

543
ср50

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра аналитической химии

ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания к лабораторным занятиям
по дисциплине «Аналитическая химия
и физико-химические методы анализа»
для студентов химико-технологических
специальностей

Минск 2004

УДК [543.062 + 543.2] (075.4)

ББК 24.4

Ф 50

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Составители: Е. В. Радион, Н. Ф. Попова,
Г. Н. Супиченко, А. Е. Соколовский,
И. В. Юрьева, Н. А. Коваленко

Под общей редакцией кандидата химических наук,
доцента Е. В. Радион

Рецензент доцент кафедры общей
и неорганической химии БГТУ Т. Л. Залевская

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы университета на 2004 год. Поз. 8.

Для студентов химико-технологических специальностей.

© Учреждение образования «Белорусский
государственный технологический университет», 2004

Библиотека БГТУ



0000000101492b

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химические и физические методы анализа являются основными методами современной аналитической химии. В настоящее время они бурно развиваются, что обусловлено, с одной стороны, успехами аналитического приборостроения, а с другой – все возрастающими запросами практики в результате научно-технического прогресса и развития новых отраслей науки и техники. В этой связи лабораторный практикум по физико-химическим методам анализа также непрерывно развивается и совершенствуется с тем, чтобы обеспечить требуемый уровень подготовки будущих специалистов.

Данное пособие включает новые лабораторные работы, внедренные в учебный процесс в 1999–2003 гг., и вместе с методическими указаниями [1, 2] составляет полный комплект пособий для выполнения лабораторного практикума по физико-химическим методам анализа (табл. 1).

Таблица 1

Распределение лабораторных работ
по методическим указаниям

Название метода анализа	№ и вариант лабораторной работы		
	[1]	[2]	Настоящие методические указания
1	2	3	4
Кондуктометрия	1.1		
	1.2		
Высокочастотная кондуктометрия	2.1		
	2.2		
Потенциометрия	3.1		3.4
	3.2		3.5
	3.3		3.6
Ионометрия	4.1		4.2
Электрогравиметрия, кулонометрия	5.1		5.3
	5.2		
Вольтамперометрия	6.1		

БЕЛОРУССКАЯ
БЕЛАРУСКАГА Дзяржаўнага
тэхналагічнага ўніверсітэта

Окончание табл. 1

1	2	3	4
Фотоколориметрия	7.1		7.6
	7.2		7.7
	7.3		
	7.4		
	7.5		
Спектрофотометрия	8.1		
	8.2		
Турбидиметрия, нефелометрия	9.1		9.2
			9.3
Эмиссионная фотометрия пламени	10.1		10.6
	10.2		
	10.3		
	10.4		
	10.5		
Рефрактометрия	11.1		11.3
	11.2		
Исследование физико-химических характеристик ионитов	12.1		12.3
	12.2		
Определение веществ с примене- нием ионного обмена в динамиче- ских условиях	13.1		
	13.2		
	13.3		
Разделение веществ с применени- ем ионного обмена в динамиче- ских условиях	14.1		14.5
	14.2		
	14.3		
	14.4		
Хроматография		15.1	
		15.2	
		15.3	

Лабораторные работы – это важная форма самостоятельной работы студентов в учебное время с целью приобретения новых знаний и умений. Лабораторные занятия по разделу «Физико-химические методы анализа» предназначены для углубленного изучения теоретических вопросов дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» и овладения современными эксперимен-

тальными методами аналитической химии. Поскольку в настоящее время существует большое число инструментальных методов анализа и учебный вузовский практикум не в состоянии охватить их все, то в комплекте пособий рассмотрены лишь те методы, которые нашли наиболее широкое применение в практике работы заводских и исследовательских лабораторий, ориентированных на решение текущих химико-технологических задач.

