитровыванию всей H_2SO_4 , а также H_3PO_4 по первой ступени:



Второй скачок соответствует оттитровыванию H_3PO_4 по второй ступени:



Оборудование, посуда, реактивы: рН-метр или иономер (можно с блоком автоматического титрования БАТ); индикаторный электрод – стеклянный; электрод сравнения – хлоридсеребряный (или один комбинированный электрод); магнитная мешалка со стержнем; 0,1 М стандартный раствор NaOH или KOH; бюретка; стакан для титрования вместимостью 150 мл.

Выполнение работы. Получают анализируемый раствор в стакан для титрования и разбавляют водой до погружения электродов. Включают магнитную мешалку. Затем проводят титрование, добавляя щелочь по 0,2–0,5 мл и фиксируя значение рН после добавления каждой порции титранта. Титрование прекращают после второго скачка, когда значение рН раствора практически не меняется.

Строят интегральные ($\text{pH} - V$, мл) и дифференциальные ($\Delta\text{pH} / \Delta V - V$, мл) кривые титрования. По ним определяют объемы титранта, необходимые для достижения первой и второй к. т. т. Используя полученные значения, находят массу (г) каждого компонента в выданной для анализа пробе.

При титровании с использованием БАТа предварительно рассчитывают значения рН раствора в первой и второй точках эквивалентности с целью задания их для автоматического титрования. Поскольку в первой точке эквивалентности в растворе в обоих случаях присутствует амфолит NaH_2PO_4 , то расчет рН ведут по формуле

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a,1} + \text{p}K_{a,2}}{2}. \quad (2.7)$$

Во второй точке эквивалентности в растворе в обоих случаях присутствует амфолит Na_2HPO_4 , следовательно,

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a,1} + \text{p}K_{a,2}}{2}. \quad (2.8)$$

После завершения автоматического титрования проводят расчет массы каждого компонента по закону эквивалентов, используя значения объемов титранта V_1 и V_2 . При этом необходимо предварительно определить объемы титранта, которые израсходованы на каждую из протекающих реакций по отдельности:

▪ *Проба А* – на титрование H_3PO_4 по первой ступени (реакция 2.1) затрачен объем щелочи V_1 , следовательно, на титрование H_3PO_4 по

второй ступени (реакция 2.2) затрачен точно такой же объем щелочи V_1 . Тогда на титрование соли NaH_2PO_4 , которая содержалась в анализируемой пробе (реакция 2.3), затрачено $(V_2 - 2V_1)$ мл щелочи.

▪ *Проба Б* – на титрование H_3PO_4 по второй ступени (реакция 2.6) затрачен объем щелочи $\Delta V = V_2 - V_1$, следовательно, на титрование H_3PO_4 по первой ступени (реакция 2.5) затрачен точно такой же объем щелочи ΔV . Тогда на титрование H_2SO_4 (реакция 2.4) затрачено $(V_1 - \Delta V)$ мл щелочи.

Лабораторная работа № 2.2

Определение содержания иодидов и хлоридов в смеси с использованием двух методов анализа

Цели работы:

1) определить массу I^- и Cl^- (г) в выданной для анализа пробе, используя методы:

▪ осадительного потенциометрического титрования в водном растворе;

▪ осадительного потенциометрического титрования в неводном растворе;

▪ осадительного кондуктометрического титрования;

2) сопоставить данные анализа, полученные различными методами, с истинным значением, рассчитать относительные погрешности определения в каждом случае и сделать выводы о сравнительной точности предложенных методик анализа

Сущность работы. Определение хлорид- и иодид-ионов в смеси основано на их титровании стандартным раствором AgNO_3 :



Так как $\text{PP}_{\text{AgI}} \ll \text{PP}_{\text{AgCl}}$, то при добавлении титранта первыми начнут осаждаться иодид-ионы. Осаждение иодидов будет идти до тех пор, пока равновесная концентрация катионов Ag^+ не станет достаточной для начала осаждения хлорид-ионов. В этот момент титрования соблюдается условие:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{PP}_{\text{AgI}}}{[\text{I}^-]} = \frac{\text{PP}_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]},$$

следовательно, совместное осаждение иодид- и хлорид-ионов начнется при отношении их равновесных концентраций, равном

$$\frac{[\Gamma^-]}{[\text{Cl}^-]} = \frac{\text{ПР}_{\text{AgI}}}{\text{ПР}_{\text{AgCl}}} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{1,8 \cdot 10^{-10}} = 5 \cdot 10^{-7}.$$

Таким образом, если в анализируемом растворе исходные концентрации хлорид- и иодид-ионов составляют 0,01 М, то их совместное осаждение начнется только тогда, когда равновесная концентрация иодид-ионов в растворе станет равной

$$5 \cdot 10^{-7} \cdot 0,01 = 5 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л,}$$

т. е. осаждение хлоридов начнется после практически полного осаждения иодидов (осаждение считается практически полным, когда остаточная концентрация иона не превышает 10^{-6} моль/л).

Потенциометрическое титрование. Для проведения осадительного титрования используют электроды I, II рода или ионоселективные электроды (ИСЭ), обратимые к определяемому иону или к титранту. В качестве индикаторного в работе используется серебряный электрод, в качестве электрода сравнения – хлоридсеребряный электрод, заполненный раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Дифференцированное определение нескольких ионов в смеси возможно, если значения ПР последовательно образующихся при титровании осадков отличаются не менее чем в 1000 раз (погрешность титрования 0,1%) при равных начальных концентрациях титруемых ионов. Как показано выше, это условие соблюдается, следовательно, на кривой титрования будут видны два скачка потенциала. Первый из них соответствует осаждению Γ^- , а второй – осаждению Cl^- .

Установлено, что между растворимостью вещества и диэлектрической проницаемостью растворителя существует определенная связь. Для неорганических солей и солей органических кислот с небольшой молярной массой растворимость увеличивается с возрастанием диэлектрической проницаемости растворителя. Сравнение значений диэлектрической проницаемости воды ($\epsilon = 78,3$) и спиртов различной природы ($\epsilon = 15-25$) показывает, что растворимость неорганических солей в водных растворах должна быть выше, чем в спиртовых. Поэтому в аналитической практике при титровании галогенидов часто используют спиртовые или водно-спиртовые растворы (не менее 50% спирта). Применение спиртовых растворов приводит к снижению растворимости галогенидов серебра, в результате чего увеличивается величина скачка на кривой титрования и повышается точность определения.

При осадительном титровании галогенидов потенциал индикаторного электрода устанавливается медленно за счет влияния скорости образо-

вания осадка, роста кристаллов, адсорбции, десорбции и т. д. Поэтому при точном титровании вблизи к. т. т. новую порцию титранта прибавляют лишь после установления более или менее постоянного значения потенциала (дрейф потенциала не должен превышать 5–10 мВ/мин).

Кондуктометрическое титрование. В нейтральной и кислой средах на кривой кондуктометрического титрования смеси хлоридов и иодидов раствором AgNO_3 наблюдается только один излом, соответствующий оттитровыванию суммы галогенидов. Это обусловлено очень близкими значениями подвижностей титруемых ионов: $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 79$, $\lambda^0(\text{I}^-) = 80$.

В присутствии NH_4OH осадок AgCl растворяется в водном растворе аммиака за счет протекания реакции комплексообразования:



Поэтому при титровании смеси хлоридов и иодидов раствором AgNO_3 на кондуктометрической кривой наблюдается только один излом, обусловленный выпадением осадка AgI .

В этой связи с целью дифференцированного определения хлоридов и иодидов в смеси проводят кондуктометрическое титрование двух аликвот смеси хлоридов и иодидов раствором AgNO_3 в разных условиях:

- 1) в нейтральной или кислой среде титруется сумма галогенидов, на кривой титрования наблюдается один излом при объеме титранта V_1 ;
- 2) в аммиачной среде титруются иодиды, на кривой титрования фиксируется один излом при объеме титранта V_2 .

Содержание хлоридов в смеси находят *по разности* результатов титрования в нейтральной и аммиачной средах.

Оборудование, посуда, реактивы: рН-метр-милливольтметр или иономер с серебряным индикаторным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения (*внутри залит 1 М раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$*); магнитная мешалка со стержнем; бюретка; кондуктометр с измерительным датчиком; мерная колба (100,0 мл); пипетка (10,0 мл); 2 стакана вместимостью 50 мл; 2 стакана вместимостью 150–200 мл; 0,01 М стандартный раствор AgNO_3 ; изопропанол; насыщенный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; концентрированный раствор NH_4OH ; емкость для отходов серебра.

Внимание! *Перед каждым титрованием серебряный электрод очищают от возможной пленки галогенидов серебра. Для этого его на короткое время погружают в раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и тщательно промывают дистиллированной водой.*

После окончания титрования *растворы с осадком солей серебра надо слить в емкость для отходов с целью последующей переработки.*

Выполнение работы. Получают анализируемый раствор в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

1. *Потенциометрическое титрование в водном растворе.* Пипеткой отбирают аликвоту (10,0 мл) анализируемой смеси в стакан для титрования вместимостью 50 мл, добавляют мерным цилиндром 25 мл дистиллированной воды, погружают электроды и титруют стандартным раствором AgNO_3 при постоянном перемешивании. До и после к. т. т. титрант добавляют порциями по 0,5 мл, а вблизи ее – по 0,2 мл. Значение потенциала записывают, когда потенциал установится. По результатам титрования строят кривые в координатах E , мВ, – V , мл, и $\Delta E / \Delta V - V$, мл, находят эквивалентные объемы титранта и рассчитывают массы Cl^- и I^- в растворе (г). Если пользуются прибором стрелочного типа, то в случае необходимости переключатель полярности милливольтметра переводят из положения « $-mV$ » в положение « $+mV$ » в ходе титрования.

2. *Потенциометрическое титрование в водно-спиртовом растворе.* Пипеткой отбирают аликвоту (10,0 мл) анализируемой смеси в стакан для титрования вместимостью 50 мл, добавляют мерным цилиндром 25 мл изопропанола, погружают электроды и титруют стандартным раствором AgNO_3 при постоянном перемешивании, как описано выше. По результатам титрования строят кривые, находят эквивалентные объемы титранта и рассчитывают массу Cl^- и I^- в растворе (г).

3. *Кондуктометрическое титрование в нейтральной среде.* Пипеткой отбирают аликвоту (10,0 мл) анализируемой смеси в стакан для титрования вместимостью 150–200 мл, разбавляют дистиллированной водой до необходимого уровня погружения датчика. Титруют стандартным раствором AgNO_3 при постоянном перемешивании, добавляя его порциями по 0,2–0,5 мл и измеряя удельную электропроводность раствора после добавления каждой порции титранта. По полученным данным строят кривую титрования и определяют объем титранта V_1 , затраченный на титрование суммы галогенидов.

4. *Кондуктометрическое титрование в аммиачной среде.* Пипеткой отбирают аликвоту (10,0 мл) анализируемой смеси в стакан для титрования вместимостью 150–200 мл, добавляют 25%-ный раствор NH_4OH до $\text{pH} \approx 9$ и разбавляют дистиллированной водой до необходимого погружения датчика. Титруют стандартным раствором AgNO_3 , как описано выше. По полученным данным строят кривую титрования и определяют объем титранта V_2 , затраченный на титрование иодидов.

Зная объем V_2 , рассчитывают массу Γ в растворе (г), а по разности объемов V_1 и V_2 – массу $С\Gamma$ в растворе (г).

5. *Расчет относительных погрешностей определения.* После получения у преподавателя истинного результата рассчитывают относительные погрешности определения каждого компонента при потенциометрическом титровании в водном и водно-спиртовом растворах, а также при кондуктометрическом титровании. Делают вывод о влиянии растворителя на точность результатов потенциометрического определения, сравнивают точность предложенных методик анализа.

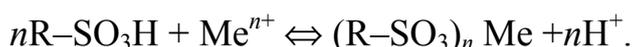
Лабораторная работа № 2.3

Определение солей методом рН-метрического титрования с использованием катионного обмена

Цель работы: определить концентрацию (или массу) одной или нескольких солей в выданной для анализа пробе с использованием ионного обмена на катионите КУ-2 в водородной форме и кислотно-основного потенциометрического титрования (рН-метрического титрования):

- *Проба А* – раствор KCl ;
- *Проба Б* – водопроводная вода;
- *Проба В* – смесь $NaCl$, CH_3COONa и CH_3COOH .

Сущность работы. Раствор, содержащий соль (смесь солей), пропускают через колонку с сильнокислотным катионитом в водородной форме. В результате ионного обмена получается кислота (смесь кислот):



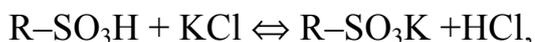
Далее концентрацию кислоты (кислот в смеси) определяют, титруя полученный раствор щелочью. Поскольку ионный обмен протекает строго стехиометрично, то количество вещества эквивалента кислоты равно количеству вещества эквивалента соли.

Используя эту методику, можно легко, достаточно быстро и точно провести определение «неудобных» катионов, например ионов щелочных металлов, а также общей солевой концентрации раствора. Кроме того, она позволяет определить две соли в смеси, если полученные кислоты можно оттитровать дифференцированно.

В данной работе кислотно-основное титрование проводят фиксируя к. т. т. потенциометрически. Элюат, собранный после проведения реакции ионного обмена, титруют на рН-метре со стеклянным и хло-

ридсеребряным электродами. Если известно значение рН в т. э., можно провести полуавтоматическое титрование с применением блока автоматического титрования (БАТ).

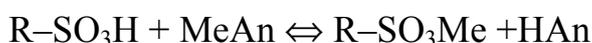
Проба А. Раствор КСl. Раствор, содержащий соль КСl, пропускают через колонку с сильнокислотным сульфокатионитом в водородной форме. В результате ионного обмена получается соляная кислота:



которую оттитровывают стандартным раствором щелочи на рН-метре или с использованием блока автоматического титрования БАТ. Поскольку ионный обмен протекает строго стехиометрично, то количество вещества эквивалента кислоты равно количеству вещества эквивалента соли.

Проба Б. Водопроводная вода. Метод ионного обмена в сочетании с рН-метрическим титрованием очень удобен для определения суммарной концентрации солей в растворах по суммарной концентрации катионов или анионов.

Если анализируемая проба имеет сложный солевой состав, т. е. в ней присутствуют соли, образованные различными кислотами и основаниями, то при пропускании ее через колонку с катионитом в водородной форме все катионы остаются в фазе катионита, а из колонки выходит смесь кислот:



(в общем виде, без учета заряда катиона и аниона).

На кривой рН-метрического титрования этой смеси раствором щелочи может быть различное число скачков, в зависимости от числа кислот в смеси и их силы. Например, 1 скачок наблюдается при титровании смеси 2 сильных кислот, смеси сильной кислоты и кислоты средней силы, 2 слабых кислот с близкими значениями pK_a и т. д., а 2 скачка – при титровании смеси сильной кислоты и слабой с $pK_a = 4-8$, некоторых многоосновных кислот и т. д.

В любом случае расчет общей солевой концентрации ведут по объему титранта, затраченному на достижение *последнего* скачка на кривой титрования.

При анализе водопроводной воды необходимо взять большую аликвоту, поскольку содержание солей в ней невелико.

Проба В. Смесь NaCl, CH₃COONa и CH₃COOH. При пропускании анализируемого раствора через катионит КУ-2 в водородной форме в результате реакций ионного обмена



(свободная уксусная кислота CH_3COOH^* проходит через слой ионита без изменения)

получается смесь кислот HCl , CH_3COOH и CH_3COOH^* . Эту смесь титруют на рН-метре стандартным раствором щелочи и определяют по кривой титрования объема титранта, пошедшего на титрование соляной кислоты и суммарного количества уксусной кислоты.

Такую же аликвоту анализируемого раствора титруют на рН-метре (можно с использованием БАТа) стандартным раствором щелочи и определяют объем титранта, пошедшего на титрование свободной уксусной кислоты CH_3COOH^* .

Оборудование, посуда, реактивы: рН-метр или иономер со стеклянным и хлоридсеребряным электродами; блок автоматического титрования БАТ (по желанию студента или указанию преподавателя); магнитная мешалка со стержнем; бюретка; колонка, заполненная сильнокислотным катионитом КУ-2; стаканы вместимостью 150–200 мл; 3 н. и 0,1 н. растворы HCl ; 0,05–0,1 н. стандартный раствор NaOH или KOH ; универсальная индикаторная бумага. *При анализе пробы Б дополнительно:* пипетка Мора большой вместимости (50,0 или 100,0 мл). *При анализе пробы В дополнительно:* мерная колба вместимостью 100,0 мл; пипетка Мора или мерная пипетка (10,0 мл).

Выполнение работы. Подготовка катионита. В работе используется катионит, который необходимо регенерировать. Для перевода катионита в водородную форму через колонку пропускают 80–100 мл 3 н. раствора соляной кислоты. Затем его промывают водой до нейтральной реакции промывных вод по универсальной индикаторной бумаге.

Внимание! При работе с ионитом не следует сливать воду или раствор ниже уровня зерен ионита в колонке, иначе образуются воздушные пузырьки, которые уменьшают емкость ионита за счет проскока раствора мимо его зерен.

Следующей операцией по указанию преподавателя может быть проверка полноты перевода катионита в H^+ -форму. Для этого медленно пропускают через колонку 30 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты, после чего продолжают промывать ионит тем же раствором и проверяют концентрацию HCl на входе и выходе из колонки титрованием раствором щелочи. При получении одинаковых результатов ионит считается полностью переведенным в водородную форму. После это-

го его отмывают от соляной кислоты дистиллированной водой до нейтральной реакции выходящих из колонки промывных вод по универсальной индикаторной бумаге. В таком виде ионит считается подготовленным к работе.

Проба А. Раствор КСl. Исследуемый раствор получают в стакан вместимостью 100–150 мл и *количественно* переносят в колонку с *подготовленным* катионитом. Приоткрывают кран колонки и со скоростью 1 мл/мин пропускают анализируемый раствор через катионит. Вытекающий из колонки раствор собирают в другой стакан вместимостью 100–150 мл. Затем промывают колонку дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, проверяя ее с помощью полоски универсальной индикаторной бумаги. Промывные воды собирают в тот же стакан.

Полученный элюат титруют стандартным раствором щелочи на рН-метре. Для этого разбавляют раствор водой до погружения электродов. Включают магнитную мешалку. Затем проводят титрование, добавляя щелочь по 0,2–0,5 мл и фиксируя значение рН после добавления каждой порции титранта. Титрование прекращают после скачка, когда значение рН раствора практически не меняется.

Строят интегральную ($\text{pH} - V$, мл) и дифференциальную ($\Delta\text{pH}/\Delta V - V$, мл) кривые титрования. По ним определяют объем титранта, необходимый для достижения к. т. т. Используя полученное значение, по *закону эквивалентов* находят массу КСl (г или мг) в выданной для анализа пробе.

При *титровании с использованием БАТа* необходимо задать для автоматического титрования значение рН раствора в точке эквивалентности. Поскольку в этот момент титрования в растворе присутствует соль NaCl или KCl, то значение $\text{pH} = 7$.

Проба Б. Водопроводная вода. Пипеткой Мора большой вместимости отбирают в стакан 100,0 мл водопроводной воды. Переносят пробу в колонку с *подготовленным* сильноокислотным катионитом в водородной форме и пропускают со скоростью 1 мл/мин.

Вытекающий из колонки раствор собирают в другой стакан вместимостью 150–200 мл. Затем промывают колонку дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, проверяя ее с помощью полоски универсальной индикаторной бумаги. Промывные воды собирают в тот же стакан.

Полученный элюат титруют стандартным раствором щелочи на рН-метре. Для этого разбавляют раствор водой до погружения электродов. Включают магнитную мешалку. Затем проводят титрование,

добавляя щелочь по 0,2 мл и фиксируя значение рН после добавления каждой порции титранта. Титрование прекращают после второго скачка, когда значение рН раствора практически не меняется.

Строят интегральную ($\text{pH} - V$, мл) и дифференциальную ($\Delta\text{pH}/\Delta V - V$, мл) кривые титрования. По ним определяют объем титранта, необходимый для достижения последней к. т. т.

По *закону эквивалентов* рассчитывают общую концентрацию солей (ммоль-экв/л) в водопроводной воде, используя объем титранта, затраченный на достижение *последнего* скачка на кривой титрования.

Проба В. Смесь NaCl , CH_3COONa и CH_3COOH . Анализируемый раствор получают в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 10,0 мл раствора и пропускают со скоростью 1 капля/с через *подготовленную* к работе колонку с катионитом. Вытекающий раствор (элюат) собирают в стакан вместимостью 150 мл. Для вымывания выделившихся кислот через колонку пропускают 60–100 мл дистиллированной воды. Полноту отмывки катионита от кислоты контролируют с помощью полоски универсальной индикаторной бумаги. Промывные воды собирают в тот же стакан.

Полученный элюат титруют стандартным раствором щелочи на рН-метре. Для этого разбавляют раствор водой до погружения электродов. Включают магнитную мешалку. Затем проводят титрование, добавляя щелочь по 0,2–0,5 мл и фиксируя значение рН после добавления каждой порции титранта. Титрование прекращают после второго скачка, когда значение рН раствора практически не меняется.

Строят интегральную ($\text{pH} - V$, мл) и дифференциальную ($\Delta\text{pH}/\Delta V - V$, мл) кривые титрования. По ним определяют объемы щелочи, затраченные на титрование соляной кислоты (V_1) и суммарного количества уксусной кислоты ($V_2 - V_1$).

Для определения содержания свободной уксусной кислоты CH_3COOH^* в смеси из мерной колбы с анализируемым раствором отбирают аликвоту 10,0 мл, переносят в стакан вместимостью 150 мл и титруют стандартным раствором щелочи на рН-метре, как описано выше.

Титрование можно провести *с использованием блока автоматического титрования (БАТ)*, если предварительно рассчитать значение рН в т. э. и задать его для проведения титрования. В т. э. значение рН определяется наличием соли CH_3COONa , следовательно, расчет ведут по формуле

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{CH_3COOH} + \frac{1}{2} \lg C_{CH_3COONa}$$

По результатам титрования определяют объем щелочи, затраченный на титрование свободной уксусной кислоты (V_3).

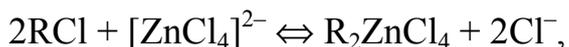
По закону эквивалентов рассчитывают концентрацию всех компонентов в анализируемом растворе (моль/л), затем находят массы всех компонентов в выданной для анализа пробе (г).

Лабораторная работа № 2.4 **Определение Co^{2+} и Zn^{2+} в смеси** **с предварительным разделением на анионите**

Цель работы: определить массу Co^{2+} и Zn^{2+} в пробе (г).

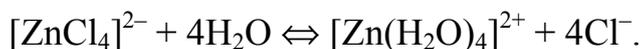
Сущность работы. Поскольку Zn^{2+} и Co^{2+} обладают достаточно близкими химико-аналитическими свойствами, то для определения их при совместном присутствии часто приходится проводить предварительное разделение.

Разделение ионов Zn^{2+} и Co^{2+} на анионите основано на способности Zn^{2+} образовывать анионные комплексы с хлорид-ионами, в то время как Co^{2+} не образует устойчивых хлоридных комплексов. Поэтому полученную пробу сначала обрабатывают 4 н. HCl. При этом Zn^{2+} переходит в анионную форму $[ZnCl_4]^{2-}$. При последующем пропускании раствора, содержащего ионы Co^{2+} и анионные комплексы цинка (II), через колонку с анионитом в хлоридной форме комплексные ионы цинка (II) поглощаются анионитом:



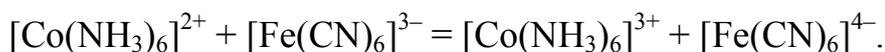
а положительно заряженные ионы Co^{2+} не сорбируются анионитом и полностью вымываются из колонки.

После отделения Co^{2+} цинк (II) извлекают из колонки путем промывания ее дистиллированной водой. При этом цинк (II) переходит в катионную форму за счет разрушения хлоридных комплексов:

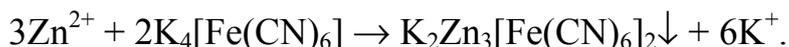


После разделения проводят определение Zn^{2+} и Co^{2+} методом потенциометрического титрования.

Определение Co^{2+} основано на реакции окисления аммиачного комплекса кобальта (II) феррицианидом калия:



Определение Zn^{2+} основано на образовании малорастворимого гексацианоферрата (II) калия-цинка в кислой среде:



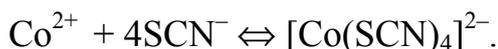
Оборудование, посуда, реактивы: рН-метр-милливольтметр или иономер с индикаторным платиновым электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения; магнитная мешалка со стержнем; колонка с анионитом АВ-17 в хлоридной форме; стаканы вместимостью 150 мл (3 шт.); 2 бюретки; пробирка; 2 н. и 4 н. растворы HCl; 25%-ный водный раствор NH_3 ; 0,05 М стандартный раствор $K_3[Fe(CN)_6]$; 0,05 М стандартный раствор $K_4[Fe(CN)_6]$; ацетоновый раствор NH_4SCN ; фильтровальная бумага; универсальная индикаторная бумага.

Выполнение работы

1. *Подготовка ионита.* Набухший анионит АВ-17 переводят в хлоридную форму, пропуская через колонку 100 мл 2 н. HCl. При работе с колонкой необходимо следить за тем, чтобы воздух не попал в слой ионита. Для предотвращения этого явления поверхность ионита всегда должна быть покрыта водой или раствором не менее чем на 3 см.

2. *Разделение ионов Co^{2+} и Zn^{2+} .* Анализируемый раствор (4–6 мл) разбавляют равным объемом 4 н. HCl и пропускают через колонку с анионитом АВ-17 в хлоридной форме со скоростью 1 капля/с. Элюат, содержащий ионы Co^{2+} , собирают в стакан для титрования. Для полного вымывания Co^{2+} колонку промывают 2 н. HCl.