Пособие подготовлено коллективом преподавателей кафедры аналитической химии. Оно обобщает многолетний опыт коллектива, скорректированный на базе новых тенденций в методике преподавания, успехов аналитического приборостроения, с учетом возможностей кафедры. Так, в новом пособии представлены работы, связанные с использованием приборов с микропроцессорными системами и микро-ЭВМ, работы по различным методам инструментального титрования, в том числе с использованием автоматических титраторов, работы по современному и быстро развивающемуся направлению – ионометрии. Отличительной особенностью новых работ является то, что большинство из них предполагает выполнение исследовательской части, посвященной выбору оптимальных условий проведения анализа. Кроме того, в настоящем пособии представлены необходимые сведения, касающиеся математической обработки результатов анализа, которые дополняют пособие [3].

В разработке, подготовке и описании лабораторных работ принимали участие преподаватели кафедры: А. Е. Соколовский (3.4, 3.5, 5.3, 14.5), Е. В. Радион (3.4, 3.5, 9.2), Н. Ф. Поповская (7.6, 7.7), Г. Н. Супиченко (9.3, 12.3), Н. А. Коваленко (3.6, 14.5), И. В. Юрьева (10.6, 11.3) и Л. К. Свирко (4.2).

1. ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА

1.1. 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, описанных в [1, 2] и настоящем пособии, предусмотрена многовариантность способов выполнения и объектов анализа. Конкретный вариант и объект анализа указываются преподавателем до начала работы.

Маршрутное выполнение лабораторного практикума позволяет оборудовать лабораторию различными одиночными приборами, в т. ч. 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. Вопросы для самоподготовки приведены в конце каждой темы [1, 2] или конкретной лабораторной работы (настоящее пособие).

План-график прохождения лабораторного практикума приведен в приложении 1.

1.2. 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

ты. Если студент не защитил 2 предыдущие лабораторные работы, то он не допускается к выполнению следующих работ.

План написания отчета:

- 1) дата выполнения работы;
- 2) название работы;
- 3) цель работы;
- 4) сущность работы (*кратко*);
- 5) химические реакции, лежащие в основе определения (*если проводятся*), условия их проведения, факторы эквивалентности веществ, участвующих в реакции (*если используется инструментальное титрование*);
- 6) назначение всех реагентов, используемых в работе;
- 7) ход выполнения работы (*кратко*);
- 8) экспериментальные данные (*очень подробно, с соблюдением всех правил записи результатов измерений и указанием единиц измерения*);
- 9) выводы по исследовательской части работы, обоснование условий проведения анализа (*если требуется*);
- 10) графики на миллиметровой бумаге или в компьютерном исполнении (*если используется графический способ нахождения неизвестной концентрации*);
- 11) расчет результатов анализа (*подробно, с объяснениями*), в т. ч. с применением методов математической обработки данных;
- 12) оценка погрешности определения (*после проверки результата у преподавателя*).

При ведении рабочего журнала следует уделять особое внимание точности измерений и записи их результатов (см. табл. 2). При проведении расчетов необходимо также соблюдать определенные правила, связанные с точностью расчета величин (см. табл. 3).

1.3. Контроль знаний

Текущий тематический контроль усвоения знаний проводится еженедельно во время сдачи допуска к выполнению лабораторной работы и защиты выполненных работ, в т. ч. с использованием расчетных задач по теме работы.

Блочный контроль осуществляется по мере прохождения блоков материала в виде устных собеседований с преподавателем – коллоквиумов. Коллоквиумы проводятся 2 раза в семестр (см. план-график в приложении 1) по темам, указанным в приложении 2.