Полноту вымывания Co^{2+} контролируют капельной реакцией с роданидом аммония: на фильтровальную бумагу наносят каплю раствора NH_4SCN и каплю элюата, появление синей окраски свидетельствует о присутствии кобальта (II):



После отделения Co^{2+} ионы цинка вымывают из колонки дистиллированной водой. Полноту вымывания Zn^{2+} контролируют качественной реакцией с $K_4[Fe(CN)_6]$: в пробирку собирают 2–3 мл элюата и добавляют 1–2 капли реактива, появление белого осадка свидетельствует о присутствии цинка (II):



3. *Определение Co^{2+} .* К анализируемому раствору прибавляют 25–30 мл 25%-ного раствора аммиака до рН = 10 (по универсальной индикаторной бумаге). При необходимости анализируемый раствор раз-

бавляют дистиллированной водой до погружения электродов и титруют его потенциометрически 0,05 М $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при постоянном перемешивании. Титрант прибавляют порциями по 0,5 мл, а вблизи точки эквивалентности – по 0,2 мл.

По данным титрования строят кривые в координатах E , мВ, – V , мл, и $\Delta E/\Delta V - V$, мл. Находят эквивалентный объем титранта и рассчитывают массу Co^{2+} в анализируемом растворе (г).

4. *Определение Zn^{2+}* . Анализируемый раствор помещают в стакан для титрования, добавляют 1 мл 0,05 М $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ для создания окислительно-восстановительной пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, при необходимости разбавляют дистиллированной водой до погружения электродов и титруют 0,05 М $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, как описано выше.

Строят кривые титрования в координатах E , мВ, – V , мл, и $\Delta E/\Delta V - V$, мл. Находят эквивалентный объем титранта и рассчитывают массу цинка (II) в анализируемом растворе (г).

3. ИОНОМЕТРИЯ

Лабораторная работа № 3 Определение нитратов с использованием нитрат-селективного электрода

Цель работы: определить основные электрохимические характеристики нитрат-селективного электрода, на основании чего сделать вывод о пригодности электрода для проведения анализа с требуемой точностью; определить массу NO_3^- в пробе (г), используя следующие приемы нахождения неизвестной концентрации:

- *Вариант 1* – метод градуировочного графика;
- *Вариант 2* – метод однократной добавки.

Сущность работы. Определение содержания нитратов часто необходимо при анализе различных технологических объектов и объектов окружающей среды, так как избыточное содержание нитратов в почве и воде оказывает вредное воздействие на живые организмы. Как правило, определение нитратов в технических объектах является сложной аналитической задачей, на выполнение которой затрачивается большое количество времени. Применение ионоселективных электродов (ИСЭ) позволяет быстро решить поставленную задачу.

Определение основано на измерении ЭДС элемента, составленного из индикаторного нитрат-селективного электрода и хлоридсеребряного электрода сравнения. Потенциал нитрат-селективного электрода зависит от концентрации нитратов в растворе:

$$E = \text{const} - 0,059 \lg C(\text{NO}_3^-).$$

При работе с любым ИСЭ необходима его предварительная калибровка – установление зависимости между потенциалом электрода и активностью (a) или концентрацией (C) определяемых ионов. Для построения градуировочного графика в координатах $E - \text{ра}$ ($E - \text{pC}$) используют стандартные растворы.

Наиболее часто применяют *метод постоянной ионной силы*. При этом используют растворы потенциалоопределяющего компонента, содержащие избыток индифферентного электролита, что создает постоянную ионную силу как в стандартных, так и в анализируемых растворах. В этом случае *можно использовать графическую зависимость $E - \text{pC}$* .

Основными электрохимическими характеристиками любого ИСЭ являются интервал выполнения электродной функции, крутизна элек-

тродной функции, предел определения потенциалопределяющего иона, коэффициент селективности и время отклика ИСЭ. Первые четыре из них определяются по данным калибровки ИСЭ.

Интервал выполнения (Нернстовская область) электродной функции – это интервал прямолинейной зависимости потенциала электрода от отрицательного логарифма концентрации (активности) иона. Он ограничен верхним (максимальная концентрация) и нижним (минимальная концентрация) пределами определения. Например, для нитрат-селективного электрода, согласно паспортным данным, этот диапазон должен составлять 0,35–4,0 рNO₃.

Крутизна (наклон) электродной функции – это угловой коэффициент наклона градуировочного графика, построенного в координатах $E - \text{ра}$ ($E - \text{pC}$). Он определяет чувствительность электрода и численно равен предлогарифмическому множителю в уравнении Нернста. Таким образом, для однозарядных ионов эта величина должна составлять 58 мВ.

Величина наклона характеризует качество электрода. Обычно, если она отличается от теоретической не более чем на 10–20% и устойчиво воспроизводится, электрод можно использовать в анализе. Например, нитрат-селективный электрод считается годным, если наклон линейного участка составляет 50–70 мВ/рNO₃.

Предел определения потенциалопределяющего иона (C_{\min}) – это минимальная концентрация иона, определяемая с помощью данного ИСЭ. Для определения C_{\min} чаще всего экстраполируют линейные участки зависимости $E - \text{ра}$ ($E - \text{pC}$). Полученная точка пересечения соответствует на оси абсцисс величине $-\lg C_{\min}$.

При очень низких концентрациях электрод утрачивает электродную функцию. Для нитрат-селективного электрода предел определения должен быть не выше чем 10^{-4} моль/л.

Коэффициент селективности ($k_{A/B}$) показывает возможность работы электрода в присутствии мешающих ионов и отражает влияние посторонних ионов В на потенциал электрода, селективного к ионам А. Чем меньше величина $k_{A/B}$, тем выше селективность электрода.

Коэффициент селективности определяют, используя *метод смешанных растворов* с постоянной активностью мешающего иона либо определяемого иона.

Для расчета коэффициента селективности нитрат-селективного электрода по методу смешанных растворов с постоянной активностью мешающего иона (сульфата) по отношению к основному (NO₃⁻) готовят серию стандартных растворов нитрата калия на фоне постоянной

концентрации мешающего иона SO_4^{2-} . После проведения измерений строят график в координатах $E - \text{pC}$ и рассчитывают коэффициент селективности по точке пересечения экстраполированных линейных участков, дающей минимальное значение $C_{\min}(\text{NO}_3^-)$, при котором нарушается линейная зависимость, используя формулу

$$k_{\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}} = \frac{C_{\min}(\text{NO}_3^-)}{C(\text{SO}_4^{2-})^{1/2}},$$

где $C_{\min}(\text{NO}_3^-)$ – минимальная концентрация NO_3^- , отвечающая точке излома на графике, моль/л; $C(\text{SO}_4^{2-})$ – концентрация постороннего иона SO_4^{2-} , моль/л.

Нитрат-селективный электрод считается годным, если значение его коэффициента селективности по отношению к ионам SO_4^{2-} не превышает табличное значение, равное $6 \cdot 10^{-4}$.

Оборудование, посуда, реактивы: рН-метр или иономер; индикаторный электрод – нитрат-селективный; электрод сравнения – хлоридсеребряный; магнитная мешалка со стержнем; мерные колбы (50,0 мл); мерная пипетка (5,00 мл); стаканы (50 мл); стандартный 0,1 М раствор KNO_3 ; фоновый 0,1–1,0 М раствор Na_2SO_4 . При выполнении варианта 2 дополнительно: пипетка Мора (20,00 мл).

Выполнение работы

1. *Определение характеристик ионоселективного электрода.* Методом последовательного разбавления готовят стандартные растворы KNO_3 с концентрациями $5 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л в мерных колбах вместимостью 50,0 мл. Разбавление в каждом случае производят фоновым раствором сульфата натрия.

Измерение ЭДС проводят последовательно, переходя от растворов с меньшими концентрациями к растворам с большими концентрациями, всякий раз протирая электроды фильтровальной бумагой.

Строят график в координатах $E, \text{ мВ} - \text{pNO}_3$. По нему находят область прямолинейной зависимости ЭДС электродной системы от величины pNO_3 – интервал выполнения электродной функции. Линейную область обрабатывают методом наименьших квадратов, желательно с применением ПК. По точке излома находят практическую величину предела определения. Сравнивают эти величины с паспортными данными.

Определяют угловой коэффициент наклона градуировочного графика $\Delta E / \Delta \text{pNO}_3$ (изменение потенциала при изменении концентрации NO_3^- на один порядок) и сравнивают его с теоретическим.

Рассчитывают величину потенциометрического коэффициента селективности нитрат-селективного электрода по отношению к сульфат-ионам и сравнивают ее с табличной. Если рассчитанное значение коэффициента селективности значительно превышает табличное, то электрод недостаточно селективен в присутствии ионов SO_4^{2-} .

На основании определения основных электрохимических характеристик электрода делают обоснованный вывод о пригодности его для проведения анализа с требуемой точностью.

2. *Количественное определение нитратов с помощью нитрат-селективного электрода.* Получают анализируемый раствор в такую же мерную колбу, которая использовалась для приготовления стандартных растворов с целью калибровки электродов (50,0 мл). Разбавляют его до метки тем же фоновым раствором и тщательно перемешивают.

Далее проводят анализ в соответствии с одним из предложенных вариантов.

Вариант 1. Метод градуировочного графика

Сущность метода. Готовят серию стандартных растворов, содержащих NO_3^- , на фоне выбранного электролита. Измеряют ЭДС гальванического элемента и строят градуировочный график в координатах E , мВ – pNO_3 . Затем в тех же условиях измеряют ЭДС анализируемого раствора.

Особенностью данного графика является использование полулогарифмической системы координат. В этом случае зависимость сигнала от логарифма концентрации получается прямолинейной.

Выполнение анализа. Измеряют потенциал нитрат-селективного электрода относительно хлоридсеребряного в анализируемом растворе (E_x) и по градуировочному графику определяют pNO_3 . Используя полученное значение, рассчитывают концентрацию, а затем – массу NO_3^- в пробе (г).

Вариант 2. Метод однократной добавки

Сущность метода. К анализируемому раствору добавляют точно отмеренное количество стандартного раствора определяемого иона и фиксируют значение потенциала до (E_x) и после прибавления стандартного раствора ($E_{x+ст}$).

Расчет проводят по уравнению Нернста. Например, для *нитрат-селективного электрода* ($z = -1$):

$$E_x = \text{const} - \Theta \lg C_x, \quad (3.1)$$

$$E_{x+ст} = \text{const} - \Theta \lg C_{x+ст}, \quad (3.2)$$

где Θ – экспериментально определенное значение наклона электродной функции; C_x – концентрация нитрат-ионов в анализируемом растворе, моль/л; $C_{x+ст}$ – концентрация нитрат-ионов в анализируемом растворе после добавления стандартного раствора, моль/л:

$$C_{x+ст} = \frac{C_x V_x + C_{ст} V_{ст}}{V_x + V_{ст}}.$$

Решением системы уравнений (3.1) и (3.2) находят концентрацию нитрат-ионов C_x в анализируемом растворе.

Выполнение анализа. В стакан для измерений внести 20,0 мл полученного анализируемого раствора, провести измерение потенциала E_x при перемешивании. Не вынимая электродов из раствора и не отключая мешалку, с помощью градуированной пипетки вместимостью 5,0 мл внести в стакан несколько миллилитров стандартного 0,1 М раствора KNO_3 (3–5 мл) так, чтобы изменение потенциала составило около 30 мВ. Отметить значение потенциала $E_{x+ст}$ и точный объем добавленного стандартного раствора $V_{ст}$.

Составить систему уравнений (3.1) и (3.2) и решить ее относительно неизвестной концентрации C_x . Используя полученное значение, рассчитать массу NO_3^- в пробе (г).

4. ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Лабораторная работа № 4

Одновременное определение микроколичеств Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} методом инверсионной вольтамперометрии

Цель работы: определить массу Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} (г) в разбавленном растворе, используя метод инверсионной вольтамперометрии и следующие приемы нахождения неизвестной концентрации:

- *Вариант 1* – метод однократной добавки;
- *Вариант 2* – метод двух стандартов (ограничивающих растворов);
- *Вариант 3* – метод градуировочного графика.

Сущность работы. Количественное определение ионов металлов методом инверсионной вольтамперометрии заключается в выделении металлов из очень разбавленного раствора на рабочем электроде (катоде) с последующим растворением. Зависимость силы тока от напряжения при анодном растворении имеет вид характерного пика, площадь (S) или высота (H) которого пропорциональны концентрации определяемого иона:

$$S = kC.$$

Характеристика методики. Предложенную методику можно применять для одновременного определения микроколичеств ионов тяжелых металлов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} в питьевой воде, природных водах, очищенных сточных водах.

Анализ проводят, используя любой прямой прием нахождения неизвестной концентрации (метод добавок, ограничивающих растворов, градуировочного графика), поскольку метод инверсионной вольтамперометрии отличается высокой точностью и воспроизводимостью результатов, а зависимость $S = kC$ является строго линейной.

Основные метрологические характеристики методики анализа:

- относительная погрешность составляет $\pm 50\%$ при концентрации ионов 0,3–1 мкг/л, $\pm 25\%$ при концентрации 1–50 мкг/л и $\pm 20\%$ при концентрации 50–500 мкг/л;
- предел определения – 0,1 мкг/л для Cd^{2+} , Pb^{2+} и 5 мкг/л для Zn^{2+} ;
- рабочий диапазон составляет 0,3–200 мкг/л для Cd^{2+} , Pb^{2+} и 10–500 мкг/л для Zn^{2+} ;
- селективность: определению не мешают ионы щелочных и щелочноземельных металлов, большинство неорганических ионов,

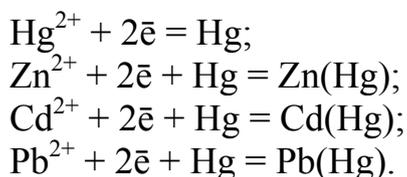
а также ионы Fe, Sn, Sb, Cr, Co, Ni и другие в концентрациях, превышающих концентрации определяемых ионов в 1000–10 000 раз.

Электрохимическая ячейка. В работе используется электрохимический датчик «Модуль ЕМ-04». Он представляет собой стеклоуглеродную ячейку (стакан) с вращающимся дисковым электродом. Вращающийся дисковый электрод изготовлен также из стеклоуглерода и выполняет роль *рабочего микроэлектрода*. *Вспомогательным электродом* является стеклоуглеродный стакан, а *электродом сравнения* – хлоридсеребряный электрод.

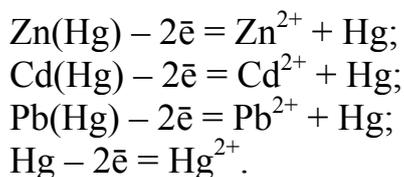
Стеклоуглерод – это углеродный материал, который имеет высокую механическую прочность, химически устойчив, крайне малопорист и относительно хорошо проводит электрический ток.

В ходе работы в анализируемый раствор предварительно вводят соль ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в очень низкой концентрации $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Затем проводят электролиз. В результате на поверхности стеклоуглеродного рабочего микроэлектрода осаждаются микрокапли ртути, т. е. получается ртутно-графитовый электрод (РГЭ) *in situ* («в ходе анализа»). РГЭ сочетает в себе преимущества твердых электродов и ртутного электрода: имеет широкий диапазон рабочих потенциалов и воспроизводимую поверхность.

Электродные реакции. Работающей поверхностью в РГЭ является ртуть. Электроосаждение определяемых ионов и ртути на катоде проводится одновременно, при этом образуются амальгамы:



Далее в ходе анодного растворения протекают обратные реакции:



Фоновый раствор. В работе используется фоновый раствор, который содержит KCl, HCl и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Назначение каждого компонента:

- KCl в большой концентрации (0,5 моль/л) необходим для подавления миграционного тока. Катионы калия экранируют рабочий электрод, и миграция определяемых катионов к катоду не происходит.

▪ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в очень низкой концентрации ($\sim 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) необходим для получения ртутно-графитового электрода *in situ*.

▪ HCl обеспечивает низкое значение pH раствора, чтобы ртуть (II) удерживалась в растворе, а не оседала в виде гидроксида, который быстро разлагается до оксида HgO .

Основные стадии инверсионно-вольтамперометрического определения. В любом случае проведения анализа с использованием метода инверсионной вольтамперометрии обязательными являются следующие стадии:

- 1) стадия электронакопления;
- 2) стадия успокоения;
- 3) стадия анодной развертки потенциала, при которой регистрируется вольтамперограмма;
- 4) стадия очистки электрода.

В данной лабораторной работе указанные стадии проводятся следующим образом:

1. Сначала определяемые ионы Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} концентрируют на вращающемся дисковом РГЭ в виде амальгам, проводя электролиз анализируемого раствора при постоянном отрицательном значении потенциала $E = -1,4$ В в течение фиксированного времени $\tau = 45$ с (*стадия электронакопления*).

2. После этого автоматически отключается вращение электрода (*стадия успокоения*).

3. Затем автоматически запускается линейная развертка потенциала в *анодную* область от $-1,4$ В до $+0,4$ В с одновременной регистрацией анодной вольтамперограммы (*стадия анодной развертки потенциала*). На вольтамперограмме последовательно появляются анодные пики растворения металлов. Выход пиков происходит в порядке увеличения потенциалов:

| Ион | Потенциал пика относительно ХСЭ сравнения в 0,5 М KCl , В |
|------------------|--|
| Zn^{2+} | -1,00 |
| Cd^{2+} | -0,67 |
| Pb^{2+} | -0,46 |

Пики выходят *по отдельности*, поскольку соблюдается условие их разрешения: $\Delta E > 0,2$ В.

4. После выхода пиков определяемых компонентов при дальнейшем увеличении потенциала до значения $E = +0,1$ В появляется пик анодного растворения ртути (*стадия очистки электрода*).

5. Режим проведения измерений:

- при использовании *полярографа* – переменноточковая квадратно-волновая инверсионная вольтамперометрия;
- при использовании *потенциостата* – инверсионная вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала.

Оборудование, посуда, реактивы: полярограф или потенциостат; электрохимический датчик «Модуль ЕМ-04» (рабочий электрод – стеклоуглеродный вращающийся дисковый микроэлектрод; вспомогательный электрод – стеклоуглеродный стакан; электрод сравнения – хлоридсеребряный); блок АЦП (аналого-цифровой преобразователь); ПК с программным обеспечением UniChrom и драйвером кластера; инструкции по работе с полярографом и электрохимическим датчиком; инструкции по использованию ПО UniChrom; 3 пипетки с делениями (5,00 мл); мерная колба (25,0 мл); 0,0002 М стандартный раствор Zn^{2+} ; 0,00002 М стандартные растворы Cd^{2+} и Pb^{2+} ; фоновый раствор ($KCl + HCl + Hg(NO_3)_2$).

Выполнение работы

1. *Подготовка аппаратно-программного комплекса.* Проверить готовность к включению полярографа, электрохимического датчика, аналого-цифрового преобразователя и ПК согласно инструкции. Затем включить приборы в необходимой последовательности.

2. *Выполнение анализа.* Провести выполнение анализа с компьютерной регистрацией анодных вольтамперограмм и компьютерной обработкой данных анализа в соответствии с одним из предложенных вариантов.

Вариант 1. Метод однократной добавки

Сущность метода. Регистрируют анодную вольтамперограмму анализируемой пробы и рассчитывают площади (или высоты) пиков определяемых ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} . Затем в пробу поочередно вводят добавки стандартных растворов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} и регистрируют анодные вольтамперограммы пробы с добавками. Проводят расчет площадей пиков.

Рассчитывают концентрацию каждого иона в анализируемом растворе, используя формулу метода однократной добавки:

$$C_x = \frac{C_{ст}^0 \cdot V_{ст}}{V_{ст} + V_x} \cdot \frac{S_x}{S_{x+ст} - S_x},$$

где $C_{ст}^0$ – исходная концентрация стандартного раствора; $V_{ст}$ – объем стандартного раствора, добавленный к пробе, мл; V_x – объем пробы, мл; S_x – площадь пика в растворе пробы без добавки; $S_{x+ст}$ – площадь пика в растворе пробы после внесения добавки.

Зная концентрацию каждого иона в пробе и объем анализируемого раствора, рассчитывают массу каждого компонента в выданной для анализа пробе (г).

При выполнении работы с использованием аппаратно-программного комплекса UniChrom регистрация анодных вольтамперограмм, определение площадей пиков, расчет концентраций и масс проводится *автоматически*.

Описание шаблона для выполнения лабораторной работы с использованием ПО UniChrom. Вид шаблона для выполнения работы методом однократной добавки представлен на рис. 4.1.

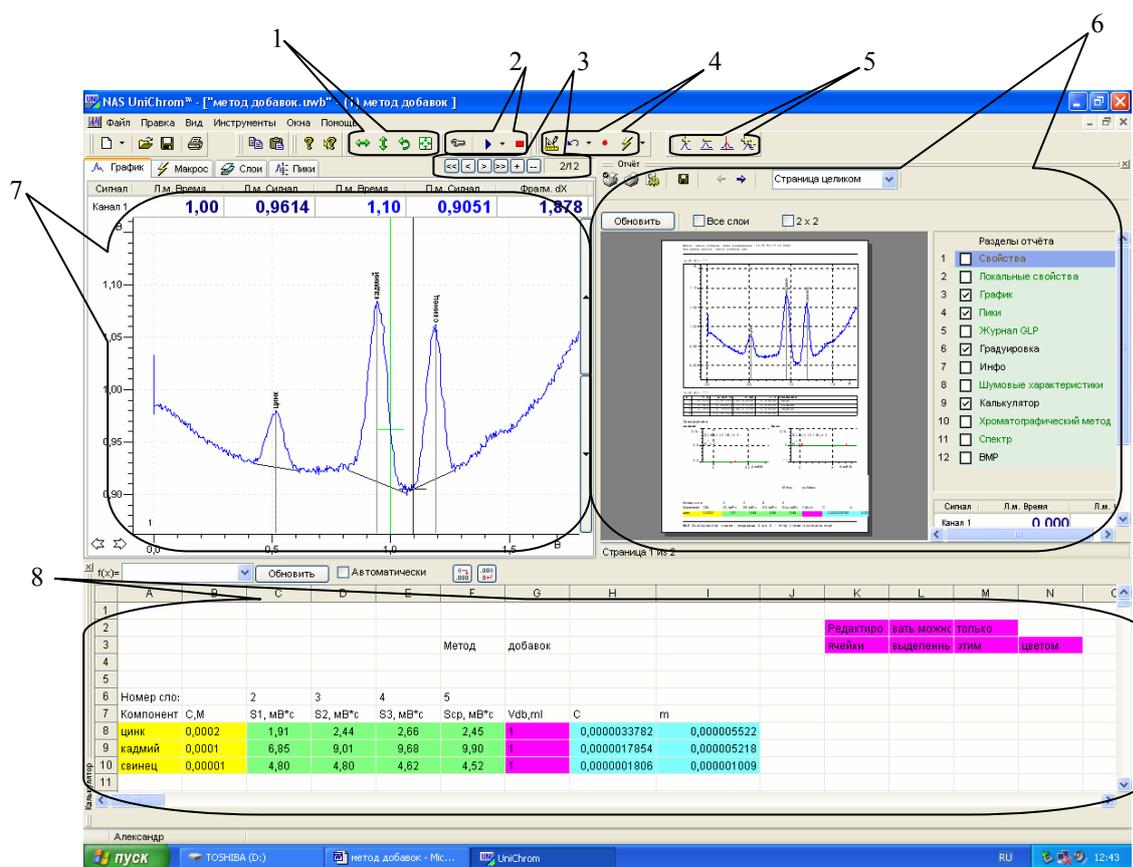


Рис. 4.1. Шаблон для выполнения лабораторной работы № 4, вариант 1

Описание наиболее важных групп системных кнопок (номера пунктов соответствуют номерам на рис. 4.1):

1. Кнопки управления окном вольтамперограммы:

 – кнопка «полный» или «восстановить». Устанавливает масштаб и положение по осям координат таким образом, чтобы вольтамперограмма полностью отображалась на экране. Кнопкой можно пользоваться только *после остановки* регистрации вольтамперограммы.

2. Кнопки управления работой программы:

▶ – кнопка «запуск». После нажатия этой кнопки программа устанавливается в режим ожидания сигнала от аналого-цифрового преобразователя;

■ – кнопка «стоп». Прекращает запись вольтамперограммы.

3. Меню «Навигатор слоев», содержит панель управления номерами слоев:

  – кнопки, которые уменьшают или увеличивают номер слоя на 1;

 – указатель слоя, в приведенном примере «2» – номер текущего слоя, «12» – общее количество слоев.

Слой 1 содержит образцовую вольтамперограмму, он защищен и не должен редактироваться!

4. Кнопки управления макросами:

 – кнопка «макрос». Запускает макрос – программу обработки вольтамперограммы.

5. Кнопки редактирования пиков (предназначены для исправления ошибок определения компонентов):

 – кнопка «установить пик»;

 – кнопка «удалить пик».

Окна программы

6. Окно «Печать», содержит инструменты, необходимые для формирования отчета о работе:

- в центре окна находится вид отчета;
- справа расположено меню, позволяющее включить в отчет различные разделы;
- в нижней части меню (поле прокрутки мышью с помощью полосы в правой части окна) располагается копия области вольтамперограммы;
- слева вверху находится кнопка «Обновить». Она изменяет вид отчета в соответствии с последними установками;
- кнопка  вызывает меню печати.

7. Основное окно программы, содержит меню методов работы с вкладками.

Вкладки «Макрос», «Слои» и «Пики» используются для настройки шаблона. При выполнении работы их не используют.

Вкладка «График» является основной и включает, кроме окна вольтамперограммы, следующие меню:

- Вдоль верхней стороны окна расположены ячейки, в которых видны текущие значения напряжений по осям X и Y .

- Вдоль левой и нижней сторон находятся оси X и Y . Если поместить курсор в область координат осей и нажать левую кнопку мыши, то можно изменять положение вольтамперограммы относительно осей.

- Вдоль правой стороны расположены кнопки изменения вертикального масштаба.

8. Окно «Калькулятор». Содержит электронную таблицу, в ячейки которой вводятся данные анализа. В ячейках записаны программы обработки результатов анализа.

В верхней части окна расположено меню, которое включает:

- кнопку «Обновить». Используется для ручного обновления содержимого ячеек;

- ячейку «Автоматически». После включения этой опции все изменения в ячейках происходят автоматически после нажатия кнопки «Макрос».

Описание ячеек «Калькулятора»

| Номер ячейки | Что содержат | Возможность редактирования |
|--------------|--|----------------------------|
| A8–A10 | названия определяемых веществ | нет |
| B8–B10 | концентрации стандартных растворов | да |
| C6–F6 | номера слоев | нет |
| C,D,E,F 8–10 | площади пиков вольтамперограммы (вводятся автоматически после нажатия кнопки «Макрос») | нет |
| G8–G10 | объем соответствующей добавки | да |
| H8–H10 | результаты расчета концентраций | нет |
| I8–I10 | результаты расчета масс компонентов | нет |

Инструкция по выполнению работы с использованием ПО UniCrom.

1. Включить прибор согласно инструкции, находящейся на рабочем месте.

2. Включить аналого-цифровой преобразователь.

3. Включить компьютер и запустить программу UniCrom.

4. Открыть шаблон лабораторной работы «Метод добавок.umb.».

5. Открыть меню Вид и выбрать область Метод добавок.

6. Получить у лаборантов анализируемый раствор в мерную колбу (25,0 мл). Довести содержимое колбы до метки фоновым раствором.

7. В окне «Калькулятор» поставить галочку «обновить автоматически».

8. Перелить полученный раствор в стеклоуглеродный стакан и присоединить его к электрохимическому датчику согласно инструкции.

9. В «*Навигаторе слоев*» выбрать с помощью стрелок меню «второй слой».

10. Нажать на системную кнопку ►.

11. Нажать на АЦП однократно правую кнопку.

12. После этого *автоматически* осуществляются следующие стадии:

- электролиз и накопление веществ на вращающемся рабочем электроде;

- остановка вращения электрода и успокоение раствора;

- включение развертки потенциала и запись вольтамперограммы.

13. Когда напряжение развертки достигнет 1,5 В, необходимо остановить запись, нажав на кнопку «*Стоп*».

14. Затем для обработки вольтамперограммы надо нажать на кнопку «*Макрос*».

15. После этого на вольтамперограмме появятся подписи пиков в следующем порядке: цинк, кадмий, свинец. Если пики идентифицированы неверно, то необходимо их исправить согласно инструкции по исправлению идентификации пиков (находится на рабочем месте).

16. В стеклоуглеродный стакан через отверстие в крышке добавить определенный объем (1,00 мл) стандартного раствора Zn^{2+} .

17. Ввести значение объема в ячейку Q8.

18. Войти в *третий слой* и повторить все действия с п. 10 по п. 15.

19. Аналогично ввести в анализируемый раствор добавку стандартного раствора Cd^{2+} , объем которой внести в ячейку Q9, войти в *четвертый слой* и повторить все действия с п. 10 по п. 15.

20. Ввести в анализируемый раствор добавку стандартного раствора Pb^{2+} , объем которой внести в ячейку Q10, войти в *пятый слой* и проделать все действия с п. 10 по п. 15.

21. После окончания эксперимента в ячейках H8–H10 будут указаны концентрации всех определяемых ионов в пробе (моль/л), а в ячейках I8 – I10 – массы Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} (г) в выданной для анализа пробе.

22. В соответствующие разделы *калькулятора* ввести свои фамилии.

23. Войти в окно «*Печать*», выбрать в меню разделы «*График*» и «*Калькулятор*».

24. Нажать на кнопку «*Обновить*».

25. Нажав на кнопку , распечатать отчет.

Вариант 2. Метод ограничивающих растворов

Сущность метода. Для проведения вольтамперометрического анализа с использованием метода ограничивающих растворов *обычно* поступают следующим образом. Готовят серию стандартных растворов и измеряют величины аналитических сигналов этих растворов (I_i) и пробы (I_x) в одинаковых условиях. Затем выбирают два стандартных раствора – «ограничивающие растворы» – так, чтобы

$$I_1 < I_x < I_2, \text{ следовательно, и } C_1 < C_x < C_2.$$

Этот расчетный метод можно применять только в том случае, когда зависимость $I = f(C)$ является линейной.

Поскольку *метод инверсионной вольтамперометрии* отличается высокой точностью и воспроизводимостью результатов, а зависимость $S = kC$ или $H = kC$ является строго линейной в широком рабочем диапазоне (0,3–200 мкг/л для Cd^{2+} и Pb^{2+} , 10–500 мкг/л для Zn^{2+}), то в данной лабораторной работе нет необходимости готовить серию стандартных растворов с целью проверки линейности. Достаточно приготовить 2 стандартных раствора, содержащих Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} в таких концентрациях, которые обеспечат выполнение приведенного выше условия. Затем регистрируют анодные вольтамперограммы ограничивающих растворов и пробы, проводят расчет площадей пиков определяемых ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} .

Рассчитывают концентрацию каждого иона в анализируемом растворе по формуле

$$C_x = C_1 + \frac{(C_2 - C_1) \cdot (S_x - S_1)}{(S_2 - S_1)},$$

где C_1 и C_2 – концентрации иона в ограничивающих растворах; S_x – площадь пика иона в растворе пробы; S_1 и S_2 – площади пиков иона в ограничивающих растворах.

Зная концентрацию каждого иона в пробе и объем анализируемого раствора, рассчитывают массу каждого компонента в выданной для анализа пробе (г).

При выполнении работы с использованием аппаратно-программного комплекса UniChrom регистрация анодных вольтамперограмм, определение площадей пиков, расчет концентраций и масс проводятся *автоматически*.

Описание шаблона для выполнения лабораторной работы с использованием ПО UniChrom. Вид шаблона для выполнения работы методом ограничивающих растворов представлен на рис. 4.2.

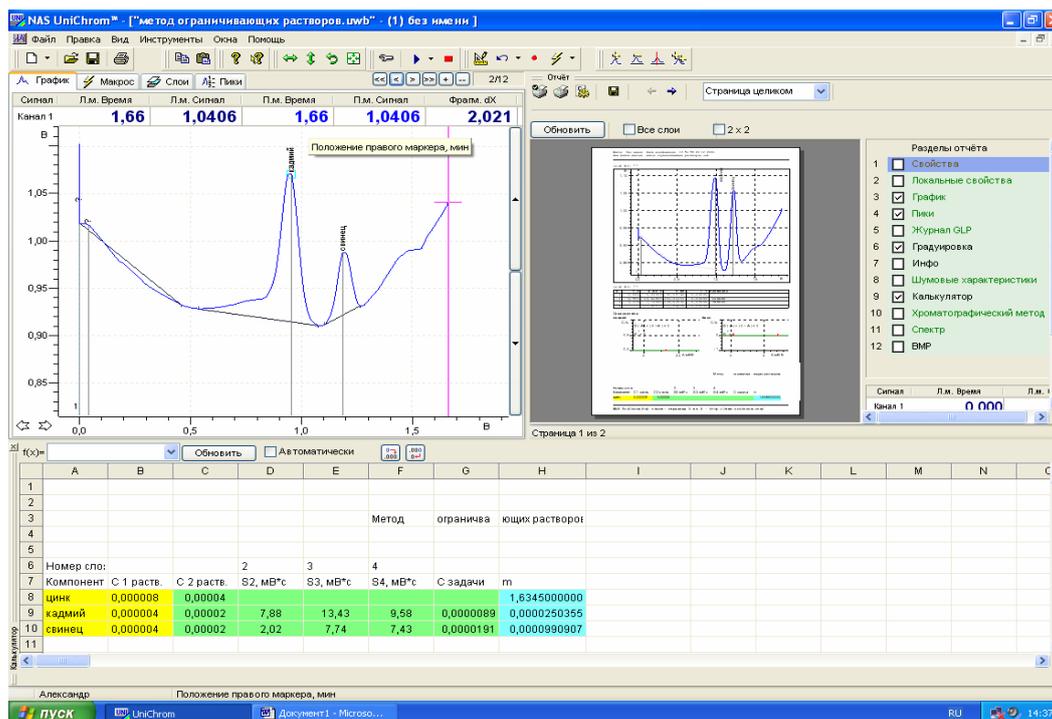


Рис. 4.2. Шаблон для выполнения лабораторной работы № 4, вариант 2

Описание системных кнопок и окон шаблона к лабораторной работе № 4.2 в целом совпадает с соответствующим шаблоном к работе № 4.1 (см. с. 39–41). Отличается только окно «Калькулятор».

Описание ячеек «Калькулятора»

| Номер ячейки | Что содержат | Возможность редактирования |
|--------------|---|----------------------------|
| A8–A10 | названия определяемых веществ | нет |
| B8–B10 | концентрации стандартных растворов с меньшей, чем в пробе, концентрацией определяемых компонентов (C_1) | да |
| C8–C10 | концентрации стандартных растворов с большей, чем в пробе, концентрацией определяемых компонентов (C_2) | да |
| D6–F6 | номера слоев | нет |
| D,E,F 8–10 | площади пиков вольтамперограммы (вводятся автоматически после нажатия кнопки «Макрос») | нет |
| G8–G10 | результаты расчета концентраций | нет |
| H8–H10 | результаты расчета масс компонентов | нет |

Инструкция по выполнению работы с использованием ПО UniCrom.

1. Включить прибор согласно инструкции, находящейся на рабочем месте. Включить аналого-цифровой преобразователь.

2. Включить компьютер и запустить программу UniCrom.
3. Открыть меню «Файл» и выбрать шаблон «Метод ограничивающих растворов.итв.».
4. Открыть меню «Вид» и выбрать область «Метод ограничивающих растворов».
5. В мерной колбе вместимостью 25,0 мл приготовить раствор с меньшими, чем в пробе, концентрациями компонентов (*ограничивающий раствор № 1*). Для этого отмерить по 0,50 мл стандартных растворов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} , перенести эти аликвоты в мерную колбу и довести объем до метки фоновым раствором.
6. Рассчитать концентрации Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} в полученном растворе (моль/л) и внести их в ячейки B8–B10.
7. В окне «Калькулятор» поставить галочку «обновить автоматически».
8. Перелить полученный раствор в стеклоуглеродный стакан и присоединить его к электрохимическому датчику согласно инструкции.
9. В «Навигаторе слоев» выбрать с помощью стрелок меню «второй слой».
10. Нажать на системную кнопку ►.
11. Нажать на АЦП однократно правую кнопку.
12. После этого *автоматически* осуществляются следующие стадии:
 - электролиз и накопление веществ на вращающемся рабочем электроде;
 - остановка вращения электрода и успокоение раствора;
 - включение развертки потенциала и запись вольтамперограммы.
13. Когда напряжение развертки достигнет 2 В, необходимо остановить запись, нажав на кнопку «Стоп».
14. Затем для обработки вольтамперограммы надо нажать на кнопку «Макрос».
15. После этого на вольтамперограмме появятся подписи пиков в следующем порядке: цинк, кадмий, свинец. Если пики идентифицированы неверно, то необходимо их исправить согласно инструкции по исправлению идентификации пиков (находится на рабочем месте).
16. Аналогично приготовить раствор с большими, чем в пробе, концентрациями компонентов (*ограничивающий раствор № 2*). Для этого отмерить по 2,50 мл стандартных растворов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} , перенести эти аликвоты в мерную колбу и довести объем до

метки фоновым раствором. Рассчитать концентрации Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} в полученном растворе (моль/л) и внести их в ячейки C8–C10.

17. Заменить раствор в стеклоуглеродном стакане на новый.

18. Войти в *третий слой* и повторить все действия с п. 10 по п. 15.

19. Получить у лаборантов анализируемый раствор в мерную колбу (25,0 мл). Довести содержимое колбы до метки фоновым раствором.

20. Перелить полученный раствор в стеклоуглеродный стакан и присоединить его к электрохимическому датчику.

21. Войти в *четвертый слой* и повторить все действия с п. 10 по п. 15.

22. После окончания эксперимента в ячейках G8–G10 будут указаны концентрации всех определяемых ионов в пробе (моль/л), а в ячейках H8–H10 – массы Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} (г) в выданной для анализа пробе.

23. В соответствующие разделы *калькулятора* ввести свои фамилии.

24. Войти в окно «Печать», выбрать в меню разделы «График» и «Калькулятор».

25. Нажать на кнопку «Обновить».

26. Нажав на кнопку , распечатать отчет.

Вариант 3. Метод градуировочного графика

Сущность метода. Для проведения анализа готовят серию стандартных растворов, содержащих Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} , и регистрируют анодные вольтамперограммы. Рассчитывают площади или высоты пиков определяемых ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} для каждой концентрации и строят градуировочные графики $S = f(C)$ для каждого определяемого иона.

Затем в точно таких же условиях регистрируют анодную вольтамперограмму пробы и проводят расчет площадей пиков компонентов. По графикам определяют концентрации анализируемых ионов в пробе.

При выполнении работы с использованием аппаратно-программного комплекса UniChrom регистрация анодных вольтамперограмм, определение площадей пиков, расчет концентраций и масс проводится *автоматически*.

Описание шаблона для выполнения лабораторной работы с использованием ПО UniChrom. Вид шаблона для выполнения работы методом градуировочного графика представлен на рис. 4.3.

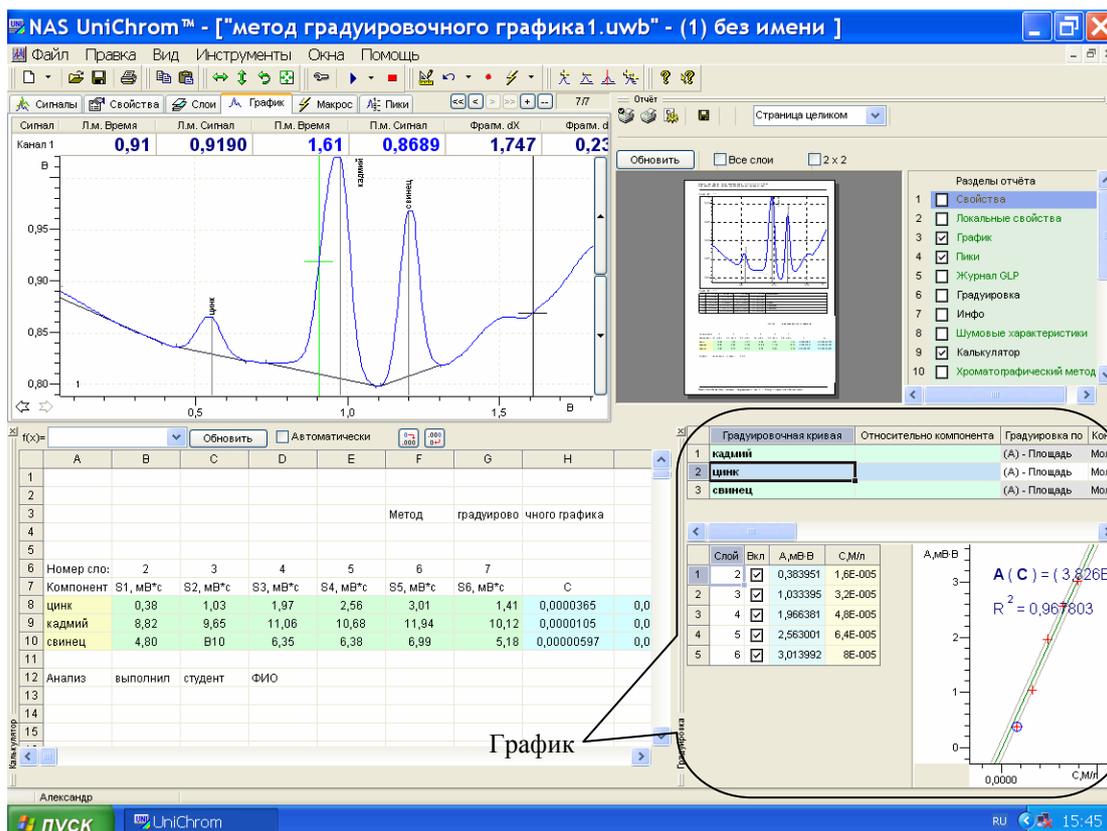


Рис. 4.3. Шаблон для выполнения лабораторной работы № 4, вариант 3

Описание системных кнопок и окон шаблона к лабораторной работе № 4.3 в целом совпадает с соответствующим шаблоном к работе № 4.1 (см. с. 39–41). Отличается только окно «Калькулятор» и добавляется новое окно «График».

Окно «График» содержит инструменты, необходимые для построения градуировочных графиков:

- в верхней части окна – меню для установки свойств графика. Оно используется также для выбора конкретного градуировочного графика (Zn^{2+} , Cd^{2+} или Pb^{2+}) с помощью мыши;

- слева – меню, которое содержит номер слоя, концентрацию соответствующего компонента и площадь пиков. В этом меню есть также столбец «Вкл.», позволяющий включать в график и исключать из него те или иные точки;

- в правой части окна содержится сам градуировочный график и приводится уравнение, которое его описывает.

Для ввода результатов в окно «График» необходимо воспользоваться вкладкой «Пики». Вид вкладки «Пики» приведен на рис. 4.4.

| № | Название | t,В | A,мВ·В | Н,мВ | Т... | Молярнос... | Коеффици... | Групп. ин... | Удерж. и. |
|---|---------------|--------------|----------------|-------------------------|-------------------------------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
| 1 | ? | 0,001 | 0,35681 | 7,49032 | <input type="checkbox"/> | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 | 0,0000 |
| 2 | ? | 0,056 | 0,97129 | 12,22463 | <input type="checkbox"/> | 0,00000 | 1,00000 | 0,00000 | 0,0000 |
| 3 | цинк | 0,554 | 1,40627 | 35,76608 | <input checked="" type="checkbox"/> | 0,00004 | 1,00000 | 0,00000 | 0,0000 |
| 4 | кадмий | 0,975 | 10,11 | 1,40627213753886 | <input checked="" type="checkbox"/> | 0,00001 | 1,00000 | 0,00000 | 0,0000 |
| 5 | свинец | 1,201 | 5,17572 | 133,33003 | <input checked="" type="checkbox"/> | 0,00001 | 1,00000 | 0,00000 | 0,0000 |
| 6 | | | 18,02661 | 428,80295 | <input type="checkbox"/> | 0,00005 | 1,00000 | 0,00000 | |

Рис. 4.4. Вид вкладки «Пики»

Для того чтобы перевести данные в окно «График», необходимо во вкладке «Пики» отметить соответствующие пики птичкой в столбце «Точка градуировки» и ввести концентрацию каждого иона в растворе в столбец «Молярность».

Описание ячеек «Калькулятора»

| Номер ячейки | Что содержат | Возможность редактирования |
|------------------|--|----------------------------|
| A8–A10 | названия определяемых веществ | нет |
| B6–G6 | номера слоев | нет |
| B,C,D,E,F,G 8–10 | площади пиков вольтамперограммы (вводятся автоматически после нажатия кнопки «Макрос») | нет |
| H8–H10 | результаты расчета концентраций | нет |
| I8–I10 | результаты расчета масс компонентов | нет |

Инструкция по выполнению работы с использованием ПО UniCrom.

1. Включить прибор согласно инструкции, находящейся на рабочем месте. Включить аналого-цифровой преобразователь.
2. Включить компьютер и запустить программу UniCrom.
3. Открыть меню «Файл» и выбрать шаблон «Метод градуировочного графика.итб.».
4. Открыть меню «Вид» и выбрать область «Метод градуировочного графика».
5. В окне «Калькулятор» поставить галочку «обновить автоматически».
6. В мерной колбе вместимостью 25,0 мл приготовить первый градуировочный раствор. Для этого отмерить по 0,50 мл стандартных растворов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} , перенести эти аликвоты в мерную колбу и довести объем до метки фоновым раствором.
7. Перелить полученный раствор в стеклотуглеродный стакан и присоединить его к электрохимическому датчику согласно инструкции.
8. В «Навигаторе слоев» выбрать с помощью стрелок меню «второй слой».

9. Нажать на системную кнопку ►.
10. Нажать на АЦП однократно правую кнопку.
11. После этого *автоматически* осуществляются следующие стадии:
 - электролиз и накопление веществ на вращающемся рабочем электроде;
 - остановка вращения электрода и успокоение раствора;
 - включение развертки потенциала и запись вольтамперограммы.
12. Когда напряжение развертки достигнет 1,5 В, необходимо остановить запись, нажав на кнопку «Стоп».
13. Затем для обработки вольтамперограммы надо нажать на кнопку «Макрос».
14. После этого на вольтамперограмме появятся подписи пиков в следующем порядке: цинк, кадмий, свинец. Если пики идентифицированы неверно, то необходимо их исправить согласно инструкции по исправлению идентификации пиков (находится на рабочем месте).
15. Открыть вкладку «Пики» и поставить галочки напротив определяемых ионов в столбце «Точка градуировки».
16. Рассчитать концентрации Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} в полученном растворе (моль/л) и внести их в столбец «Молярность».
17. Аналогично приготовить следующий градуировочный раствор (по 1,00 мл стандартных растворов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+}).
18. Заменить раствор в стеклоуглеродном стакане на новый.
19. Войти в *третий слой* и повторить все действия с п. 9 по п. 16.
20. В *четвертом, пятом и шестом слоях* аналогично записать вольтамперограммы градуировочных растворов, содержащих соответственно по 1,50, 2,00 и 2,50 мл стандартных растворов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} .
21. Получить у лаборантов анализируемый раствор в мерную колбу (25,0 мл). Довести содержимое колбы до метки фоновым раствором.
22. Перелить полученный раствор в стеклоуглеродный стакан и присоединить его к электрохимическому датчику.
23. Войти в *седьмой слой* и повторить все действия с п. 9 по п. 13.
24. После окончания эксперимента в ячейках *H8–H10* будут указаны концентрации всех определяемых ионов в пробе (моль/л), а в ячейках *I8–I10* – массы Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} (г) в выданной для анализа пробе.
25. В соответствующие разделы *калькулятора* ввести свои фамилии.
26. Войти в окно «Печать», выбрать в меню разделы «График», «Градуировка» и «Калькулятор».
27. Нажать на кнопку «Обновить».
28. Нажав на кнопку , распечатать отчет.

5. ГАЗОЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Лабораторная работа № 5.1

Анализ смеси органических веществ методом внутренней нормализации

Цель работы: определить массовые доли (%) ацетона, гептана, октана и нонана в смеси методом внутренней нормализации.

Сущность работы. Метод внутренней нормализации основан на том, что сумму площадей пиков всех компонентов смеси принимают за 100%. Для определения концентрации каждого из компонентов смеси площадь соответствующего пика делят на сумму площадей всех хроматографических пиков.

Необходимым условием применения метода является *регистрация всех компонентов*, т. е. на хроматограмме должны присутствовать разделенные пики всех компонентов смеси.

Для учета различной чувствительности детектора к компонентам анализируемой смеси предварительно находят *относительные поправочные коэффициенты*. Наиболее распространенный способ нахождения поправочных коэффициентов заключается в хроматографировании при тех же условиях искусственно составленной смеси анализируемых компонентов с известным содержанием каждого из них (стандартная смесь). Один из компонентов смеси выбирают в качестве *стандарта* и его поправочный коэффициент принимают равным единице. В настоящей лабораторной работе таким стандартом выбран гептан.

Расчет поправочных коэффициентов остальных компонентов по результатам хроматографирования стандартной смеси проводят по формуле

$$k_i = \frac{\omega_i / \omega_{\text{ст}}}{S_i / S_{\text{ст}}}, \quad (5.1)$$

где ω_i – содержание i -го компонента стандартной смеси, %; $\omega_{\text{ст}}$ – содержание гептана, %; S_i – площадь пика i -го компонента; $S_{\text{ст}}$ – площадь пика гептана.

Концентрацию i -го компонента анализируемой смеси рассчитывают по формуле

$$\omega_i = \frac{k_i S_i}{\sum k_i S_i} \cdot 100\%, \quad (5.2)$$

где ω_i – массовая доля i -го компонента анализируемой смеси, %; S_i – площадь пика i -го компонента; k_i – относительный поправочный коэффициент i -го компонента.

При выполнении работы с использованием аппаратно-программного комплекса UniChrom регистрация хроматограмм, определение площадей пиков, расчет относительных поправочных коэффициентов и массовых долей компонентов в анализируемой смеси проводится *автоматически*.

Основные этапы выполнения анализа:

1. Хроматографирование стандартной смеси, содержащей известные количества ацетона, гептана, октана и нонана.

2. Расчет относительных поправочных коэффициентов ацетона, октана и нонана по данным хроматографирования стандартной смеси относительно гептана. Поправочный коэффициент гептана принимают равным 1,0000.

3. Хроматографирование анализируемой смеси.

4. Расчет результатов анализа и печать отчета.

Оборудование, посуда, реактивы: хроматограф, оснащенный катарометром; хроматографическая колонка длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненная хроматоном NAW-DMCS с 20% силикона ПМС-100; газ-носитель – азот; микрошприц вместимостью 10,0 мкл; компьютер с программным обеспечением UniChrom и шаблоном для метода внутренней нормализации; принтер; аналого-цифровой преобразователь (АЦП); стандартная и анализируемая смеси ацетона, гептана, октана и нонана.

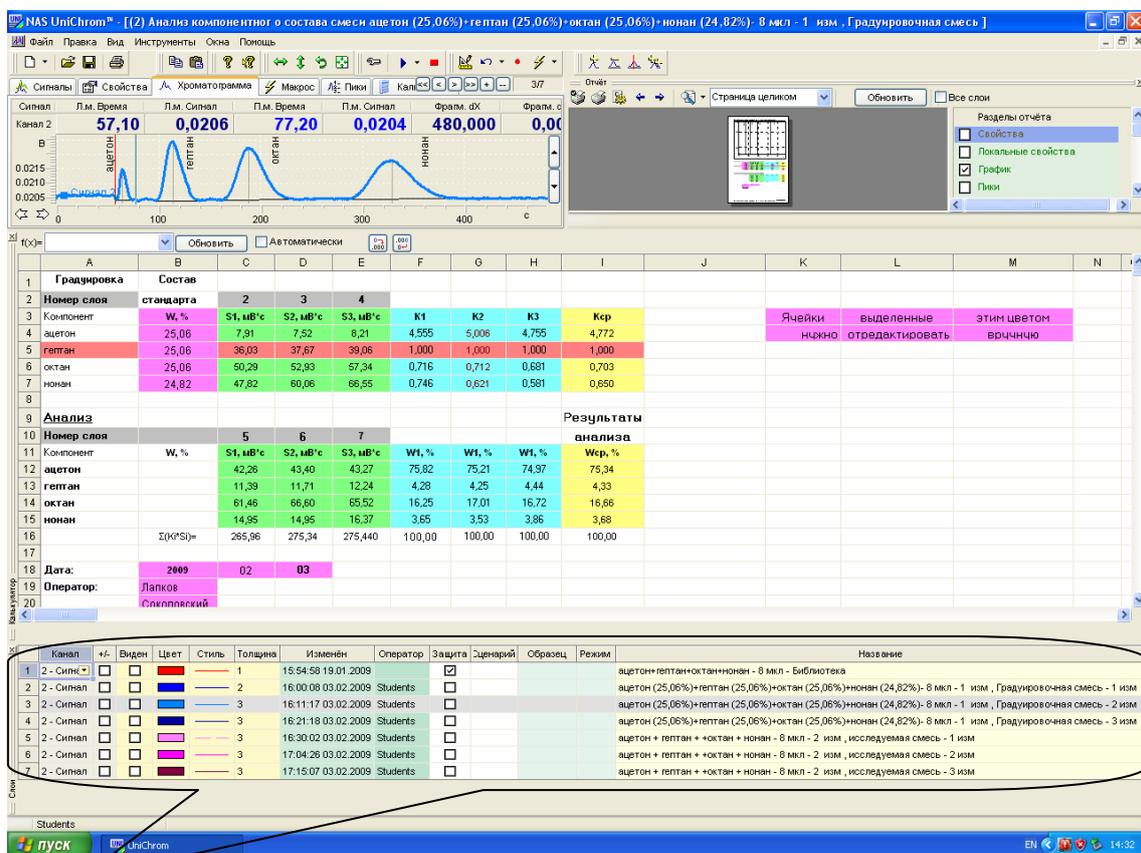
Описание шаблона для выполнения лабораторной работы с использованием ПО UniChrom. Вид шаблона для выполнения работы методом внутренней нормализации представлен на рис. 5.1.

Описание системных кнопок и окон шаблона к лабораторной работе № 5.1 в целом совпадает с соответствующим шаблоном к лабораторной работе № 4.1. Отличается только окно «Калькулятор» и добавляется новое окно «Слои».

Окно «Слои» содержит инструменты, необходимые для работы со слоями:

- «*Меню слоев*» позволяет делать актуальными соответствующие слои;
- «*+/-*» изменяет знак сигнала;
- «*Виден*», «*Цвет*», «*Стиль*» и «*Толщина*» используются для настройки атрибутов линии хроматограммы;

▪ «Защита» позволяет защитить слой от записи. В шаблоне слой 1 содержит образцовую хроматограмму, по которой проводится идентификация компонентов. Он защищен и не должен редактироваться.



Слой

Рис. 5.1. Шаблон для выполнения лабораторной работы № 5.1

Описание ячеек «Калькулятора»

| Номер ячейки | Что содержат | Возможность редактирования |
|----------------|--|----------------------------|
| A3–A7, A12–A15 | названия компонентов анализируемой смеси | нет |
| B4–B7 | состав стандартной смеси | да |
| C,D,E2 | номера слоев | нет |
| C,D,E4–7 | площади пиков хроматограммы стандартной смеси (вводятся автоматически после нажатия кнопки «Макрос») | нет |
| F,G,H4–7 | величины относительных поправочных коэффициентов, рассчитанные по хроматограммам стандартной смеси | нет |

| Номер ячейки | Что содержат | Возможность редактирования |
|--------------|--|----------------------------|
| I4–I7 | средние значения поправочных коэффициентов | нет |
| C,D,E10 | номера слоев | нет |
| C,D,E11–15 | площади пиков хроматограммы анализируемой смеси (вводятся автоматически после нажатия кнопки «Макрос») | нет |
| F,G,H11–15 | результаты расчета массовых долей компонентов в анализируемой смеси по каждой из хроматограмм | нет |
| I11–I15 | результаты анализа – средние значения массовой доли каждого компонента пробы | нет |

Инструкция по выполнению работы с использованием ПО UniCrom.

1. Включить хроматограф согласно инструкции, находящейся на рабочем месте.

2. Включить аналого-цифровой преобразователь с помощью тумблера, расположенного на задней панели.

3. Включить компьютер и запустить программу UniCrom.

4. Открыть меню «Файл» и выбрать шаблон № 1 из списка шаблонов (*Лабораторная работа № 5.1.umb*).

5. Ввести состав стандартной смеси в меню калькулятора, подтвердив ввод каждого значения нажатием клавиши «Enter». Формат ввода чисел *XX,XX* (для разделения целой и дробной части числа использовать запятую).

6. Установить флажок «Автоматически» в меню калькулятора.

7. В меню выбора слоя с помощью стрелок или в окне «Слой» выбрать *второй слой*.

8. Нажать кнопку «Измерение» ►.

9. С помощью микрошприца ввести в испаритель стандартную смесь и одновременно нажать правую кнопку на АЦП.

10. После выхода всей хроматограммы (4 пика) нажать кнопку «Стоп» ■.

11. Запустить программу обработки полученной хроматограммы, нажав пиктограмму «Макрос» . В соответствии с заданными параметрами идентификации (*первый слой*) на хроматограмме появятся имена пиков, в ячейках C4–C7 – площади хроматографических пиков стандартной смеси, а в ячейках F4–F7 – относительные поправочные коэффициенты для каждого компонента, автоматически рассчитанные по формуле (5.1). Если пики идентифицированы неверно, то необхо-

димо провести корректирование имен и площадей пиков согласно инструкции или обратившись к преподавателю.

12. В *третьем* и *четвертом* слоях записать еще две хроматограммы *стандартной смеси*, для чего необходимо по очереди войти в эти слои и повторить действия с п. 8 по п. 11. После регистрации и обработки трех хроматограмм *стандартной смеси* в ячейках I4–I7 появятся автоматически рассчитанные *средние значения относительных поправочных коэффициентов* для каждого компонента.

13. Запись трех хроматограмм *анализируемой смеси* провести в *пятом*, *шестом* и *седьмом* слоях аналогично. Для этого необходимо по очереди войти в эти слои и повторить все действия с п. 8 по п. 11. Результаты анализа будут автоматически рассчитаны по формуле (5.2). После регистрации и обработки трех хроматограмм *анализируемой смеси* в ячейках I11–I15 появятся автоматически рассчитанные *средние значения массовой доли* каждого компонента смеси, являющиеся окончательным результатом анализа.

14. Для оформления отчета и вывода его на печать в окне «Калькулятора» ввести свои фамилии и дату проведения лабораторной работы.

15. Включить принтер.

16. В окне «Отчет» нажать кнопку «Обновить».

17. В окне «Отчет» нажать пиктограмму «Печать»  и распечатать отчет.

Лабораторная работа № 5.2 **Анализ смеси органических веществ** **методом внутреннего стандарта**

Цель работы: определить массовые доли (ω , мас. %) ацетона, октана и нонана в смеси методом внутреннего стандарта.

Сущность работы. Метод внутреннего стандарта основан на том, что в анализируемую смесь добавляют *точно известное количество* стандартного вещества, называемого «*внутренним стандартом*». Внутренний стандарт должен быть близким по физико-химическим свойствам к компонентам анализируемой смеси, инертным по отношению к ним, стабильным при условиях проведения опыта. Пик внутреннего стандарта должен располагаться в середине хроматограммы и не перекрываться другими пиками.

Для учета различной чувствительности детектора к компонентам пробы рассчитывают *поправочные коэффициенты* для каждого ком-

понента анализируемой смеси *относительно внутреннего стандарта*. При этом поправочный коэффициент самого внутреннего стандарта принимают равным единице.

Расчет поправочных коэффициентов проводят по формуле (5.1).

Содержание i -го компонента рассчитывают по формуле

$$\omega_i = \frac{k_i S_i}{S_{\text{ст}}} r \cdot 100\%, \quad (5.3)$$

где k_i – относительный поправочный коэффициент i -го компонента; S_i и $S_{\text{ст}}$ – площади пиков i -го компонента и внутреннего стандарта соответственно; r – отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемой смеси:

$$r = \frac{m_{\text{ст}}}{m_{\text{смеси}}}. \quad (5.4)$$

Метод внутреннего стандарта позволяет исключить зависимость результата анализа от объема вводимой пробы. При этом необязательной является регистрация на хроматограмме всех компонентов анализируемой смеси.

Основные этапы выполнения анализа:

1. Установление качественного состава анализируемой смеси и выбор внутреннего стандарта. В настоящей лабораторной работе в качестве внутреннего стандарта выбран гептан, его поправочный коэффициент принимают равным 1.

2. Расчет относительных поправочных коэффициентов ацетона, октана и нонана по данным хроматографирования стандартной смеси, содержащей известные количества ацетона, гептана, октана и нонана.

3. Приготовление анализируемой смеси с добавкой внутреннего стандарта.

4. Хроматографирование анализируемой смеси с добавкой внутреннего стандарта.

5. Расчет результатов анализа и печать отчета.

Оборудование, посуда, реактивы: хроматограф, оснащенный катарометром; хроматографическая колонка длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненная хроматоном NAW-200 с 20% силикона ПМС-100; газ-носитель – азот; аналитические весы; принтер, АЦП; компьютер; программное обеспечение UniChrom, адаптированное для проведения лабораторной работы; микрошприц вместимостью 10,0 мкл; бюкс с притертой крышкой вместимостью 15–20 мл;

капельная пипетка; стандартная смесь ацетона, гептана, октана и нонана; анализируемая смесь ацетона, октана и нонана; гептан.

Описание шаблона для выполнения лабораторной работы с использованием ПО UniChrom. Вид шаблона для выполнения работы методом внутреннего стандарта представлен на рис. 5.2.

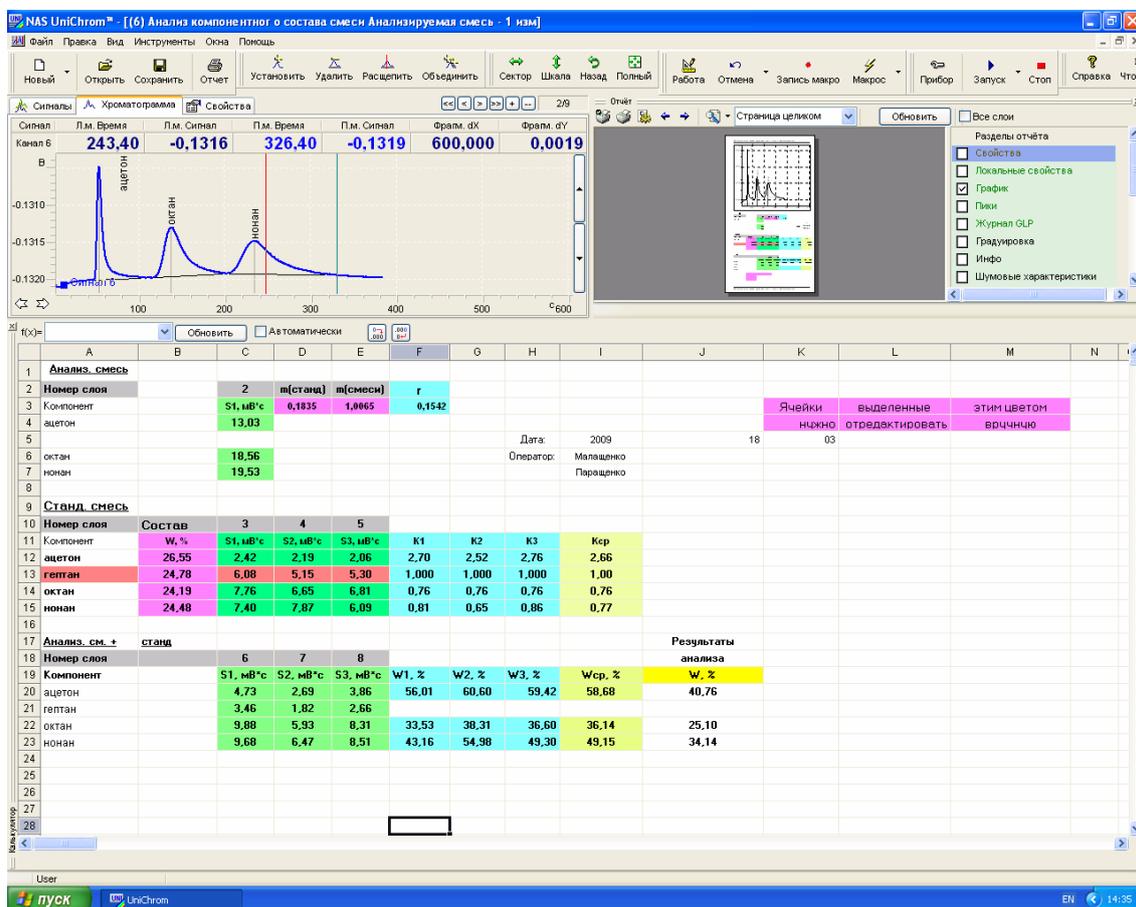


Рис. 5.2. Шаблон для выполнения лабораторной работы № 5.2

Описание системных кнопок и окон шаблона к лабораторной работе № 5.2 в целом совпадает с соответствующим шаблоном работы № 4.1. Отличается только окно «Калькулятор».

Описание ячеек «Калькулятора»

| Номер ячейки | Что содержит | Возможность редактирования |
|-------------------------|--|----------------------------|
| A3–A7, A12–A15, A20–A23 | названия компонентов стандартной и анализируемой смеси | нет |
| B12–B15 | состав стандартного смеси | да |
| C,D,E2, 10, 18 | номера слоев | нет |

| Номер ячейки | Что содержат | Возможность редактирования |
|--------------------|--|----------------------------|
| <i>C4–C7</i> | площади пиков хроматограммы анализируемой смеси (вводятся автоматически после нажатия кнопки «Макрос») | нет |
| <i>D3</i> | масса внутреннего стандарта | да |
| <i>E3</i> | масса анализируемой смеси | да |
| <i>F3</i> | автоматически рассчитанное значение r | нет |
| <i>C,D,E 12–15</i> | площади пиков хроматограммы стандартной смеси (вводятся автоматически после нажатия кнопки «Макрос») | нет |
| <i>F,G,H 12–15</i> | величины относительных поправочных коэффициентов, рассчитанные по хроматограммам стандартной смеси | нет |
| <i>I12–I15</i> | средние значения поправочных коэффициентов | нет |
| <i>C,D,E20–23</i> | площади хроматографических пиков анализируемой смеси с добавкой гептана (вводятся автоматически после нажатия кнопки «Макрос») | нет |
| <i>F,G,H 20–23</i> | результаты расчета массовых долей компонентов в анализируемой смеси по каждой из хроматограмм | нет |
| <i>I20–I23</i> | результаты анализа – средние значения массовой доли каждого компонента пробы | нет |

Инструкция по выполнению работы с использованием ПО UniCrom.

1. Включить хроматограф согласно инструкции, находящейся на рабочем месте.

2. Включить аналого-цифровой преобразователь (АЦП) с помощью тумблера, расположенного на задней панели.

3. Включить компьютер и запустить программу UniCrom.

4. Открыть меню «Файл» и выбрать шаблон *Лабораторная работа №5.2.umb* из списка шаблонов.

5. Ввести количественный состав стандартной смеси в окно калькулятора, подтвердив ввод каждого значения нажатием клавиши «Enter». Формат ввода чисел *XX,XX* (для разделения целой и дробной части числа использовать запятую).

6. Установить флажок «Автоматически» в меню калькулятора.
7. В меню выбора слоя с помощью стрелок выбрать *второй слой*.
8. Нажать кнопку «Измерение» ►.
9. С помощью микрошприца ввести в испаритель *анализируемую* смесь и одновременно нажать правую кнопку на АЦП.
10. После выхода трех хроматографических пиков (число компонентов анализируемой смеси) нажать кнопку «Стоп» ■.
11. Запустить программу обработки полученной хроматограммы, нажав пиктограмму «Макрос» ⚡. В соответствии с заданными параметрами идентификации (*первый слой*) на хроматограмме появятся имена пиков – ацетон, октан, нонан. Пик гептана отсутствует на хроматограмме. Поэтому данное соединение может быть использовано в качестве внутреннего стандарта.
12. В меню выбора слоя с помощью стрелок выбрать *третий слой*.
13. Нажать кнопку «Измерение» ►.
14. С помощью микрошприца ввести в испаритель *стандартную* смесь и одновременно нажать правую кнопку на АЦП.
15. После выхода четырех хроматографических пиков (число компонентов стандартной смеси) нажать кнопку «Стоп» ■.
16. Запустить программу обработки полученной хроматограммы, нажав пиктограмму «Макрос» ⚡. На хроматограмме появятся имена пиков, в ячейках *S12–S15* – площади хроматографических пиков стандартной смеси, а в ячейках *F12–F15* – относительные поправочные коэффициенты для каждого компонента, автоматически рассчитанные по формуле (5.1). Если пики идентифицированы неверно, то необходимо провести корректирование имен и площадей пиков согласно инструкции или обратившись к преподавателю.
17. В *четвертом* и *пятом* слоях записать еще две хроматограммы *стандартной смеси*, для чего необходимо по очереди войти в эти слои и повторить действия с п. 13 по п. 16. После регистрации и обработки трех хроматограмм *стандартной смеси* в ячейках *I12–I15* появятся автоматически рассчитанные *средние значения относительных поправочных коэффициентов* для каждого компонента.
18. *Приготовление анализируемой смеси с добавкой внутреннего стандарта*. Взвешивают на *аналитических весах* чистый и сухой стеклянный бюкс с притертой пробкой. С помощью капельной пипетки вносят в бюкс навеску анализируемой смеси около 1 г. Рассчитывают массу взятой навески анализируемой смеси по разнице масс. Затем в бюкс с навеской анализируемой смеси с помощью капельной

пипетки вносят гептан (внутренний стандарт) в таком количестве, чтобы его масса составляла 10–20% от массы навески анализируемой смеси.

19. Запись трех хроматограмм *анализируемой смеси с добавкой внутреннего стандарта* провести в *шестом, седьмом и восьмом* слоях аналогично. Для этого необходимо по очереди войти в эти слои и повторить все действия с п. 13 по п. 16. Результаты анализа будут автоматически рассчитаны по формуле (5.3). После регистрации и обработки трех хроматограмм анализируемой смеси в ячейках *I20–I23* появятся автоматически рассчитанные *средние значения массовой доли* каждого компонента смеси, являющиеся окончательным результатом анализа.

20. Для оформления отчета и вывода его на печать в окне «*Калькулятора*» ввести свои фамилии и дату проведения лабораторной работы.

21. Включить принтер.

22. В окне «*Отчет*» нажать кнопку «*Обновить*».

23. В окне «*Отчет*» нажать пиктограмму «*Печать*»  и распечатать отчет.

6. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЯ

Лабораторная работа № 6.1

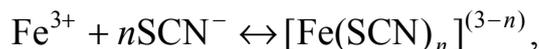
Определение Fe^{3+} в виде тиоцианатного комплекса

Цель работы: определить массу Fe^{3+} (г) или массовую долю Fe^{3+} (%) в одной из предложенных проб, используя фотометрический метод анализа:

- *Проба А* – модельный раствор, содержащий Fe^{3+} ;
- *Проба Б* – минерал доломит (реальный объект анализа);
- *Проба В* – железосодержащая руда лимонит (реальный объект анализа).

Сущность работы. Определение основано на получении окрашенного тиоцианатного комплекса железа (III) и последующем измерении светопоглощения окрашенного раствора.

Фотометрическая реакция и условия ее проведения. В зависимости от концентрации SCN^- -ионов могут образовываться комплексы различного состава кроваво-красного цвета:



где $n = 1-6$.

Тиоцианатный комплекс железа (III) является малоустойчивым: $\lg K_{\text{уст}} = 3,03-4,63$ в зависимости от числа лигандов, поэтому необходимо вводить в раствор большой избыток SCN^- -ионов.

Красная окраска раствора неустойчива во времени, поскольку раствор быстро бледнеет вследствие восстановления железа (III) тиоцианат-ионами, поэтому раствор необходимо фотометрировать сразу же после приготовления, а также вводить в него окислитель – раствор HNO_3 .

Условия проведения измерений. В ходе выполнения работы выбираются важнейшие условия фотометрирования:

1. Длина волны λ_{max} – область наибольшего поглощения на кривой $A = f(\lambda)$;

2. Толщина кюветы l должна быть такой, чтобы измеренное значение A входило в оптимальный интервал или было близко к оптимальному значению светопоглощения (при этом погрешность измерения A минимальна):

$$\Delta A_{\text{оптим}} = 0,1-0,7 \text{ или } A_{\text{оптим}} = 0,434.$$

3. Рабочий диапазон – область концентраций, в которой зависимость $A = f(C)$ линейна.

Прием нахождения неизвестной концентрации. Анализ выполняется с использованием метода градуировочного графика.

Оборудование, посуда, реактивы: фотоколориметр; кюветы; мерные колбы вместимостью 50,0 мл, мерная пипетка вместимостью 5,00 мл; мерные цилиндры (5 и 10 мл); стандартный раствор железа (III) с $T(\text{Fe}^{3+}) = 0,1$ мг/мл; 10%-ный раствор KSCN; раствор HNO_3 (1 : 1). *При анализе пробы Б дополнительно:* технические и аналитические весы; стакан; стеклянная палочка; бюкс или тигель; бумажный фильтр; воронка; HCl (конц.). *При анализе пробы В дополнительно:* электроплитка.

Выполнение работы

1. *Выбор условий фотометрирования (λ_{max}).* Готовят эталонный раствор железа (III) максимальной концентрации. Для этого в мерную колбу вместимостью 50,0 мл отбирают пипеткой 5,0 мл стандартного раствора железа (III), добавляют 1 мл раствора HNO_3 и 5 мл раствора KSCN. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и заполняют им кювету. В такой же мерной колбе готовят раствор сравнения, содержащий все компоненты в таких же количествах, кроме железа (III). Заполняют им кювету.

Затем проводят измерения светопоглощения (A) при всех светофильтрах или в интервале длин волн 350–500 нм через каждые 10 нм для приборов с дифракционной решеткой. По зависимости $A = f(\lambda)$ выбирают λ_{max} для работы.

2. *Построение градуировочного графика.* Готовят в той же мерной колбе остальные эталонные растворы, отбирая пипеткой поочередно 0,50; 1,00; 2,00; 3,00 и 4,00 мл стандартного раствора Fe^{3+} , 1 мл раствора HNO_3 и 5 мл раствора KSCN. Объем каждого раствора доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Измеряют оптическую плотность всех растворов при выбранной оптимальной длине волны λ_{max} . Обрабатывают данные методом наименьших квадратов, желательнее с использованием ПК. Строят градуировочный график в координатах $A - T(\text{Fe}^{3+})$, мг/мл.

3. *Проведение анализа* выполняют исходя из того, какая проба выдана для анализа.

Проба А. Модельный раствор, содержащий Fe^{3+} . Получают анализируемый раствор в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, обрабатывают и фотометрируют его точно так же, как эталонные растворы. По градуировочному графику определяют титр железа (III) в анализируемом растворе (мг/мл), затем рассчитывают массу Fe^{3+} в пробе (г).

Проба Б. Минерал доломит. Доломит относится к карбонатным породам. Основным компонентом доломита является двойной карбонат кальция-магния $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Соединения железа (III) в доломите присутствуют в качестве примесей.

Карбонатные породы хорошо растворимы в сильных кислотах (HCl , HNO_3), при этом содержащиеся в них примеси железа (III) количественно переходят в раствор.

Выполнение анализа:

1. Взвешивают в бюксе или тигле на технических весах 1–3 г доломита. Затем бюкс с навеской взвешивают на аналитических весах и переносят доломит в стакан. Взвешивают бюкс с остатками вещества и по разности рассчитывают точную массу доломита (г), взятую для проведения анализа.

2. Растворяют навеску доломита в минимальном количестве концентрированной HCl , добавляя ее небольшими порциями и перемешивая содержимое стакана стеклянной палочкой. После прекращения выделения пузырьков газа содержимое стакана фильтруют в мерную колбу (50,0 мл) через бумажный фильтр. Стакан несколько раз промывают небольшим количеством дистиллированной воды и переносят промывные воды также на фильтр. После фильтрования содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

3. Из полученного раствора отбирают произвольную аликвоту в другую мерную колбу (50,0 мл). Добавляют 1 мл раствора HNO_3 и 5 мл раствора KSCN . Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают, заполняют им кювету и фотометрируют как градуировочные растворы. Если значение оптической плотности анализируемого раствора выходит за границы рабочего диапазона градуировочного графика, то подбирают другую аликвоту.

4. По результатам фотометрирования, используя подготовленный заранее градуировочный график, определяют титр железа (III) в анализируемом растворе (мг/мл), затем рассчитывают массу Fe^{3+} в колбе и в навеске доломита (г).

5. На основании полученных данных рассчитывают массовую долю (%) железа в доломите.

Проба В. Железосодержащая руда лимонит. Водный оксид железа (III) часто образует природные месторождения лимонита (бурого железняка). Обычно этот минерал по составу приближается к формуле $\text{FeO}(\text{OH})$ или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, т. е. Fe^{3+} является основным компонентом

пробы. Этот минерал хорошо растворяется в концентрированной соляной кислоте при нагревании.

Выполнение анализа:

1. Рассчитывают ориентировочную навеску руды для проведения анализа, считая, что формула руды точно соответствует приведенной выше и анализируемый раствор будет приготовлен в мерной колбе вместимостью 50,0 мл.

2. Взвешивают в бюксе (тигле) на технических весах навеску железной руды, близкую к рассчитанной. Затем бюкс с навеской взвешивают на аналитических весах и переносят железную руду в стакан. Взвешивают пустой бюкс и по разности рассчитывают точную массу железной руды (г).

3. Обрабатывают навеску минимальным количеством концентрированной HCl при нагревании на электроплитке (**под тягой!**) до полного растворения. При этом раствор HCl добавляют небольшими порциями и перемешивают содержимое стакана стеклянной палочкой. Затем содержимое стакана фильтруют в мерную колбу (50,0 мл) через бумажный фильтр. Стакан несколько раз промывают небольшим количеством дистиллированной воды и переносят промывные воды на фильтр. Содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

4. Далее действуют так же, как в п. 3–5 при определении железа в доломите.

5. На основании полученных данных рассчитывают массовую долю (%) железа в руде.

Лабораторная работа № 6.2

Фотометрический анализ двухкомпонентных смесей

Цель работы: определить массу MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (г) в выданной для анализа пробе, используя фотометрический метод анализа.

Сущность работы. Раздельное определение марганца и хрома (в виде ионов MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) в бинарной смеси проводится по их собственному поглощению в видимой области спектра с использованием метода градуировочного графика. Растворы подкисляют серной кислотой с целью подавления побочных равновесий, например перехода $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в CrO_4^{2-} и MnO_4^- в $\text{MnO}(\text{OH})_2$ в нейтральной или слабощелочной среде.

Определение основано на законе аддитивности светопоглощения:

$$A_{\text{смеси}} = A_{\text{MnO}_4^-} + A_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}.$$

Известно, что при длине волны 550 нм свет поглощает только MnO_4^- , а при длине волны 430 нм – оба иона, следовательно:

$$A_{\text{смеси}}^{430} = A_{\text{MnO}_4^-}^{430} + A_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{430} ; \quad (6.1)$$

$$A_{\text{смеси}}^{550} = A_{\text{MnO}_4^-}^{550} . \quad (6.2)$$

Для определения концентрации MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в смеси строят *три градуировочных графика*: два для MnO_4^- при длинах волн 430 и 550 нм и один для $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при длине волны 430 нм. Далее измеряют светопоглощение анализируемой смеси MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при обеих длинах волн.

Зная величину оптической плотности смеси при 550 нм, по градуировочному графику находят концентрацию ионов MnO_4^- в смеси. Затем, зная концентрацию MnO_4^- , по градуировочному графику для MnO_4^- при 430 нм находят светопоглощение MnO_4^- .

Далее по закону аддитивности вычисляют светопоглощение $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при длине волны 430 нм:

$$A_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{430} = A_{\text{смеси}}^{430} - A_{\text{MnO}_4^-}^{430} ,$$

и используют это значение для нахождения концентрации ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в смеси по соответствующему градуировочному графику.

Оборудование, посуда, реактивы: фотоколориметр; кюветы ($l = 1$ см); мерные колбы вместимостью 50,0 мл, мерные пипетки вместимостью 5,00 и 10,0 мл; мерный цилиндр (5 мл); стандартный раствор KMnO_4 с $T(\text{Mn}) = 0,1$ мг/мл; стандартный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с $T(\text{Cr}) = 0,2$ мг/мл; раствор H_2SO_4 (1 : 1).

Выполнение работы

1. *Выбор длин волн для фотометрирования.* Готовят по одному эталонному раствору марганца и хрома. Для этого в одну мерную колбу вместимостью 50,0 мл отбирают пипеткой 5,0 мл стандартного раствора марганца, а в другую – 5,0 мл стандартного раствора хрома, добавляют в каждую колбу по 5 мл раствора H_2SO_4 . Объем растворов доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Готовят раствор сравнения в такой же мерной колбе, содержащий H_2SO_4 в таком же количестве, и заполняют им кювету. Другую кювету заполняют одним из приготовленных эталонных растворов.

Затем проводят измерения светопоглощения (A) относительно раствора сравнения при всех светофильтрах или в интервале длин

волн 350–600 нм через каждые 10 нм для приборов с дифракционной решеткой. То же самое проводят со вторым эталонным раствором.

Используя полученные данные, строят кривые поглощения $A = f(\lambda)$, по которым выбирают две длины волны для выполнения анализа двухкомпонентной смеси (ориентировочно в области длин волн, указанных выше). Необходимо, чтобы при одной из них поглощение света раствором $K_2Cr_2O_7$ было близко к нулю.

2. *Построение градуировочного графика для определения $K_2Cr_2O_7$.* В мерные колбы (50,0 мл) вводят следующие объемы стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$: 7,5; 10,0; 15,0; 20,0 мл. Приливают в каждую колбу по 5 мл серной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют поглощение полученных эталонных растворов относительно раствора сравнения при выбранной длине волны. Обрабатывают данные методом наименьших квадратов, желательно с использованием ПК, и строят градуировочный график в координатах $A - T(Cr)$, мг/мл.

3. *Построение градуировочных графиков для определения $KMnO_4$.* В мерные колбы (50,0 мл) вводят следующие объемы стандартного раствора $KMnO_4$: 7,5; 10,0; 12,5; 15,0 мл. Приливают в каждую колбу по 5 мл серной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют поглощение полученных эталонных растворов относительно раствора сравнения при каждой из выбранных длин волн. Обрабатывают данные методом наименьших квадратов, желательно с использованием ПК, и строят два градуировочных графика в координатах $A - T(Mn)$, мг/мл.

4. *Проведение анализа.* Получают анализируемый раствор в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, обрабатывают его точно так же, как эталонные растворы. Фотометрируют полученный раствор при двух выбранных длинах волн. Используя три градуировочных графика, как описано выше, определяют титры марганца и хрома в анализируемом растворе (мг/мл), затем рассчитывают массу ионов MnO_4^- и $Cr_2O_7^{2-}$ в выданной для анализа в пробе (г).

Лабораторная работа № 6.3 **Определение Ca^{2+} и Mg^{2+} с использованием** **фотометрического индикаторного титрования**

Цель работы: определить массу (г) компонентов в одной из предложенных проб, используя метод фотометрического индикаторного титрования раствором ЭДТА:

- *Проба А* – раствор, содержащий Ca^{2+} ;
- *Проба В* – раствор, содержащий Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Сущность работы. Фотометрическое титрование Ca^{2+} раствором этилендиамина тетраацетата натрия (ЭДТА) с индикатором мурексидом основано на различии спектров поглощения мурексида и его комплекса с кальцием.

Комплексное соединение кальция с мурексидом в *щелочной среде* окрашено в красный цвет. При добавлении раствора ЭДТА образуется более прочное бесцветное соединение кальция с ЭДТА:



и раствор приобретает фиолетовую окраску, присущую свободному индикатору.

Раздельное определение Ca^{2+} и Mg^{2+} в смеси основано на титровании раствором ЭДТА при разном значении рН среды. При рН = 8–10 (аммиачный буферный раствор) с индикатором эриохромом черным Т оттитровывается сумма ионов. При рН \approx 12 (раствор NaOH) в присутствии индикатора мурексида титруется только Ca^{2+} . Разность объемов титранта соответствует объему ЭДТА, затраченному на титрование Mg^{2+} .

Поскольку в обоих случаях окрашены и титруемые соединения (комплексы ионов металлов с металлоиндикаторами), и продукты реакции (свободные формы индикаторов), то необходимо предварительно выбрать рабочие значения длин волн для проведения титрования. Для этого получают кривые поглощения $A - \lambda$, нм и выбирают такой светофильтр, при котором наблюдается максимальная разность поглощения исходных веществ и продуктов реакций.

Кривые индикаторного фотометрического титрования являются логарифмическими, поэтому к. т. т. находят как точку перегиба графика.

Оборудование, посуда, реактивы: фотоэлектроколориметр ФЭК-56 М с титровальным приспособлением ТПР; кювета; мерные колбы вместимостью 50,0 мл, мерные пипетки вместимостью 5,00 и 10,00 мл; мерные цилиндры (5 и 10 мл); 0,01 М стандартный раствор ЭДТА; 20%-ный раствор NaOH; бюретка; воронка. *При анализе пробы А дополнительно:* 0,1%-ный свежеприготовленный раствор мурексида. *При анализе пробы В дополнительно:* аммиачный буферный раствор (рН = 8–9); 0,05%-ный раствор мурексида; 0,05%-ный раствор эриохрома черного Т.

Выполнение работы

Проба А. Раствор, содержащий Ca^{2+}

1. *Подготовка пробы к анализу.* В мерную колбу вместимостью 50,0 мл получают анализируемый раствор и доводят объем до метки.

2. *Выбор светофильтра для определения кальция Ca^{2+} .* ~ 5 мл анализируемого раствора переносят в мерную колбу (50,0 мл), добавляют 1 мл раствора NaOH и *пипеткой* вносят 2,00 мл раствора мурексида. Полученный раствор разбавляют дистиллированной водой до метки и фотометрируют с разными светофильтрами (№ 3–9).

После этого готовят раствор, содержащий свободную форму индикатора. Для этого в мерную колбу (50,0 мл) переносят 1 мл раствора NaOH и *пипеткой* вносят 2,00 мл раствора мурексида. Добавляют ~ 5 мл 0,01 М раствора ЭДТА и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор также фотометрируют с разными светофильтрами. Результаты измерений заносят в таблицу:

| Номер светофильтра | λ_{\max} , нм | Светопоглощение растворов: | | $ A_1 - A_2 $ |
|--------------------|-----------------------|----------------------------|------------------------------|---------------|
| | | CaInd (A_1) | H ₂ Ind (A_2) | |
| 3 | 400 | | | |
| 4 | 440 | | | |
| 5 | 490 | | | |
| 6 | 540 | | | |
| 7 | 582 | | | |
| 8 | 610 | | | |
| 9 | 630 | | | |

В качестве рабочего выбирают такой светофильтр, при котором наблюдается максимальная разность поглощения окрашенных растворов $|A_1 - A_2|$.

3. *Определение Ca^{2+} .* Пипеткой берут 10,00 мл анализируемого раствора и помещают его в кювету, добавляют 1 мл раствора NaOH и *пипеткой* вносят 2,00 мл раствора мурексида, разбавляют водой до метки на кювете. Устанавливают выбранный светофильтр. Помещают кювету с титруемым раствором в кюветное отделение прибора на пути правого светового потока так, чтобы стержень кюветодержателя был направлен вправо. Титруют при перемешивании 0,01 М стандартным раствором ЭДТА, приливая его порциями по 0,2 мл из бюретки, и после добавления каждой порции записывают значение A (постоянное значение достигается в течение 30–60 с). Показания снимают с красной шкалы левого барабана, при этом значение A на правом барабане должно быть равно нулю.

В начале титрования светопоглощение меняется незначительно, затем наблюдается резкий скачок, после чего A снова изменяется незначительно.

Строят график зависимости $A = f(V)$ в виде логарифмической кривой титрования. Графически находят точку перегиба кривой, соответ-

ствующую эквивалентному объему ЭДТА. Используя эти данные, рассчитывают массу Ca^{2+} в анализируемом растворе (г).

Проба Б. Раствор, содержащий Ca^{2+} и Mg^{2+}

1. *Подготовка пробы к анализу.* В мерную колбу вместимостью 100,0 мл получают анализируемый раствор и доводят объем до метки. Затем отбирают аликвоту 10,00 мл, переносят ее в другую мерную колбу (100,0 мл) и доводят объем до метки. Последний раствор используют для анализа.

2. *Выбор светофильтра для титрования суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} .* ~ 5 мл анализируемого раствора переносят в мерную колбу (50,0 мл), прибавляют 5–10 мл аммиачного буфера и *пипеткой* вносят 0,5 мл раствора индикатора эриохрома черного Т. Полученный раствор разбавляют дистиллированной водой до метки и фотометрируют с разными светофильтрами (№ 3–9).

Для этого помещают кювету с раствором в кюветное отделение прибора на пути правого светового потока так, чтобы стержень кюветодержателя был направлен вправо. Показания светопоглощения снимают с красной шкалы левого барабана, при этом значение A на правом барабане должно быть равно нулю.

После этого готовят раствор, содержащий свободную форму индикатора в тех же условиях. Для этого в мерную колбу (50,0 мл) переносят 5–10 мл аммиачного буфера и *пипеткой* 0,5 мл индикатора эриохрома черного Т, добавляют ~ 5 мл 0,01 М раствора ЭДТА и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор также фотометрируют с разными светофильтрами. Результаты измерений заносят в таблицу:

| Номер светофильтра | λ_{max} , нм | Светопоглощение растворов: | | $ A_1 - A_2 $ |
|--------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------------|---------------|
| | | (Ca, Mg)Ind (A_1) | H_2Ind (A_2) | |
| 3 | 400 | | | |
| 4 | 440 | | | |
| 5 | 490 | | | |
| 6 | 540 | | | |
| 7 | 582 | | | |
| 8 | 610 | | | |
| 9 | 630 | | | |

В качестве рабочего выбирают такой светофильтр, при котором наблюдается максимальная разность поглощения окрашенных растворов $|A_1 - A_2|$.

3. *Титрование суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} .* Пипеткой переносят 10,00 мл анализируемого раствора в кювету, добавляют 5–10 мл аммиачного

буферного раствора, пипеткой вносят 0,5 мл индикатора эриохрома черного Т и доводят до метки на кювете дистиллированной водой. Устанавливают выбранный светофильтр и титруют раствором ЭДТА, приливая его порциями по 0,20 мл из бюретки и измеряя A в ходе титрования. Если объем титранта *превышает 4,5 мл* и скачок на кривой титрования отсутствует, то необходимо уменьшить аликвоту и повторить измерения.

В начале титрования светопоглощение меняется незначительно, затем наблюдается резкий скачок, после чего A снова изменяется незначительно.

Строят график зависимости $A = f(V)$ в виде логарифмической кривой титрования. Графически находят точку перегиба кривой, соответствующую объему ЭДТА (V_1), затраченному на титрование суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} .

4. *Выбор светофильтра для определения кальция Ca^{2+} .* ~ 5 мл анализируемого раствора переносят в мерную колбу (50,0 мл), добавляют 1 мл раствора NaOH и *пипеткой* вносят 2,00 мл раствора мурексида. Полученный раствор разбавляют дистиллированной водой до метки и фотометрируют с разными светофильтрами (№ 3–9).

После этого готовят раствор, содержащий свободную форму индикатора, для чего в мерную колбу (50,0 мл) переносят 1 мл раствора NaOH и *пипеткой* вносят 2,00 мл раствора мурексида. Добавляют ~ 5 мл 0,01 М раствора ЭДТА и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор также фотометрируют с разными светофильтрами. Результаты измерений заносят в таблицу:

| Номер свето- фильтра | λ_{max} , нм | Светопоглощение растворов: | | $ A_1 - A_2 $ |
|-------------------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------------|---------------|
| | | CaInd (A_1) | H ₂ Ind (A_2) | |
| 3 | 400 | | | |
| 4 | 440 | | | |
| 5 | 490 | | | |
| 6 | 540 | | | |
| 7 | 582 | | | |
| 8 | 610 | | | |
| 9 | 630 | | | |

В качестве рабочего выбирают такой светофильтр, при котором наблюдается максимальная разность поглощения окрашенных растворов $|A_1 - A_2|$.

5. *Определение Ca^{2+} .* Пипеткой берут 10,00 мл анализируемого раствора и помещают его в кювету, добавляют 1 мл раствора NaOH и

пипеткой вносят 2,00 мл раствора мурексида, разбавляют водой до метки на кювете. Устанавливают выбранный светофильтр. Титруют при перемешивании раствором ЭДТА, измеряя A раствора после добавления каждой порции титранта, как описано выше. Строят кривую титрования, по ней находят объем ЭДТА, затраченный на титрование кальция (V_2).

6. *Расчет результатов анализа.* Используя объем титранта V_2 , рассчитывают массу Ca^{2+} в пробе (г) с учетом всех предварительных разбавлений.

Находят разность объемов $\Delta V = V_1 - V_2$, которая равна объему раствора ЭДТА, пошедшего на титрование Mg^{2+} . Используя объем титранта ΔV , рассчитывают массу Mg^{2+} в пробе (г) с учетом всех предварительных разбавлений.

Если аликвоты раствора, взятые для титрования Ca^{2+} и суммы ионов, были разными, то расчет необходимо провести через количество моль титранта.

7. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

Лабораторная работа № 7.1 Определение MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

при совместном присутствии в растворе

Цель работы: определить концентрацию MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (моль/л) в выданной для анализа пробе по данным спектрофотометрических измерений с использованием расчетного метода Фирордта.

Сущность работы. Ионы MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ интенсивно окрашены и поглощают свет в видимой области спектра. Значения их молярных коэффициентов поглощения ϵ в области максимального поглощения достаточно велики, что позволяет проводить определение каждого иона по собственному поглощению без перевода в окрашенные соединения.

Определение ионов MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при совместном присутствии основано на законе аддитивности светопоглощения:

$$A_{\text{смеси}} = A_{\text{MnO}_4^-} + A_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}.$$

Если измерить светопоглощение анализируемой смеси при двух длинах волн λ_1 и λ_2 , то можно составить систему из двух уравнений с двумя неизвестными концентрациями (*уравнения Фирордта*):

$$A_{\text{смеси}}^{\lambda_1} = A_{\text{MnO}_4^-}^{\lambda_1} + A_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\lambda_1} = \epsilon_{\text{MnO}_4^-}^{\lambda_1} l C_{\text{MnO}_4^-} + \epsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\lambda_1} l C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}};$$

$$A_{\text{смеси}}^{\lambda_2} = A_{\text{MnO}_4^-}^{\lambda_2} + A_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\lambda_2} = \epsilon_{\text{MnO}_4^-}^{\lambda_2} l C_{\text{MnO}_4^-} + \epsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\lambda_2} l C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}.$$

Решая ее относительно концентраций MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, можно провести раздельное определение этих ионов в смеси. При этом оптическую плотность смеси при двух длинах волн измеряют с помощью спектрофотометра, толщина поглощающего слоя (l) известна, а значения молярных коэффициентов поглощения (ϵ) для каждого из ионов при каждой длине волны определяют предварительно, используя стандартные растворы MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Для выбора рабочих длин волн λ_1 и λ_2 измеряют оптические плотности стандартных растворов в области 350–600 нм и строят спектры поглощения.

Если полученные спектры перекрываются на всем исследуемом участке длин волн, то можно выбрать λ_1 и λ_2 в области максимального поглощения $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и MnO_4^- . Для $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ эта длина волны (λ_1) будет

находиться в области 430 нм, где на спектре наблюдается ложный максимум в виде плеча. При этом λ_1 выбирают на середине плеча. Для определения MnO_4^- используют один из максимумов поглощения в области 550 нм.

Если по экспериментальным данным окажется, что спектры $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и MnO_4^- *перекрываются не полностью*, то систему уравнений Фирордта можно упростить. С этой целью для измерений оптической плотности анализируемой смеси выбирают длины волн λ_1 и λ_2 так, чтобы при λ_1 хорошо поглощали свет оба вещества, а при λ_2 – только KMnO_4 . Тогда расчет неизвестных концентраций ведут решая систему уравнений:

$$A_{\text{смеси}}^{\lambda_1} = A_{\text{MnO}_4^-}^{\lambda_1} + A_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\lambda_1} = \varepsilon_{\text{MnO}_4^-}^{\lambda_1} l C_{\text{MnO}_4^-} + \varepsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\lambda_1} l C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} ;$$

$$A_{\text{смеси}}^{\lambda_2} = A_{\text{MnO}_4^-}^{\lambda_2} = \varepsilon_{\text{MnO}_4^-}^{\lambda_2} l C_{\text{MnO}_4^-} .$$

С целью *оптимизации* выбора рабочих длин волн можно воспользоваться следующим подходом. Точность определения концентраций двух веществ C_1 и C_2 тем выше, чем больше разность

$$\frac{\varepsilon_1^{\lambda_1}}{\varepsilon_2^{\lambda_1}} - \frac{\varepsilon_1^{\lambda_2}}{\varepsilon_2^{\lambda_2}} \quad \text{или} \quad \frac{\varepsilon_2^{\lambda_2}}{\varepsilon_1^{\lambda_2}} - \frac{\varepsilon_2^{\lambda_1}}{\varepsilon_1^{\lambda_1}} . \quad (7.1)$$

Для нахождения оптимальных рабочих длин волн, отвечающих этому условию, строят кривую в системе координат

$$\frac{\varepsilon_1^\lambda}{\varepsilon_2^\lambda} = f(\lambda).$$

Длины волн в максимуме и минимуме этой кривой отвечают наибольшей разности (см. рисунок) и, следовательно, их можно использовать в качестве рабочих (см. рисунок, *a*).

Однако при *неполном перекрывании* спектров компонентов данная кривая не имеет экстремумов. В этом случае в качестве рабочих используют длины волн, соответствующие максимальным по абсолютной величине значениям разностей

$$\varepsilon_1^{\lambda_1} - \varepsilon_2^{\lambda_1} \quad \text{или} \quad \varepsilon_2^{\lambda_2} - \varepsilon_1^{\lambda_2} . \quad (7.2)$$

Кривую (см. рисунок, *б*) строят в координатах

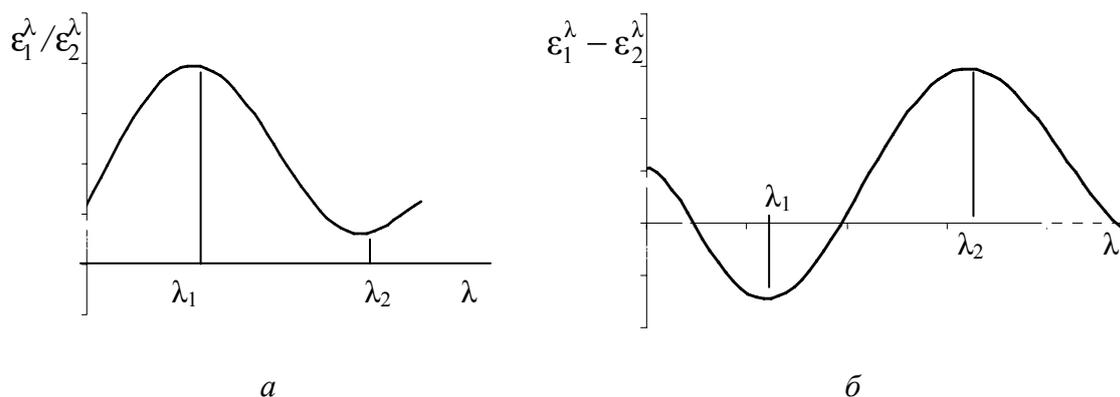
$$\varepsilon_1^\lambda - \varepsilon_2^\lambda = f(\lambda).$$

Найденные описанными способами оптимальные длины волн λ_1 и λ_2 не всегда отвечают максимумам поглощения отдельных компонентов смеси. Иногда они могут находиться в областях спектра, *неудобных для проведения фотометрических измерений*:

- круто спадающие или круто восходящие участки полос поглощения;

- области переключения источников и приемников излучения и др.

Поэтому при *окончательном выборе* рабочих длин волн следует добиваться разумного компромисса, обеспечивающего оптимизацию условий проведения анализа.



Выбор длин волн для анализа двухкомпонентной смеси по методу Фирордта

Точность результатов анализа двухкомпонентных смесей зависит также от *соотношения концентраций* компонентов. Погрешность определения концентрации компонента смеси резко возрастает с уменьшением его относительного содержания.

С целью сокращения времени на выполнение лабораторной работы за счет исключения рутинных расчетов можно провести компьютерную оптимизацию условий проведения фотометрических измерений, используя документ *Microsoft Excel* «Практикум по ФХМА», лист «Спектрофотометрия».

Оборудование, посуда, реактивы: спектрофотометр; кюветы ($l = 1$ см); компьютер; документ *Microsoft Excel* «Практикум по ФХМА», лист «Спектрофотометрия»; мерные колбы вместимостью 100,0 мл; пипетки градуированные вместимостью 5,00 мл; мерный цилиндр вместимостью 5 мл; стандартный 0,01 М раствор KMnO_4 ; стандартный 0,05 М раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 2 н. раствор H_2SO_4 ; инструкция к прибору.

Выполнение работы

1. *Приготовление разбавленных стандартных растворов KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.* В мерную колбу вместимостью 100,0 мл пипеткой внести 5,00 мл исходного стандартного 0,01 М раствора KMnO_4 и с помощью мерного цилиндра добавить 5 мл раствора H_2SO_4 . Раствор довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать.

Аналогично приготовить разбавленный стандартный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ из исходного 0,05 М раствора.

Для приготовления раствора сравнения в мерную колбу вместимостью 100,0 мл внести 5 мл раствора H_2SO_4 , довести объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать.

2. *Получение спектров поглощения.* Заполняют кюветы приготовленными растворами и помещают в ячейки кюветного отделения спектрофотометра. Проводят измерения оптической плотности (A) растворов KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в интервале длин волн 350–600 нм через каждые 10 нм относительно раствора сравнения.

По полученным данным строят графики в системе координат $A - \lambda$, нм (на одном рисунке). При использовании программы-шаблона «Спектрофотометрия» построение спектров поглощения осуществляется автоматически.

3. *Выбор рабочих длин волн.* Выбирают длины волн λ_1 и λ_2 , как описано выше.

При выполнении *компьютерной оптимизации* условий проведения фотометрических измерений необходимо внести в лист «Спектрофотометрия» документа *Microsoft Excel* «Практикум по ФХМА» полученные значения A при разных длинах волн для обоих компонентов. Далее автоматически осуществляется:

- построение 2 спектров поглощения в одной системе координат;
- расчет молярных коэффициентов поглощения KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при всех длинах волн в исследуемом диапазоне;
- проверка условий (7.1) и (7.2) с построением графиков;
- выдача рекомендаций по выбору длин волн λ_1 и λ_2 .

4. *Расчет молярных коэффициентов поглощения KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.* Используя закон Бугера – Ламберта – Бера, рассчитывают значения ϵ для каждого компонента при двух выбранных длинах волн. При выполнении *компьютерной оптимизации* берут необходимые значения ϵ из таблицы *Microsoft Excel*.

5. *Проведение анализа.* Получают анализируемый раствор, содержащий KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в мерную колбу (100,0 мл). Добавляют к

нему 5 мл раствора H_2SO_4 , доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Измеряют оптическую плотность приготовленного раствора при двух выбранных длинах волн.

Составляют систему уравнений Фирордта и решают ее относительно неизвестных концентраций KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (моль/л).

Лабораторная работа № 7.2

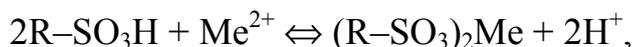
Определение нитратов в УФ области с предварительным ионообменным отделением мешающих катионов

Цель работы: определить массу (г) NO_3^- в пробе, содержащей катионы Ni (II), Co (II) или Cu (II).

Сущность работы. Нитраты можно определить спектрофотометрически по собственному поглощению в ультрафиолетовой области ($\lambda_{\text{max}} = 302$ нм). Для нахождения неизвестной концентрации применяется метод градуировочного графика.

В пробах сложного состава, содержащих катионы Ni (II), Co (II) или Cu (II), необходимо предварительно устранить их мешающее влияние. Несмотря на то что все указанные катионы имеют максимум поглощения в *видимой* области, они вносят небольшой вклад в величину аналитического сигнала нитрата, поскольку левый край их полос поглощения заходит в *ультрафиолетовую* область.

Предварительное *отделение* мешающих катионов проще всего осуществить, используя метод *ионного обмена* в динамических условиях. Для этого анализируемый раствор пропускают через колонку с сильнокислотным катионитом в водородной форме. В результате ионного обмена ионы металлов остаются в фазе ионита, а вместо них в раствор переходят ионы H^+ :



которые не мешают определять NO_3^- по собственному поглощению в УФ области.

Выбор оптимальных условий спектрофотометрического определения. При проведении анализа с использованием метода спектрофотометрии предварительно необходимо выбрать условия определения:

1. *Длина волны λ .* Экспериментально находят λ_{max} (область наибольшего поглощения).

2. *Толщина кюветы l .* Толщина кюветы должна быть такой, чтобы измеренное значение A входило в оптимальный интервал или было

близко к оптимальному значению светопоглощения (при этом погрешность измерения A минимальна):

$$\Delta A_{\text{оптим}} = 0,1-0,7 \text{ или } A_{\text{оптим}} = 0,434.$$

3. *Область концентраций*, в которой зависимость $A = f(C)$ линейна.

Оборудование, посуда, реактивы: спектрофотометр; кюветы ($l = 1$ см); мерные колбы (50,0 мл); мерная колба (100,0 мл); пипетки Мора (20,00 мл, 25,00 мл); градуированная пипетка (10,00 мл); стакан вместимостью 150 мл; воронка; колонка с катионитом КУ-2; 3 н. HCl; универсальная индикаторная бумага; 0,1 М стандартный раствор KNO_3 .

Выполнение работы

1. *Подготовка ионита.* Набухший катионит КУ-2 переводят в водородную форму, пропуская через колонку ~ 20 мл 3 н. HCl. При работе с хроматографической колонкой необходимо следить за тем, чтобы воздух не попадал в слой ионита. Для предотвращения этого явления поверхность ионита *всегда должна быть покрыта водой или раствором* не менее чем на 3 см.

Затем промывают колонку дистиллированной водой, пропуская ее до тех пор, пока вытекающий из колонки раствор не станет нейтральным (контролируют с помощью универсальной индикаторной бумаги).

2. *Получение пробы для проведения анализа.* Анализируемый раствор получают в мерную колбу (50,0 мл) и доводят до метки водой, тщательно перемешивают содержимое колбы.

3. *Проведение ионного обмена.* Отбирают пипеткой 20,00 мл анализируемого раствора и вносят его в колонку. Открывают кран так, чтобы раствор вытекал из колонки со скоростью ~ 1 мл/мин. Выходящий из колонки раствор собирают в мерную колбу (100,0 мл).

После пропускания пробы промывают колонку дистиллированной водой, собирая промывные воды в ту же мерную колбу. Проверяют полноту отмывки ионита от кислоты с помощью универсальной индикаторной бумаги.

После завершения ионного обмена содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Этот раствор, освобожденный от мешающих катионов, используют далее для спектрофотометрического определения нитратов.

4. *Выбор условий спектрофотометрического определения:*

▪ получение спектра поглощения и выбор λ_{max} : заполняют кювету 0,1 М стандартным раствором KNO_3 . В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Устанавливают кюветы в ячейки держателя и ставят его на каретку кюветного отделения спектрофото-

метра. Снимают спектр поглощения нитрата, меняя длину волны от 290 до 310 нм с шагом 1 нм. На основании полученных данных выбирают λ_{\max} и рассчитывают значение молярного коэффициента поглощения ϵ при данной длине волны.

▪ выбор рабочего диапазона концентраций для построения градуировочного графика: зная ϵ при λ_{\max} и толщину поглощающего слоя ($l = 1$ см), рассчитывают значения C_{\min} и C_{\max} , при которых измеренное значение A будет входить в оптимальный интервал $\Delta A_{\text{оптим}} = 0,1-0,7$.

5. *Построение градуировочного графика*. По закону эквивалентов рассчитывают, как приготовить не менее 5 стандартных растворов с концентрациями в пределах рабочего диапазона. Готовят эти растворы, используя градуированные пипетки (или пипетки Мора) и мерные колбы.

Измеряют оптическую плотность всех приготовленных стандартных растворов относительно дистиллированной воды при выбранном значении λ_{\max} . Обрабатывают результаты методом наименьших квадратов, желательно с применением ПК. По полученным данным строят градуировочный график в координатах $A - C(\text{NO}_3^-)$, моль/л.

6. *Определение содержания NO_3^- в пробе*. Измеряют оптическую плотность анализируемого раствора и находят по графику концентрацию нитратов $C(\text{NO}_3^-)$ (моль/л) в нем. Рассчитывают массу NO_3^- $m(\text{NO}_3^-)$ (г) в выданной для анализа пробе, учитывая все промежуточные разбавления и отбор аликвот.

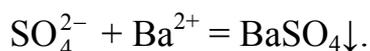
8. ТУРБИДИМЕТРИЯ И НЕФЕЛОМЕТРИЯ

Лабораторная работа № 8.1 Определение сульфатов в растворе

Цель работы: определить массу SO_4^{2-} в выданной для анализа пробе, используя следующие методы анализа и приемы нахождения неизвестной концентрации:

- *Вариант 1* – метод градуировочного графика (турбидиметрия);
- *Вариант 2* – метод нефелометрического титрования;
- *Вариант 3* – метод турбидиметрического титрования.

Сущность работы. Определение основано на реакции осаждения сульфат-ионов в виде малорастворимого соединения BaSO_4 :



Для обеспечения избирательности определения сульфатов в присутствии карбонатов, фосфатов, хроматов реакцию проводят в *кислой среде*. С целью стабилизации суспензии при использовании прямого метода нахождения неизвестной концентрации (градуировочного графика) в раствор вводят агар.

В разбавленных растворах сульфатов выпадение осадка происходит медленно и образуется достаточно устойчивая во времени суспензия. Для измерения мутности можно пользоваться как методом нефелометрии, так и методом турбидиметрии.

Интенсивность рассеянного света зависит от размеров частиц, поэтому при проведении анализа методами нефелометрии и турбидиметрии необходимо соблюдать следующие *условия*:

- определенный порядок приготовления суспензий;
- одинаковая скорость смешения реагентов;
- одинаковые концентрации исходных растворов;
- постоянная температура;
- добавление стабилизатора (агар);
- одинаковое время выдержки приготовленных суспензий.

Нефелометрический метод анализа обладает высокой чувствительностью, однако применяется в аналитической химии и техническом анализе довольно редко из-за трудности получения стабильных взвесей с постоянным размером частиц. Ошибка при проведении прямых нефелометрических измерений достигает 10–15%.

Метод *нефелометрического титрования* получил более широкое применение, поскольку в этом случае нефелометр используется в

качестве индикаторного прибора, с помощью которого устанавливают к. т. т. Метод применяется, если титруемое вещество образует мало-растворимое соединение с титрантом. Прибавление каждой порции титранта вызывает появление осадка, вследствие чего мутность раствора увеличивается и в точке эквивалентности (т. э.) достигает максимума. Дальнейшее прибавление титранта не изменяет степени мутности, а иногда даже приводит к ее уменьшению вследствие разбавления и слипания мелких частиц.

При этом могут быть использованы только быстро протекающие реакции, например реакции образования AgCl или BaSO_4 , и не могут применяться реакции, проведение которых требует сложных операций.

Реакции осаждения мало используются в титриметрическом анализе. Главная причина, ограничивающая их применение, заключается в недостатке индикаторов, подходящих для многих реакций осаждения. Однако используя метод нефелометрического титрования, можно легко зафиксировать к. т. т. по изменению степени помутнения в процессе титрования.

Метод применяется для различных определений, основанных на реакциях осаждения. *Основные причины ошибок* – образование пересыщенных растворов, а также влияние электролитов на величину частиц осадка. Вследствие образования пересыщенных растворов при добавлении титранта осадок образуется не сразу, поэтому изменение интенсивности помутнения отстает от изменения концентраций, что затрудняет применение метода в случае выпадения кристаллических осадков, для которых характерно образование пересыщенных растворов.

Оборудование, посуда, реактивы

Вариант 1: фотоэлектроколориметр; 2 кюветы ($l = 5$ см); мерная колба (200,0 или 250,0 мл); мерные колбы (100,0 мл); пипетки Мора вместимостью 5,00, 10,00 и 20,00 мл; мерные цилиндры (5 мл); 0,05 н. стандартный раствор H_2SO_4 ; насыщенный раствор BaCl_2 ; 0,5%-ный раствор агара.

Вариант 2: абсорбциометр-нефелометр ЛМФ-69; стержень магнитной мешалки; стакан для титрования (50 мл); мерная колба вместимостью 100,0 мл; пипетка Мора вместимостью 20,0 мл; бюретка; воронка; стандартный 0,02 н. раствор BaCl_2 .

Вариант 3: фотоэлектроколориметр ФЭК-56 М с титровальным приспособлением ТПР; кювета для титрования; мерная колба вместимостью 100,0 мл; пипетка Мора вместимостью 20,0 мл; бюретка; воронка; стандартный 0,02 н. раствор BaCl_2 .

Выполнение работы. Получают анализируемый раствор H_2SO_4 в колбу вместимостью 100,0 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Далее проводят анализ в соответствии с одним из предложенных вариантов.

Вариант 1. Турбидиметрическое определение методом градуировочного графика. Готовят разбавленный стандартный раствор H_2SO_4 . Для этого 5,00 мл 0,05 н. раствора H_2SO_4 помещают в мерную колбу вместимостью 200,0 или 250,0 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. По закону эквивалентов рассчитывают его концентрацию и используют в качестве исходного для приготовления серии градуировочных растворов.

Затем последовательно готовят стандартные растворы (суспензии) с разной концентрацией сульфатов и измеряют их оптическую плотность с помощью *фотоколориметра* через 3–5 мин после приготовления в кювете с толщиной слоя 5 см при зеленом светофильтре относительно раствора сравнения.

Для приготовления каждой суспензии в мерную колбу вместимостью 100,0 мл помещают 2 мл насыщенного раствора $BaCl_2$, разбавляют немного водой и прибавляют 3 мл раствора агара. Затем при перемешивании вводят в мерную колбу пипеткой определенный объем исходного раствора H_2SO_4 (5,00, 10,00, 15,00, 20,00, 25,00 мл). Добавляя дистиллированную воду, доводят объем до метки, содержимое колбы тщательно перемешивают.

Для приготовления раствора сравнения в такую же мерную колбу помещают 2 мл насыщенного раствора $BaCl_2$, разбавляют немного водой и прибавляют 3 мл раствора агара. Доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Проводят обработку результатов измерений методом наименьших квадратов, желательнее с использованием ПК. По полученным данным строят градуировочный график в координатах $A - C(\frac{1}{2} H_2SO_4)$, моль/л.

Самостоятельно подбирают аликвоту анализируемого раствора так, чтобы результат измерения кажущегося светопоглощения (A_x) находился примерно в середине градуировочного графика. Готовят суспензию и проводят измерение оптической плотности как описано выше. По полученным данным рассчитывают массу H_2SO_4 в пробе (г).

Вариант 2. Метод нефелометрического титрования. Отбирают аликвоту анализируемого раствора (20,00 мл) в стаканчик для титрования, разбавляют дистиллированной водой до ~ 40 мл. Устанавливают на *абсорбциометре-нефелометре* светофильтр № 3 (желто-зеленый), род работы – «нефелометр». Вставляют стаканчик в кюветный

блок прибора, опускают в него стержень магнитной мешалки и закрывают блок крышкой. Включают мешалку и титруют анализируемый раствор 0,02 н. раствором BaCl_2 , добавляя титрант порциями по 0,20–0,50 мл и записывая показания прибора (i , мкА) после добавления каждой порции титранта.

По результатам титрования строят кривую $i = f(V)$, по ней определяют объем титранта в к. т. т. Затем рассчитывают массу H_2SO_4 в пробе (г).

Вариант 3. Метод турбидиметрического титрования. Отбирают аликвоту анализируемого раствора (20,00 мл) в кювету для титрования, разбавляют дистиллированной водой до метки на кювете. Устанавливают на фотоэлектроколориметре с титровальным приспособлением желто-зеленый светофильтр. При постоянном перемешивании титруют анализируемый раствор 0,02 н. стандартным раствором BaCl_2 , приливая его порциями по 0,2–0,5 мл из бюретки и измеряя значение A после добавления каждой порции титранта. Показания снимают с красной шкалы левого барабана, при этом значение A на правом барабане должно быть равно нулю.

В начале титрования оптическая плотность увеличивается, затем остается почти постоянной или незначительно понижается.

По результатам титрования строят кривую $A = f(V)$, по ней определяют объем титранта в к. т. т. Затем рассчитывают массу H_2SO_4 в пробе (г).

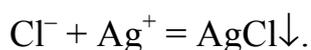
Лабораторная работа № 8.2

Определение хлоридов в электролите никелирования

Цель работы: определить массу хлорид-ионов в пробе (мг), используя методы прямой нефелометрии и нефелометрического титрования.

Сущность работы. Электролит никелирования имеет следующий состав: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 200 г/л, NaCl – 20 г/л, H_3BO_3 – 15–20 г/л. В ходе технологического процесса количественный состав электролита меняется, поэтому его необходимо корректировать на основании данных химического анализа.

Содержание хлорид-иона в электролите никелирования определяют нефелометрически. Определение основано на измерении интенсивности света, рассеянного взвесью хлорида серебра, который образуется в результате реакции



Стабилизатором суспензии служит раствор желатина.

Поскольку электролит никелирования имеет собственную зеленоватую окраску, то турбидиметрическое определение хлоридов в нем провести невозможно, так как помимо рассеяния света будет происходить поглощение света окрашенным раствором. Нефелометрическое определение в данном случае имеет большое преимущество перед турбидиметрическим за счет регистрации только рассеянного излучения в направлении, перпендикулярном падающему световому потоку.

Оборудование, посуда, реактивы: абсорбциометр-нефелометр ЛМФ-69; кювета ($l = 5$ см); стержень магнитной мешалки; бюретка; колбы мерные вместимостью 100,0 и 50,0 мл; пипетки; стакан для титрования; стандартный раствор KCl с титром $T(\text{Cl}^-) = 0,5$ мг/мл; 0,1 М HNO_3 ; 0,005 М стандартный раствор AgNO_3 ; 0,5%-ный раствор желатина.

Внимание! После окончания работы растворы с осадком солей серебра надо слить в емкость для отходов с целью последующей переработки.

Выполнение работы

1. *Прямое нефелометрическое определение.*

▪ Построение градуировочного графика. В мерную колбу (100,0 мл) пипеткой помещают 20,00 мл стандартного раствора KCl, доводят до метки водой и тщательно перемешивают (*раствор I*).

В мерные колбы (50,0 мл) вносят по 10 мл HNO_3 , добавляют по 2 мл раствора желатина и разбавляют водой примерно до 25 мл. Затем добавляют по 10 мл раствора AgNO_3 и вводят в каждую колбу последовательно при перемешивании точно отмеренные объемы раствора I – 10,00; 8,00; 6,00; 4,00 и 2,00 мл. Каждый из стандартных растворов рекомендуется готовить не раньше чем за 5 мин до начала измерений. Содержимое колб доводят водой до метки, тщательно перемешивают, оставляют стоять в темноте (*AgCl на свету разлагается*), затем переносят в кювету прибора ($l = 5$ см) и ровно через 5 мин после приготовления измеряют силу фототока (i , мкА) при зеленом светофильтре. Измерения начинают с раствора, имеющего наиболее высокую концентрацию хлорид-иона. Таким же образом проводят измерения для остальных приготовленных растворов.

Результаты измерений обрабатывают методом наименьших квадратов, желательнее с использованием ПК. Строят градуировочный график в координатах i , мкА – $T(\text{Cl}^-)$, мг/мл.

▪ Проведение анализа. В мерную колбу (100,0 мл) получают анализируемый раствор, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают (*раствор II*).

В мерную колбу (50,0 мл) вносят 10 мл HNO_3 , 2 мл раствора желатина, разбавляют водой примерно до 25 мл, добавляют 10 мл раствора AgNO_3 , 5,00 мл разбавленного анализируемого раствора (*раствор II*), доводят до метки водой и перемешивают. Ставят колбу с раствором в темное место. Ровно через 5 мин измеряют силу фототока при зеленом светофильтре. По градуировочному графику находят титр хлорид-иона в растворе, мг/мл. Рассчитывают массу хлорид-иона в пробе (мг) с учетом сделанных предварительных разбавлений.

2. *Нефелометрическое титрование.* В стакан для титрования помещают 10,00 мл анализируемого раствора II, 30 мл дистиллированной воды и опускают стержень магнитной мешалки. Устанавливают светофильтр № 3 (желто-зеленый), род работы – «нефелометр». Вставляют стаканчик в кюветный блок прибора и закрывают блок крышкой. Включают мешалку и титруют анализируемый раствор 0,005 М раствором AgNO_3 , добавляя титрант порциями по 0,20–0,50 мл и записывая показания прибора (i , мкА) после добавления каждой порции титранта.

По результатам титрования строят кривую $i = f(V)$, по ней определяют объем титранта в к. т. т. Используя полученные данные, рассчитывают массу хлорид-иона в пробе (мг) с учетом всех предварительных разбавлений.

Внимание! После окончания титрования раствор AgNO_3 из бюретки сливают обратно в склянку!

9. ЭМИССИОННАЯ ФОТОМЕТРИИ ПЛАМЕНИ

Лабораторная работа № 9.1

Раздельное определение натрия и калия в смеси

Цель работы: определить массу (г) или массовую концентрацию (мг/л) натрия и калия в модельном растворе или в реальном объекте анализа (водопроводная вода), используя следующие приемы нахождения неизвестной концентрации:

- *Вариант 1* – метод градуировочного графика;
- *Вариант 2* – метод ограничивающих растворов;
- *Вариант 3* – метод одного стандарта;
- *Вариант 4* – метод серии добавок

(конкретный объект анализа и прием нахождения неизвестной концентрации указывает преподаватель).

Сущность работы. Определение основано на измерении интенсивности света, излучаемого возбужденными атомами натрия и калия при введении анализируемого раствора в пламя горелки.

Одним из преимуществ метода фотометрии пламени является быстрое определение натрия и калия при совместном присутствии, поскольку резонансные линии в эмиссионных спектрах натрия и калия достаточно удалены друг от друга и легко разделяются при помощи светофильтров. При определении натрия используют наиболее чувствительные резонансные линии дублета 589,0 и 589,9 нм, при определении калия – 766,5 и 769,9 нм.

Необходимая для возбуждения атомов этих металлов температура 900–1000°C достигается при сжигании смесей воздуха с природным газом.

Внимание! Работа на пламенном фотометре сопряжена с повышенной опасностью. Поэтому прежде чем приступить к выполнению лабораторной работы, необходимо ознакомиться с описанием работы прибора, методикой работы и правилами техники безопасности при работе на пламенном фотометре.

В области разбавленных растворов интенсивность излучения I и измеряемая с помощью прибора величина i – сила фототока – линейно зависят от концентрации определяемого элемента C :

$$I = kC \text{ и } i = kC.$$

Для нахождения неизвестной концентрации можно использовать все *прямые приемы*: метод градуировочного графика, все варианты метода стандартов и метода добавок.

Оборудование, посуда, реактивы: фотометр пламенный; набор полиэтиленовых стаканчиков; мерные колбы вместимостью 100,0 мл; 2 градуированные пипетки вместимостью 5,0 мл и 10,0 мл; пипетка Мора вместимостью 50,0 мл; стандартный 0,01 М раствор NaCl; стандартный 0,01 М раствор KCl.

Выполнение работы

Вариант 1. Метод градуировочного графика

Сущность работы. Готовят серию стандартных растворов с известной концентрацией натрия и калия и проводят измерение силы фототока для каждого раствора со светофильтром для определения натрия, затем – со светофильтром для определения калия. Строят два градуировочных графика в координатах $i - C$. Измерив силу фототока для анализируемого раствора с каждым из светофильтров, по графикам определяют неизвестные концентрации натрия и калия в пробе.

Выполнение работы. Для построения градуировочных графиков и проверки линейности зависимости аналитического сигнала от концентрации готовят серию стандартных растворов. Для этого в мерные колбы вместимостью 100,0 мл вносят определенные объемы стандартных 0,01 М растворов NaCl и KCl в соответствии с табл. 9.1, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Рассчитывают концентрации приготовленных градуировочных растворов.

Таблица 9.1

Данные для построения градуировочных графиков

| Номер колбы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|
| $V(\text{NaCl})$, мл | 1,00 | 2,00 | 3,00 | 4,00 | 5,00 |
| $C(\text{NaCl})$, моль/л | | | | | |
| $i(\text{Na}^+)$, усл. ед. | | | | | |
| $V(\text{KCl})$, мл | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 |
| $C(\text{KCl})$, моль/л | | | | | |
| $i(\text{K}^+)$, усл. ед. | | | | | |

Получают анализируемый раствор в мерную колбу (100,0 мл), доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Приготовленными растворами заполняют пронумерованные стаканчики для измерений. В 2–3 стаканчика наливают дистиллированную воду.

Для построения градуировочных графиков и проведения анализа последовательно проводят две серии измерений с соответствующими

светофильтрами. Сначала устанавливают светофильтр, выделяющий характеристическую линию Na. Настраивают пламенный фотометр на работу в необходимом диапазоне концентраций в соответствии с инструкцией к прибору, используя дистиллированную воду и градуировочный раствор с максимальной концентрацией натрия. Затем фотометрируют все пять стандартных растворов в порядке увеличения концентраций и анализируемый раствор, промывая капилляр дистиллированной водой после введения каждого раствора.

Переключают светофильтр на характеристическую линию K и повторяют операции по настройке прибора на рабочий диапазон концентраций, используя дистиллированную воду и градуировочный раствор с максимальной концентрацией калия. Проводят фотометрирование стандартных растворов и анализируемого раствора со светофильтром для определения K.

Проводят обработку результатов измерений методом наименьших квадратов, желательно с использованием ПК. По результатам измерений строят градуировочные графики в координатах $i(\text{Na}^+)$, усл. ед., – $C(\text{NaCl})$, моль/л, и $i(\text{K}^+)$, усл. ед., – $C(\text{KCl})$, моль/л. По графикам определяют концентрации (моль/л) натрия и калия в анализируемом растворе и рассчитывают массу Na^+ и K^+ (г) в пробе.

Вариант 2. Метод ограничивающих растворов

Сущность работы. Для выполнения анализа методом ограничивающих растворов (методом двух стандартов) готовят серию стандартных растворов и измеряют величины силы фототока i этих растворов и пробы в одинаковых условиях. Затем выбирают два стандартных раствора – «ограничивающие растворы» – так, чтобы

$$C_1 < C_x < C_2 \text{ и } i_1 < i_x < i_2. \quad (9.1)$$

Расчет неизвестной концентрации проводят по формуле

$$C_x = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)(i_x - i_1)}{(i_2 - i_1)}. \quad (9.2)$$

Для получения точных результатов необходимо использовать рабочую область концентраций, в пределах которой выполняется линейная зависимость между величиной фототока и концентрацией элемента в растворе. Поэтому предварительно с помощью эталонов должна быть проверена эта зависимость и выбрана рабочая область концентраций.

Выполнение работы. Готовят пять эталонных растворов и фотометрируют их, как описано в варианте 1. Проводят обработку ре-

зультатов измерений методом наименьших квадратов, желательно с использованием ПК. Строят графики в координатах $i(\text{Na}^+)$, усл. ед., – $C(\text{NaCl})$, моль/л, и $i(\text{K}^+)$, усл. ед., – $C(\text{KCl})$, моль/л. Проверяют линейную зависимость между силой фототока и концентрациями натрия и калия.

Получают в мерную колбу вместимостью 100,0 мл анализируемый раствор, который разбавляют водой до метки. Фотометрируют испытуемый раствор в тех же условиях, что и эталонные растворы, и подбирают из эталонного ряда два ограничивающих раствора согласно условию (9.1). Трижды фотометрируют три раствора (два эталонных и испытуемый) и берут средний результат из трех полученных отсчетов. Незвестную концентрацию определяют по формуле (9.2).

Вариант 3. Метод одного стандарта

Сущность работы. Для проведения анализа готовят один стандартный раствор с концентрацией определяемого вещества $C_{\text{ст}}$, затем измеряют величины фототока этого раствора ($i_{\text{ст}}$) и пробы (i_x) в одинаковых условиях.

Поскольку $i_x = kC_x$ и $i_{\text{ст}} = kC_{\text{ст}}$, то

$$k = \frac{i_x}{C_x} = \frac{i_{\text{ст}}}{C_{\text{ст}}}.$$

Следовательно, неизвестную концентрацию можно рассчитать по формуле

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{i_x}{i_{\text{ст}}}. \quad (9.3)$$

Метод стандартов применим только в случае соблюдения линейной зависимости между величиной фототока и концентрацией определяемого элемента, которую необходимо предварительно проверить.

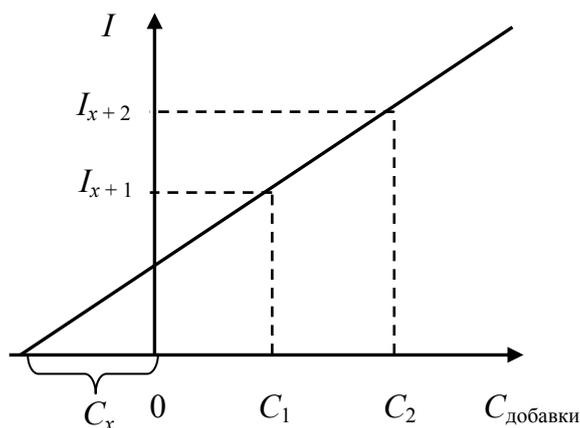
Выполнение работы. Готовят пять эталонных растворов и фотометрируют их, как описано в варианте 1. Проводят обработку результатов измерений методом наименьших квадратов, желательно с использованием ПК. Строят графики в координатах $i(\text{Na}^+)$, усл. ед., – $C(\text{NaCl})$, моль/л, и $i(\text{K}^+)$, усл. ед., – $C(\text{KCl})$, моль/л. Проверяют линейную зависимость между силой фототока и концентрациями натрия и калия.

Получают в мерную колбу вместимостью 100,0 мл анализируемый раствор, который разбавляют водой до метки. Фотометрируют испытуемый раствор в тех же условиях, что и эталонные растворы, и подбирают из эталонного ряда стандартный раствор. Трижды фотометрируют выбранный стандартный раствор и анализируемый рас-

твор и берут средний результат из трех полученных отсчетов. Незвестную концентрацию определяют по формуле (9.3).

Вариант 4. Метод серии добавок

Сущность работы. Для проведения анализа измеряют величины фототока пробы и нескольких растворов той же пробы с добавками стандартных растворов натрия и калия при двух светофильтрах. Строят два графика в координатах $i - C_{\text{добавки}}$ и по ним находят C_x как величину отрезка, отсекаемого прямой на оси абсцисс (см. рисунок).



Определение неизвестной концентрации методом серии добавок

Метод добавок можно применять только в том случае, когда зависимость сигнала от концентрации является линейной, что необходимо проверить предварительно путем фотометрирования серии стандартных растворов.

Чаще всего метод добавок используют при анализе проб сложного состава, так как прирост аналитического сигнала при добавке стандартного раствора связан только с определяемым компонентом, а сигналы от мешающих компонентов пробы остаются постоянными.

Водопроводная вода имеет сложный катионный и анионный состав, поэтому при проведении анализа с использованием методов градуировочного графика или стандартов возможны ошибки из-за влияния посторонних элементов на излучение определяемого за счет различного химического состава анализируемой пробы и эталонных растворов. Если же для определения натрия и калия в водопроводной воде воспользоваться методом добавок, то состав пробы не окажет влияния на результаты анализа.

Выполнение работы

1. Проверка линейности зависимости $i - C$. При определении концентрации натрия и калия в водопроводной воде методом добавок следует предварительно убедиться в линейности зависимости аналитического сигнала от концентрации. Стандартные растворы готовят в соответствии с данными табл. 9.2.

Таблица 9.2

Данные для проверки линейности зависимости $i - C$

| Номер колбы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|------|
| $V(\text{NaCl})$, мл | 1,0 | 2,5 | 5,0 | 7,5 | 10,0 |
| $C(\text{NaCl})$, моль/л | | | | | |
| $i(\text{Na}^+)$, усл. ед. | | | | | |
| $V(\text{KCl})$, мл | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 |
| $C(\text{KCl})$, моль/л | | | | | |
| $i(\text{K}^+)$, усл. ед. | | | | | |

2. Проведение анализа водопроводной воды на содержание натрия и калия. Готовят анализируемый раствор и растворы с добавками стандартных растворов натрия и калия. Для этого в 3 мерных колбы вместимостью 100,0 мл с помощью пипетки Мора вносят по 50,0 мл водопроводной воды. В две из этих колб добавляют стандартные растворы натрия и калия в соответствии с данными табл. 9.3.

Таблица 9.3

Состав растворов и данные фотометрирования для определения натрия и калия в водопроводной воде

| Номер колбы | 6 | 7 | 8 |
|--|------|------|------|
| $V(\text{H}_2\text{O})$, мл | 50,0 | 50,0 | 50,0 |
| $V(\text{NaCl})$, мл | – | 2,5 | 5,0 |
| $C_{\text{доб}}(\text{NaCl})$, моль/л | – | | |
| $i(\text{Na}^+)$, усл. ед. | | | |
| $V(\text{KCl})$, мл | – | 1,0 | 2,0 |
| $C_{\text{доб}}(\text{KCl})$, моль/л | – | | |
| $i(\text{K}^+)$, усл. ед. | | | |

Доводят объемы до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Приготовленными растворами заполняют пронумерованные стаканчики для измерений.

Устанавливают светофильтр для определения Na и настраивают прибор на рабочий диапазон концентраций. Для проверки линейности

зависимости аналитического сигнала от концентрации проводят измерения для стандартных растворов № 1–5, как описано в варианте 1.

Промывают капилляр дистиллированной водой и проводят измерения для растворов № 6–7.

Устанавливают светофильтр для определения калия, повторяют операции по настройке прибора на рабочий диапазон концентраций и все измерения аналитических сигналов стандартных и анализируемых растворов, как описано выше.

По результатам измерений строят два графика в координатах $i - C_{\text{добавки}}$ и определяют по ним концентрации натрия и калия в водопроводной воде (моль/л). Рассчитывают массовую концентрацию (мг/л) натрия и калия в водопроводной воде с учетом двукратного разбавления водопроводной воды при приготовлении анализируемого раствора.

Лабораторная работа № 9.2

Определение натрия и калия в почвенных вытяжках

Цель работы: определить содержание (ммоль-экв/100 г почвы) и массовую долю (%) натрия и калия в почве методом эмиссионной фотометрии пламени.

Сущность работы. Натрий и калий присутствуют в почвах в виде легкорастворимых солей, поэтому при приготовлении водной почвенной вытяжки они переходят в раствор. Содержание этих ионов в вытяжке удобно проводить, используя чувствительный и селективный метод эмиссионной фотометрии пламени (см. лабораторную работу № 9.1). Результаты определения натрия и калия в почве используются в качестве важнейших показателей при оценке засоления почв.

Оборудование, посуда, реактивы: фотометр пламенный; весы технические; сито; бюкс для взвешивания; мерная колба вместимостью 250,0 мл; мерные колбы вместимостью 50,0 или 100,0 мл; коническая колба с пробкой вместимостью 500 мл; воронка для фильтрования; мерный цилиндр (250 мл); пипетки с делениями вместимостью 5 мл; бумажные фильтры; стандартный раствор NaCl, 0,01 моль/л; стандартный раствор KCl, 0,01 моль/л; образцы почвы.

Выполнение работы

1. *Пробоподготовка.* Анализируемую почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 1–2 мм, на технических весах в бюксе взвешивают навеску массой ~ 50 г и помещают ее в сухую коническую колбу вместимостью 500 мл. В колбу с навеской почвы прили-

вают 250 мл дистиллированной воды, колбу закрывают пробкой и взбалтывают 3 мин до получения суспензии.

Берут сухую воронку диаметром 15–20 см и помещают ее в мерную колбу вместимостью 250,0 мл. В воронку вкладывают двойной складчатый фильтр, который должен соответствовать размеру воронки, т. е. лежать на 0,5–1 см ниже ее края.

Затем суспензию порциями выливают на фильтр, стараясь перенести возможно большее количество почвы. Многократно промывают почву на фильтре дистиллированной водой. После окончания фильтрования полученный фильтрат (водную вытяжку из почвы) доводят до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

2. *Приготовление стандартных растворов и проверка линейности зависимости $i = f(C)$.* Проводится как описано в лабораторной работе № 9.1, вариант 1.

3. *Проведение анализа.* Содержание калия в водных вытяжках почв, как правило, невелико, поэтому для определения калия фотометрируют неразбавленную водную вытяжку.

При определении натрия водные вытяжки в большинстве случаев необходимо разбавлять, в среднем в 2–5 раз. После этого фотометрируют разбавленную водную вытяжку.

Анализ можно проводить, используя метод градуировочного графика (см. лабораторную работу № 9.1, вариант 1) или метод серии добавок (см. лабораторную работу № 9.1, вариант 4).

По полученным данным рассчитывают содержание (ммоль-экв/100 г почвы) и массовую долю (%) натрия и калия в почве.

10. РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Лабораторная работа № 10.1

Определение водорастворимых органических веществ

Цель работы: определить массовую долю (%) мочевины или сахарозы в водном растворе, применяя рефрактометрический метод.

Сущность работы. Для анализа гомогенной двухкомпонентной смеси используется линейная зависимость показателя преломления раствора от концентрации вещества в нем:

$$n_p = n_0 + F\omega, \quad (10.1)$$

где n_p – показатель преломления раствора; n_0 – показатель преломления растворителя; F – аналитический рефрактометрический фактор; ω – массовая доля вещества в растворе, %.

Уравнение данной зависимости устанавливается экспериментально путем определения показателя преломления ряда эталонных растворов. Для нахождения значения аналитического рефрактометрического фактора F готовят серию стандартных растворов и измеряют их показатели преломления. По формуле

$$F = \frac{n_p - n_0}{\omega} \quad (10.2)$$

рассчитывают значения F и усредняют их.

Измерив затем показатель преломления анализируемого раствора n_x , вычисляют концентрацию вещества в нем:

$$\omega = \frac{n_x - n_0}{F}. \quad (10.3)$$

Оборудование, посуда, реактивы: рефрактометр; технические весы; компьютер; документ *Microsoft Excel* «Практикум по ФХМА», лист «Q-тест»; стаканы вместимостью 50 мл; мерный цилиндр вместимостью 5 или 10 мл; капельная пипетка; стеклянные палочки для перемешивания растворов; флакон для анализируемого раствора; фильтровальная бумага; кристаллические водорастворимые органические вещества (сахароза, мочевина или др.).

Выполнение работы.

1. *Измерение показателя преломления растворителя (дистиллированной воды).* Равномерно наносят на нижнюю призму рефрактометра несколько капель дистиллированной воды и аккуратно распределяют по поверхности призмы. Опускают верхнюю призму.

При наблюдении в окуляре должны быть видны: внизу поля зрения – шкала для измерения показателя преломления, выше шкалы – полукруглое поле с перекрестием в центре и с границей света и тени (см. рисунок). Если эта граница не видна в поле зрения, необходимо ее найти, повернув нижний маховик на правой стенке рефрактометра. Затем, вращая верхний маховик, надо добиться исчезновения окраски границы светотени, при этом граница будет наиболее четко видна.

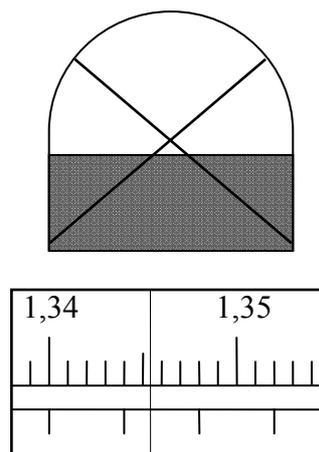


Схема поля зрения в рефрактометре

Для измерения показателя преломления перемещают границу светотени до совпадения с перекрестием с помощью нижнего маховика.

По верхней шкале снимают отсчет показателя преломления n_0 по положению вертикального штриха. Поднимают верхнюю призму рефрактометра и аккуратно осушают обе призмы фильтровальной бумагой.

2. *Приготовление стандартных растворов и измерение их показателей преломления.* По указанию преподавателя выбирают водорастворимое органическое вещество для работы.

Для расчета аналитического рефрактометрического фактора F последовательно готовят 10 стандартных растворов с массовой долей растворенного вещества от 2 до 20%.

Рассчитывают *ориентировочные* навески вещества для приготовления 10 г (или 5 г) каждого раствора и заносят данные в таблицу:

| Номер р-ра | $\omega_{\text{теор}}, \%$ | $m_{\text{расч}}, \text{Г}$ | $m_{\text{взвеш}}, \text{Г}$ | $m_{\text{р-ра}}, \text{Г}$ | $\omega, \%$ | n_p | $n_p - n_0$ | F |
|------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------|-------|-------------|-----|
| 1 | 2 | | | | | | | |
| 2 | 4 | | | | | | | |
| 3 | 6 | | | | | | | |
| 4 | 8 | | | | | | | |
| 5 | 10 | | | | | | | |
| 6 | 12 | | | | | | | |
| 7 | 14 | | | | | | | |
| 8 | 16 | | | | | | | |
| 9 | 18 | | | | | | | |
| 10 | 20 | | | | | | | |

На чашу весов ставят чистый стакан и обнуляют показания. Вносят в стакан навеску вещества, близкую к рассчитанной для пригото-

ления раствора наименьшей концентрации, и записывают массу навески в таблицу. Добавляют в стакан дистиллированную воду до массы раствора ~ 10 г (или ~ 5 г) и записывают массу раствора в таблицу. Рассчитывают ω (%). Тщательно размешивают раствор стеклянной палочкой до полного растворения вещества. Измеряют показатель преломления раствора n_p аналогично измерению n_0 .

Таким же образом готовят остальные стандартные растворы, рассчитывают значения ω (%) и измеряют показатели преломления этих растворов.

3. *Расчет значений аналитического рефрактометрического фактора F .* По формуле (10.2) рассчитывают значения F для каждого стандартного раствора и заносят в таблицу. Прежде чем проводить усреднение величины F , оценивают полученные значения для исключения грубых промахов. С этой целью следует провести *Q-тест* самостоятельно или в компьютерном исполнении (см. п. 4). После исключения грубых промахов усредняют оставшиеся близкие значения F .

4. *Проведение Q-теста.* Располагают все 10 рассчитанных значений F по порядку от наименьшего до наибольшего. Для первого и последнего рассчитывают:

$$Q_1 = \frac{F_2 - F_1}{F_{10} - F_1};$$

$$Q_{10} = \frac{F_{10} - F_9}{F_{10} - F_1}.$$

Рассчитанные значения Q_1 и Q_{10} сравнивают с табличными (табл. 10.1) при заданном числе значений $n = 10$ и доверительной вероятности $P = 0,90 = 90\%$.

Таблица 10.1

Численные значения Q-критерия при $P = 0,90$

| n | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $Q_{\text{табл}}$ | 0,94 | 0,76 | 0,64 | 0,56 | 0,51 | 0,47 | 0,44 | 0,41 |

Если рассчитанные значения Q_1 и/или Q_{10} оказываются больше табличного значения $Q_{\text{табл}}$:

$$Q_1 > Q_{\text{табл}} \text{ или } Q_{10} > Q_{\text{табл}},$$

то результаты F_1 и/или F_{10} считаются грубыми промахами и исключаются из ряда полученных данных.

Проводят аналогичные расчеты с оставшимися значениями F до тех пор, пока не будут исключены все грубые промахи. В результате окончательный ряд параллельно полученных значений F окажется однородным и не будет отягощен грубыми промахами. Только после этого находят среднее арифметическое $F_{\text{ср}}$ оставшихся значений.

Q -тест можно провести с помощью ПК, используя документ *Microsoft Excel* «Практикум по ФХМА», лист « Q -тест».

5. *Проведение анализа.* Получают анализируемый раствор и измеряют его показатель преломления n_x . По формуле (10.3) рассчитывают массовую долю вещества в анализируемом растворе (%), используя среднее значение аналитического рефрактометрического фактора.

Лабораторная работа № 10.2 **Рефрактометрический анализ бинарных смесей**

Цель работы: определить массовые доли (%) органических веществ (декан, октан, циклогексан) в бинарной смеси (декан + циклогексан или декан + октан) с использованием рефрактометрического метода анализа.

Сущность работы. Рефрактометрический анализ бинарной смеси органических веществ основан на экспериментальном определении показателей преломления (n) и плотностей (ρ) анализируемой смеси и отдельных ее компонентов и последующем расчете неизвестных концентраций с использованием формулы Лоренц – Лоренца:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}, \quad (10.4)$$

и правила аддитивности удельных рефракций:

$$r_{\text{смеси}} = r_1\omega_1 + r_2\omega_2, \quad (10.5)$$

где r – удельная рефракция, г/см³; ω – массовая доля компонента в смеси, % или доли ед.

Точность анализа зависит от разности показателей преломления компонентов смеси Δn . Чем больше величина Δn , тем выше точность определения концентраций.

Так как бинарная смесь состоит из двух компонентов, то

$$\omega_1 + \omega_2 = 1 \text{ и } \omega_2 = 1 - \omega_1, \quad (10.6)$$

тогда

$$r_{\text{смеси}} = r_1\omega_1 + r_2(1 - \omega_1). \quad (10.7)$$

Оборудование, посуда, реактивы: рефрактометр; термометр; аналитические весы; сушильный шкаф; пикнометр; капиллярные пипетки; специальные воронки; фильтровальная бумага; декан, октан (циклогексан).

Выполнение работы

1. *Калибрование пикнометра.* Сухой пикнометр с притертой пробкой, высушенный в сушильном шкафу и охлажденный до комнатной температуры, взвешивают на аналитических весах (m_0). Затем его заполняют до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и снова взвешивают ($m_в$). По табл. 10.2 находят плотность воды ρ_0 при температуре опыта и рассчитывают точный объем пикнометра:

$$V = \frac{m_в - m_0}{\rho_0}. \quad (10.8)$$

Таблица 10.2

Плотность воды при различных температурах

| $t, ^\circ\text{C}$ | $\rho_0, \text{г/см}^3$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $\rho_0, \text{г/см}^3$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $\rho_0, \text{г/см}^3$ |
|---------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|
| 15 | 0,9991 | 19 | 0,9984 | 23 | 0,9976 |
| 16 | 0,9990 | 20 | 0,9982 | 24 | 0,9973 |
| 17 | 0,9988 | 21 | 0,9980 | 25 | 0,9971 |
| 18 | 0,9986 | 22 | 0,9978 | 26 | 0,9968 |

2. *Пикнометрическое определение плотности растворов.* Тот же пикнометр снова высушивают, охлаждают до комнатной температуры и заполняют до метки одним из органических веществ, закрывают пробкой и взвешивают (m_1). Так как предложенные для анализа органические вещества летучи, то при проведении операции взвешивания необходимо обязательно закрывать пикнометр. После взвешивания вещество из пикнометра сливают обратно в склянку. Аналогичные операции проводятся с другим органическим веществом (m_2).

Поскольку анализируемые вещества не смешиваются с водой, то очень важно наливать жидкости в абсолютно сухие пикнометры. Следует также помнить, что внесение в чистое вещество даже минимального количества другого вещества приведет к изменению его показателя преломления и, следовательно, ошибкам анализа.

По полученным массам заполненного пикнометра m_1 и m_2 рассчитывают плотности соответствующих органических веществ:

$$\rho_1 = \frac{m_1 - m_0}{V} \quad \text{и} \quad \rho_2 = \frac{m_2 - m_0}{V}.$$

В высушенный пикнометр с притертой пробкой получают анализируемую смесь, взвешивают ее (m_3) и аналогичным образом рассчитывают ее плотность:

$$\rho_3 = \frac{m_3 - m_0}{V}.$$

3. *Измерение показателей преломления.* Измеряют на рефрактометре показатели преломления чистых органических веществ (n_1 и n_2) и анализируемой смеси (n_3). Необходимо равномерно нанести каждое из веществ на обе призмы прибора для получения четкой границы между темным и светлым полем в окуляре рефрактометра при измерениях. После измерения показателя преломления анализируемую смесь из пикнометра сливают в склянку «Для анализируемой смеси».

4. *Расчет удельных рефракций.* По формуле (10.4) рассчитывают удельные рефракции чистых органических веществ (r_1 и r_2) и анализируемой смеси ($r_{\text{смеси}}$).

5. *Расчет результатов анализа.* По правилу аддитивности (10.7) находят массовую долю одного из компонентов ω_1 и затем с учетом условия (10.6) – массовую долю другого компонента ω_2 .

11. ИОННЫЙ ОБМЕН

Лабораторная работа № 11

Определение полной динамической обменной емкости катионита

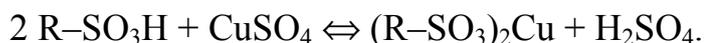
Цель работы: определить одну из основных физико-химических характеристик ионита – полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ).

Сущность работы. Максимальное количество ионов, которое может поглотить ионообменник, определяет его полную обменную емкость. Она соответствует концентрации ионогенных групп. Емкость выражается числом миллимоль эквивалентов обмениваемого иона, приходящимся на 1 г сухого (ммоль-экв/г) или 1 мл набухшего ионита (ммоль-экв/мл) при значениях рН, соответствующих его полной ионизации. Определение емкости ионитов проводят в статических или динамических условиях (в ионообменной колонке).

Емкость ионитов в динамических условиях определяют по выходным кривым, построенным в координатах «Концентрация обмениваемого иона на выходе из колонки – объем элюата». По ним находят полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ) и динамическую обменную емкость до проскока (ДОЕ), которая показывает количество поглощенных ионов до момента появления их в элюате (проскока).

В лабораторной работе необходимо определить ПДОЕ сильнокислотного катионита КУ-2 по меди (II). Для этого раствор CuSO_4 непрерывно пропускают через колонку, заполненную катионитом КУ-2 в H^+ -форме, и собирают отдельные порции вытекающего раствора (элюата) в мерные колбы для последующего определения концентрации Cu^{2+} в каждой из них.

При пропускании раствора CuSO_4 через слой ионита протекает реакция ионного обмена:



В первых порциях элюата ионы Cu^{2+} должны отсутствовать, так как слой ионита будет постепенно насыщаться этими ионами по мере пропускания раствора. Затем наступит *проскок* ионов Cu^{2+} в элюат, после которого концентрация Cu^{2+} на выходе из колонки будет увеличиваться, пока не сравняется с концентрацией Cu^{2+} на входе в колонку, что свидетельствует о *полном насыщении* слоя ионита.

Анализ элюата на содержание ионов Cu^{2+} проводится фотометрически. Определение основано на образовании аммиаката меди (II), обладающего интенсивной синей окраской:



Максимум поглощения этого соединения соответствует $\lambda = 620$ нм. Для нахождения неизвестной концентрации используется метод градуировочного графика.

Оборудование, посуда, реактивы: колонка с сульфокатионитом КУ-2 в водородной форме; фотоэлектроколориметр; кюветы ($l = 3$ см); склянка Мариотта для равномерной подачи раствора в колонку; стаканы; мерные колбы вместимостью 25,0 мл (3 шт.) и 50,0 мл (6 шт.); градуированные пипетки; цилиндр мерный вместимостью 25 мл, 0,1 н. стандартный раствор CuSO_4 ; 3 н. раствор HCl ; реактивы для обнаружения Cu^{2+} ; 5%-ный водный раствор NH_3 ; универсальная индикаторная бумага.

Выполнение работы

1. *Подготовка ионита к работе.* В работе используется заранее подготовленная колонка с катионитом, навеску которого необходимо уточнить у преподавателя.

Прежде всего необходимо перевести катионит в водородную форму. Для этого через колонку пропускают 80–100 мл 3 н. раствора HCl , проверяя фильтрат на содержание Cu (II). В качестве аналитических реагентов для обнаружения меди (II) можно использовать раствор NaOH или KOH (образуется голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$), водный раствор NH_3 (образуется аммиачный комплекс меди (II) интенсивно синего цвета) и др.

При отсутствии катионов Cu (II) в фильтрате катионит в колонке промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. В таком виде ионит считается подготовленным к работе.

Во время подготовки ионита к работе рекомендуется выполнять построение градуировочного графика.

2. *Проведение ионного обмена в динамических условиях.* В склянку Мариотта, присоединенную к верхней части колонки, заливают раствор CuSO_4 . Затем начинают пропускать его через слой катионита, поддерживая постоянной (~ 1 мл/мин) скорость фильтрации и регулируя ее на выходе винтовым зажимом. При выполнении работы необходимо следить за тем, чтобы уровень раствора в колонке поддерживался постоянным. Фильтрат собирают отдельными порциями в мерные колбы вместимостью 25,0 мл и в каждой из них определяют концентрацию Cu (II) (см. ниже).

Пропускание раствора CuSO_4 через катионит прекращают тогда, когда содержание насыщающего иона Cu (II) в последних двух пробах остается постоянным.

3. Проведение анализа.

▪ Построение градуировочного графика. Аликвоты стандартного 0,1 н. раствора CuSO_4 (1,00; 2,50; 4,00; 5,00; 6,00 мл) помещают в мерные колбы вместимостью 50,0 мл, добавляют в каждую колбу по 25 мл 5%-ного раствора аммиака и дистиллированную воду до метки. В мерной колбе той же вместимости готовят раствор сравнения, содержащий 25 мл раствора аммиака.

Измеряют светопоглощение (A) одного из приготовленных растворов в кювете с толщиной слоя 3 см со всеми светофильтрами и по зависимости $A = f(\lambda)$ выбирают светофильтр.

Затем измеряют светопоглощение всех эталонных растворов при выбранном светофильтре. Проводят обработку результатов измерений методом наименьших квадратов, желательнее с использованием ПК, и строят градуировочный график в координатах $A - C$, моль-экв/л.

▪ Анализ фильтрата. Каждую собранную порцию элюата (25,0 мл) количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50,0 мл и разбавляют до метки 5%-ным раствором аммиака. Измеряют светопоглощение по отношению к раствору сравнения и находят по градуировочному графику концентрацию Cu (II) в растворе.

Если измеренное значение $A \geq 0,6$, то аликвоту этого раствора (10,0 мл) помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, прибавляют 20 мл 5%-ного раствора NH_4OH и разбавляют дистиллированной водой до метки. Полученный раствор фотометрируют. При расчете концентрации меди (II) в каждой порции элюата необходимо учитывать проведенное разбавление.

4. Обработка полученных данных.

Расчет ПДОЕ:

▪ по измеренному значению светопоглощения (A) каждого из растворов определяют концентрацию ионов Cu (II), используя градуировочный график;

▪ по закону эквивалентов рассчитывают концентрацию ионов Cu (II) во всех порциях элюата (25 мл), учитывая все предварительно сделанные разбавления;

▪ находят химическое количество ионов Cu (II) (ммоль-экв) в общем объеме *пропущенного* раствора по формуле

$$n_0\left(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}\right) = C\left(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}\right) \cdot V(\text{Cu}^{2+}) = 0,1 \cdot 25 \cdot p = 2,5p,$$

где $V(\text{Cu}^{2+})$ – объем пропущенного раствора, мл; $V(\text{Cu}^{2+}) = 25 \cdot p$; 25 мл – объем одной порции элюата; p – количество порций.

▪ рассчитывают химическое количество ионов Cu (II) (ммоль экв) во всех порциях элюата по формуле

$$n\left(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}\right) = \sum_{i=1}^p \left[C_i\left(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}\right) \cdot V(\text{Cu}^{2+}) \right] = 25 \cdot \sum_{i=1}^p C_i\left(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}\right),$$

где $C_i(1/2 \text{Cu}^{2+})$ – концентрация меди в i -й порции элюата.

▪ по разности находят количество ммоль экв Cu (II), поглощенных ионитом:

$$n_{\text{погл}}\left(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}\right) = n_0\left(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}\right) - n\left(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}\right).$$

▪ значение динамической обменной емкости ионита (ПДОЕ) рассчитывают по формуле

$$\text{ПДОЕ} = \frac{n_{\text{погл}}\left(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}\right)}{m(\text{ионита})}, \text{ ммоль-экв/г.}$$

В некоторых случаях по указанию преподавателя рассчитывают и ДОЕ.

Построение выходной кривой. По полученным данным строят выходную кривую, откладывая по оси абсцисс объем элюата (мл) от начала опыта, а по оси ординат – концентрацию меди (II) в каждой порции элюата (ммоль-экв/л).

12. ЭКСТРАКЦИЯ

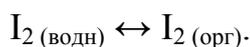
Лабораторная работа № 12

Определение количественных характеристик процесса экстракции – константы распределения и степени извлечения

Цель работы: определить константу распределения и степень экстракции иода из водной фазы в органическую фазу.

Сущность работы. Экстракция – процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами, чаще всего между органическим растворителем и водой. Экстракцию можно использовать для извлечения веществ, разделения или концентрирования.

При экстракции вещества частично или практически полностью переходят из одной фазы в другую. Экстрагироваться могут как молекулы веществ, так и ионы (по ионообменному механизму). Если к водному раствору неэлектролита I_2 прилить не смешивающийся с водой органический растворитель (например гептан) и встряхивать полученную систему, то I_2 распределяется между органической и водной фазами:



Встряхивание необходимо для увеличения поверхности контакта фаз с целью быстрого достижения равновесия. Данное равновесие распределения вещества между фазами описывается константой распределения P :

$$P = \frac{C(I_2)_{\text{орг}}}{C(I_2)_{\text{водн}}}, \quad (12.1)$$

где $C(I_2)_{\text{орг}}$ и $C(I_2)_{\text{водн}}$ – равновесные концентрации иода в органической и водной фазах соответственно.

Если объемы фаз не равны, то константу распределения выражают как отношение количества моль вещества в фазах:

$$P^* = \frac{C(I_2)_{\text{орг}} V_{\text{орг}}}{C(I_2)_{\text{водн}} V_{\text{водн}}} = P \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}}, \quad (12.2)$$

где $V_{\text{орг}}$ и $V_{\text{водн}}$ – объемы органической и водной фаз соответственно.

Константа распределения зависит от природы распределяемого вещества, природы фаз и температуры и не зависит от равновесных концентраций вещества и объемов фаз.

Отношение количества экстрагированного вещества n к его общему (суммарному) количеству N (т. е. к исходному) представляет собой степень экстракции R (или степень извлечения):

$$R = \frac{n(I_2)_{\text{орг}}}{N(I_2)_{\text{сумм}}} = \frac{C(I_2)_{\text{орг}} V_{\text{орг}}}{C(I_2)_{\text{орг}} V_{\text{орг}} + C(I_2)_{\text{водн}} V_{\text{водн}}}. \quad (12.3)$$

Степень экстракции неэлектролита зависит от константы распределения и отношения объемов водной и органической фаз. При прочих равных условиях степень экстракции тем выше, чем больше константа распределения.

Если распределяемое вещество обладает интенсивной собственной окраской хотя бы в одной из фаз, то для определения его концентрации можно применить фотометрический метод.

Оборудование, посуда, реактивы: спектрофотометр или фотоколориметр КФК-3; кюветы стеклянные длиной 3 мм; пробирка с пришлифованной пробкой, пипетки градуированные для отмеривания объемов 5,0 или 10,0 мл, стеклянная воронка, фильтр бумажный, пробирки конические; стандартный $1 \cdot 10^{-3}$ М водный раствор I_2 , гептан (или другой растворитель).

Выполнение работы

1. *Получение спектра поглощения и выбор рабочей длины волны.* Включают спектрофотометр или фотоколориметр согласно инструкции к прибору. Одну кювету заполняют стандартным $1 \cdot 10^{-3}$ М водным раствором I_2 , другую – дистиллированной водой (раствор сравнения). Помещают их в ячейки кюветного отделения спектрофотометра. Проводят измерения оптической плотности раствора I_2 в диапазоне длин волн 360–450 нм с интервалом 5 нм.

По полученным данным строят график в координатах $A - \lambda$, нм. Выбирают длину волны, при которой наблюдается максимальное светопоглощение, и рассчитывают значение молярного коэффициента поглощения (ϵ) иода при данной длине волны.

2. *Проведение экстракции.* В чистую пробирку с пришлифованной пробкой вносят 10,0 мл стандартного $1 \cdot 10^{-3}$ М водного раствора I_2 и 2,0 мл гептана или другого растворителя по указанию преподавателя. Плотнo закрывают пробирку пробкой и встряхивают экстракционную систему в течение 5 мин. При этом встряхивание не должно быть чрезмерно интенсивным во избежание образования эмульсии или пены. Оставляют пробирку в штативе до практически полного расслоения фаз.

Для отбора нижней водной фазы зажимают верхнее отверстие пипетки вместимостью 10,0 мл, быстро опускают ее на дно пробирки и открывают верхнее отверстие. Отбирают $\sim \frac{3}{4}$ объема водной фазы и профильтровывают через бумажный фильтр в коническую пробирку. Органическую фазу переливают в емкость для отходов.

3. *Определение равновесной концентрации иода в водной фазе после проведения экстракции.* Заполняют кювету водной фазой и измеряют оптическую плотность относительно того же раствора сравнения. Рассчитывают равновесную концентрацию иода в водной фазе по закону Бугера – Ламберта – Бера, используя измеренное значение A , известное значение l и рассчитанное значение ϵ .

4. *Расчет количественных характеристик процесса экстракции.* Рассчитывают константу распределения P^* и степень извлечения R иода по приведенным выше формулам. Для расчета равновесной концентрации иода в органической фазе используют формулу

$$\begin{aligned} C(I_2)_{\text{орг}} &= \frac{n(I_2)_{\text{орг}}}{V_{\text{орг}}} = \frac{n(I_2)_{\text{исходн}} - n(I_2)_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}} = \\ &= \frac{(C^0(I_2)_{\text{водн}} - C(I_2)_{\text{водн}}) \cdot V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}}, \end{aligned}$$

где $C^0(I_2)_{\text{водн}}$ – исходная концентрация иода в водной фазе.

На основании полученных данных делают вывод об эффективности экстракционного извлечения иода данным растворителем и о возможности применения данной экстракционной системы для концентрирования иода.

ПРОГРАММА КУРСА «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»

Общие вопросы

Различия между химическими, физическими и физико-химическими методами анализа. Особенности и преимущества инструментальных методов анализа. Классификация инструментальных методов анализа. Значение инструментальных методов анализа в современной науке и химической технологии.

Аналитический сигнал, его получение и измерение. Составляющие аналитического сигнала (значимые, мешающие и шумовые сигналы). Аналитический сигнал фона, холостая проба. Зависимость между аналитическим сигналом и концентрацией определяемого компонента (уравнение связи). Приемы определения неизвестной концентрации компонента в инструментальных методах анализа: методы градуировочного графика, стандартов, добавок и инструментальное титрование. Сущность и условия применимости каждого приема.

Метрологические характеристики инструментальных методов анализа.

Электрохимические методы анализа

Классификация электрохимических методов анализа.

Кондуктометрические методы анализа. Сущность и классификация кондуктометрических методов анализа: прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование. Аналитические возможности и метрологические характеристики методов.

Удельная электрическая проводимость как аналитический сигнал, факторы, влияющие на величину сигнала. Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации, причины отклонения от линейной зависимости в области больших концентраций. Эквивалентная электрическая проводимость, факторы, влияющие на ее величину. Подвижность ионов, уравнение Кольрауша.

Измерение аналитического сигнала. Кондуктометрическая ячейка и измерительные приборы. Современные кондуктометры и кондуктометрические датчики.

Прямая кондуктометрия: сущность метода, приемы нахождения неизвестной концентрации, применение для целей анализа.

Кондуктометрическое титрование: сущность метода, кривые титрования индивидуальных веществ и смесей для реакций кислотно-основного взаимодействия, осаждения, комплексообразования.

Факторы, влияющие на четкость излома кривых титрования в каждом случае.

Потенциометрические методы анализа. Сущность и классификация потенциометрических методов анализа: прямая потенциометрия (ионометрия) и потенциометрическое титрование. Аналитические возможности и метрологические характеристики методов.

Измерение аналитического сигнала. Индикаторные электроды и электроды сравнения, требования к ним. Измерительные приборы.

Классификация электродов в зависимости от принципа работы: электронообменные (металлические) и ионообменные (мембранные, ионоселективные) электроды, уравнения Нернста для них.

Ионометрия. Ионоселективные электроды, зависимость их потенциала от активности определяемых ионов в отсутствие и в присутствии мешающих ионов, уравнение Никольского. Основные характеристики ионоселективных электродов, потенциометрический коэффициент селективности. Методы определения концентрации ионов с использованием ионоселективных электродов.

Потенциометрическое титрование: сущность метода, кривые титрования индивидуальных веществ и смесей. Графические способы определения конечной точки титрования. Выбор системы электродов для проведения потенциометрического титрования с использованием кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций, реакций осаждения и комплексообразования. Неводное потенциометрическое титрование.

Вольтамперометрические методы анализа. Сущность и классификация вольтамперометрических методов анализа. Аналитические возможности и метрологические характеристики методов.

Электролитическая ячейка и измерительные приборы. Поляризация электродов, требования к электродам. Жидкие и твердые рабочие электроды, понятие о современных видах рабочих электродов (вращающиеся дисковые, модифицированные, ртутно-графитовые электроды *in situ* и др.). Современные приборы для вольтамперометрического анализа – полярографы, вольтамперометрические анализаторы.

Вольтамперная зависимость (полярограмма, полярографическая волна). Остаточный, диффузионный и предельный диффузионный токи. Зависимость предельного диффузионного тока от концентрации. Уравнение Ильковича. Основные характеристики волны – потенциал полуволны и высота волны, их использование для целей качественного и количественного анализа. Уравнение Гейровского, его применение.

ние в анализе. Условия получения волны. Миграционный и конвекционный токи, их подавление.

Приемы нахождения неизвестной концентрации в вольтамперометрии. Амперометрическое титрование.

Инверсионная вольтамперометрия. Сущность и особенности метода, его аналитические возможности и метрологические характеристики. Основные этапы инверсионно-вольтамперометрического определения. Вольтамперная зависимость, ее основные характеристики – потенциал пика и высота (глубина) пика, их использование для целей качественного и количественного анализа.

Спектроскопические и другие оптические методы анализа

Классификация спектроскопических и других оптических методов анализа в зависимости от спектрального диапазона, в котором измеряют величину аналитического сигнала, и от явлений, которые происходят при взаимодействии света с веществом.

Атомная спектроскопия. Теоретические основы метода. Законы испускания и поглощения электромагнитного излучения атомами. Способы атомизации пробы и возбуждения атомов.

Эмиссионная фотометрия пламени. Сущность метода, его аналитические возможности и метрологические характеристики. Эмиссионные спектры, их происхождение, получение и регистрация. Основные характеристики линий эмиссионного спектра, их использование для качественного и количественного анализа. Резонансные спектральные линии, их значение в анализе. Процессы, протекающие в пламени при распылении в нем исследуемого раствора. Возбуждение частиц в пламени, распределение Больцмана. Зависимость интенсивности излучения от концентрации элемента в растворе, причины отклонения от линейности. Влияние различных факторов на результаты пламенно-фотометрических определений. Мешающее влияние катионов и анионов. Приемы определения неизвестной концентрации. Основные узлы и общий принцип работы приборов эмиссионной фотометрии пламени. Пламя как источник возбуждения и атомизатор, его характеристики (температура, состав).

Абсорбционная спектроскопия. Происхождение спектров поглощения. Вращательные спектры. Колебательные спектры и их использование в аналитической практике.

Электронные спектры поглощения, их получение и регистрация. Основные характеристики полос поглощения, их использование для

качественного и количественного анализа. Основные величины, характеризующие светопоглощение. Закон Бугера – Ламберта – Бера, условия его применимости, причины отклонений от него. Закон аддитивности светопоглощения.

Фотоколориметрия и спектрофотометрия: сущность, аналитические возможности и метрологические характеристики методов. Основные этапы фотометрического определения. Фотометрические реакции и фотометрические реагенты. Выбор условий фотометрического определения (длина волны, толщина поглощающего слоя). Оптимальный интервал значений светопоглощения.

Прямые и косвенные приемы определения неизвестной концентрации. Фотометрическое титрование, виды кривых титрования. Определение светопоглощающих веществ в смеси.

Основные узлы и общий принцип работы приборов абсорбционной спектроскопии. Источники света различных областей спектра, монохроматизаторы (призмы, дифракционные решетки, светофильтры), кюветы, приемники света.

Нефелометрия и турбидиметрия. Сущность методов, их аналитические возможности и метрологические характеристики.

Взаимодействие света со взвешенными частицами. Закон Релея. Зависимость аналитического сигнала от концентрации вещества в нефелометрии и турбидиметрии. Условия проведения нефелометрических и турбидиметрических измерений. Приемы определения неизвестной концентрации.

Приборы для нефелометрических и турбидиметрических измерений – нефелометры, мутномеры, турбидиметры, фотоколориметры, спектрофотометры, абсорбциометры. Основные узлы и общий принцип работы.

Рефрактометрия. Сущность метода, его аналитические возможности и метрологические характеристики.

Показатель преломления как аналитический сигнал, факторы, влияющие на величину сигнала. Условия проведения рефрактометрических измерений. Удельная и молярная рефракция. Формула Лоренц – Лоренца и правило аддитивности рефракции, их использование для анализа бинарных смесей.

Рефрактометры. Основные узлы и общий принцип работы. Предельный угол преломления и его значение при измерении АС. Специализированные рефрактометры, шкала Брикса. Современные рефрактометры для проведения экспресс-анализа, их элементная база.

Хроматографические методы анализа

Хроматографические методы анализа, их сущность, особенности и аналитические возможности. Основы процесса хроматографического разделения. Классификация хроматографических методов. Подвижные и неподвижные фазы в хроматографии. Хроматограмма, хроматографические параметры и их использование для целей качественного и количественного анализа.

Газовая хроматография. Сущность метода, его разновидности. Теоретические основы и аналитические возможности газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии. Параметры удерживания. Параметры разделения. Основные узлы и принцип действия газовых хроматографов. Условия проведения эксперимента, выбор оптимальных условий хроматографирования. Методы идентификации и определения компонентов пробы в газовой хроматографии.

Жидкостная хроматография. Сущность и аналитические возможности метода. Основные узлы и принцип действия жидкостных хроматографов. Высокоэффективная жидкостная хроматография в адсорбционном и ионообменном вариантах.

Методы разделения и концентрирования, основанные на однократном распределении вещества между двумя фазами

Сущность, задачи и основные количественные характеристики методов разделения и концентрирования. Константа и коэффициент распределения, степень извлечения. Классификация методов разделения и концентрирования.

Экстракция. Сущность экстракции и ее применение в анализе. Экстракционное равновесие. Скорость экстракции. Условия проведения экстракции.

Ионный обмен. Сущность ионного обмена и его применение в анализе. Иониты, их классификация. Строение ионитов. Ионообменное равновесие. Закономерности ионного обмена. Обменная емкость ионитов, ее виды. Факторы, влияющие на обменную емкость.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Основные расчетные формулы

| Величина | | Расчетная формула |
|-----------------------------------|---|--|
| название | обозначение | |
| Масса | $m(X)$, г | <ul style="list-style-type: none"> ▪ расчет массы анализируемого вещества по результатам титрования: $m(X) = C(^{1/z}R) \cdot V(R) \cdot M(^{1/z}X)$ ▪ расчет массы вещества в определенном объеме раствора: $m(X) = C(^{1/z}X) \cdot V(X) \cdot M(^{1/z}X)$ |
| Массовая доля | $\omega(X)$, % | $\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{навески или раствора}}} \cdot 100\%$ |
| Молярная концентрация | $C(X)$, моль/л | $C(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V(X)}$ |
| Молярная концентрация эквивалента | $C(^{1/z}X)$, моль/л | <ul style="list-style-type: none"> ▪ при приготовлении растворов: $C\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V(X)}$ ▪ при титровании – по закону эквивалентов: $C\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{C\left(\frac{1}{z}R\right) \cdot V(R)}{V(X)}$ |
| Массовая концентрация | $\rho^*(X)$, г/л, мг/л, мкг/л, кг/дм ³ и другие единицы | $\rho^*(X) = \frac{m(X)}{V(X)}$ $\rho^*(X) = C(X) \cdot M(X)$ $\rho^*(X) = C\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)$ |
| Титр | $T(X)$, г/мл | $T(X) = \frac{m(X)}{V(X)}$ $T(X) = \frac{C\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000}$ |

Окончание приложения

| | | |
|---------------------------------|------------------------------------|---|
| Титр по определяемому веществу | $T(R/X)$, г/мл | $T(R/X) = \frac{m(X)}{V(R)}$ $T(R/X) = \frac{C(\frac{1}{z}R) \cdot M(\frac{1}{z}X)}{1000}$ |
| Количество вещества | $n(X)$, моль, ммоль | $n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}$ $n(X) = C(X) \cdot V(X)$ |
| Количество вещества эквивалента | $n(\frac{1}{z}X)$, моль, ммоль | $n(\frac{1}{z}X) = \frac{m(X)}{M(\frac{1}{z}X)}$ $n(\frac{1}{z}X) = C(\frac{1}{z}X) \cdot V(X)$ <p>■ при титровании – по закону эквивалентов:</p> $n(1/z X) = n(1/z R)$ |

Обозначения: X – определяемое вещество; $1/z$ – фактор эквивалентности вещества в данной реакции; R – титрант.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ПРЕДИСЛОВИЕ | 3 |
| ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА | 5 |
| Выполнение лабораторных работ | 5 |
| Ведение рабочего журнала и составление отчета | 5 |
| 1. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ | 8 |
| <i>Лабораторная работа № 1.1.</i> Определение содержания H_2SO_4 и $NiSO_4$ в смеси | 8 |
| <i>Лабораторная работа № 1.2.</i> Определение содержания HCl и H_3BO_3 в смеси с использованием двух методов анализа | 9 |
| <i>Лабораторная работа № 1.3.</i> Анализ аммофоса на содержание основных компонентов | 11 |
| 2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ | 14 |
| <i>Лабораторная работа № 2.1.</i> Раздельное определение компонентов в бинарных фосфатных смесях..... | 14 |
| <i>Лабораторная работа № 2.2.</i> Определение содержания иодидов и хлоридов в смеси с использованием двух методов анализа | 16 |
| <i>Лабораторная работа № 2.3.</i> Определение солей методом рН-метрического титрования с использованием катионного обмена | 20 |
| <i>Лабораторная работа № 2.4.</i> Определение Co^{2+} и Zn^{2+} в смеси с предварительным разделением на анионите | 25 |
| 3. ИОНОМЕТРИЯ | 28 |
| <i>Лабораторная работа № 3.</i> Определение нитратов с использованием нитрат-селективного электрода | 28 |
| 4. ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ | 33 |
| <i>Лабораторная работа № 4.</i> Одновременное определение микроколичеств Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} методом инверсионной вольтамперометрии | 33 |
| 5. ГАЗОЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ | 48 |
| <i>Лабораторная работа № 5.1.</i> Анализ смеси органических веществ методом внутренней нормализации | 48 |
| <i>Лабораторная работа № 5.2.</i> Анализ смеси органических веществ методом внутреннего стандарта | 52 |
| 6. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЯ | 58 |
| <i>Лабораторная работа № 6.1.</i> Определение Fe^{3+} в виде тиоцианатного комплекса | 58 |
| <i>Лабораторная работа № 6.2.</i> Фотометрический анализ двухкомпонентных смесей | 61 |

| | |
|--|-----|
| <i>Лабораторная работа № 6.3.</i> Определение Ca^{2+} и Mg^{2+} с использованием фотометрического индикаторного титрования | 63 |
| 7. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ | 69 |
| <i>Лабораторная работа № 7.1.</i> Определение MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при совместном присутствии в растворе | 69 |
| <i>Лабораторная работа № 7.2.</i> Определение нитратов в УФ области с предварительным ионообменным отделением мешающих катионов | 73 |
| 8. ТУРБИДИМЕТРИЯ И НЕФЕЛОМЕТРИЯ | 76 |
| <i>Лабораторная работа № 8.1</i> Определение сульфатов в растворе | 76 |
| <i>Лабораторная работа № 8.2</i> Определение хлоридов в электролите никелирования | 79 |
| 9. ЭМИССИОННАЯ ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ | 82 |
| <i>Лабораторная работа № 9.1</i> Раздельное определение натрия и калия в смеси | 82 |
| <i>Лабораторная работа № 9.2</i> Определение натрия и калия в почвенных вытяжках | 88 |
| 10. РЕФРАКТОМЕТРИЯ | 90 |
| <i>Лабораторная работа № 10.1.</i> Определение водорастворимых органических веществ | 90 |
| <i>Лабораторная работа № 10.2.</i> Рефрактометрический анализ бинарных смесей | 93 |
| 11. ИОННЫЙ ОБМЕН..... | 96 |
| <i>Лабораторная работа № 11.</i> Определение полной динамической обменной емкости катионита | 96 |
| 12. ЭКСТРАКЦИЯ | 100 |
| <i>Лабораторная работа № 12.</i> Определение количественных характеристик процесса экстракции – константы распределения и степени извлечения | 100 |
| ПРОГРАММА КУРСА «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА» | 103 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ. Основные расчетные формулы..... | 108 |

Учебное издание

Радион Елена Вадимовна
Соколовский Александр Евгеньевич
Коваленко Наталья Александровна и др.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ АНАЛИЗА
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

Учебно-методическое пособие

Редактор *О. П. Соломевич*
Компьютерная верстка *О. П. Соломевич*

Подписано в печать 01.06.2010. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 6,5. Уч.-изд. л. 6,7.
Тираж 500 экз. Заказ .

Отпечатано в Центре издательско-полиграфических
и информационных технологий учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.