Таблица 2

**Точность измерения основных 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 неточной мерной посуды)	Мерный стакан, мерный цилиндр, мензурка	15 мл 3 мл	± 1 мл
m , г	Аналитические весы типа ВЛР или АДВ	0,1200 г	$\pm 0,0001$ г
	Аналитические весы типа ВЛА	0,12000 г	$\pm 0,00005$ г
	Технические весы	0,10 г	$\pm 0,01$ г
	Весы типа AR с цифровым табло	С точностью, соответствующей минимально возможной дискретности показаний табло	
Другие аналитические сигналы: R , Ом; κ , См/м; E , мВ; pH ; τ , с; I , мА, мкА; A ; $A_{\text{квк}}$; n_r	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	

Дисциплинарный контроль рассчитан на проверку усвоения всего материала по дисциплине в целом и проводится после завершения изучения курса в виде дифференцированного зачета. Основная цель зачета – обобщение полученных за семестр знаний в единую целост-

ную систему. Зачет проходит устно в конце семестра по вопросам обоих коллоквиумов и/или списку дополнительных вопросов, составленных лектором. При выставлении итоговой оценки учитывается вся работа студента на протяжении семестра (выполнение лабораторных работ, ведение рабочего журнала, результаты текущего и блочного контроля знаний, решение расчетных задач, выполнение и защита зачетной работы, ответ на зачете).

Таблица 3

Точность расчета величин

Рассчитываемые величины	Точность расчета	Пример записи
m , г	$\pm 0,0001$ г или $\pm 0,00005$ г	0,1200 г 0,12000 г
ω , %	$\pm 0,01\%$	8,65%
ω , доли ед.	$\pm 0,0001$	0,0865
Молярная масса, г/моль	3 знака после запятой или по справочнику [4]	$M(\text{ZnS}) = 97,456$ 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
ν , моль, ммоль		6,728 ммоль
Другие величины	Должна соответствовать точности наименее точной величины, взятой для расчета	

2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

2.1. Потенциометрический метод анализа

Кислотно-основное потенциометрическое титрование. Потенциометрическая индикация конечной точки титрования (к. т. т.) позволяет дифференцированно титровать смеси кислот, оснований или многоосновных кислот, многокислотных оснований с погрешностью до 0,1%, если $K_1 : K_2 \geq 10^4$, при этом константа диссоциации слабой кислоты или слабого основания должна быть не ниже 10^{-6} .

Кислотно-основное титрование выполняют с использованием pH-метра или иономеров любой марки либо в автоматическом режиме на автотитраторах.

Автоматическое титрование с помощью блока БАТ-15. Блок автоматического титрования БАТ-15 предназначен для проведения полуавтоматического потенциометрического титрования в комплекте с pH-метром. Титрование ведется до определенного значения pH, которое предварительно устанавливается на основании расчетов или экспериментально. На переднюю панель БАТ-15 вынесены все устройства управления и индикации (рис. 1).

Основные узлы и органы управления.

Кнопка 1 предназначена для включения блока в сеть (23 – индикаторная лампа включения).

Кнопка 2 «РУЧН.» служит для включения клапана подачи раствора в ручном режиме титрования.

Кнопка 3 «ПУСК» включает систему автоматического титрования, индикация осуществляется лампочкой 22 «ПРОЦЕСС».

С помощью кнопки 4 включается и выключается автоматическая блокировка клапана и выдержки, а также приводится в исходное состояние схема после автоматической блокировки клапана. По окончании выдержки (титрования) загорается лампа автоматической блокировки 21 «КОНЕЦ».

Ручка 5 служит для установки времени выдержки при автоматической блокировке клапана, 6 – ручка регулятора ширины зоны импульсной подачи раствора.

Ручка 7 и кнопки 18–20 служат для установки заданной конечной точки конца титрования.

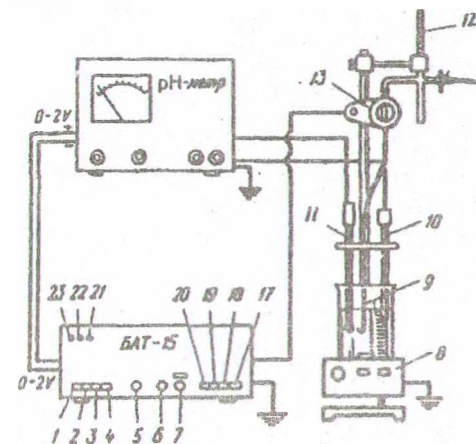


Рис. 1. Схема установки для потенциометрического титрования с помощью блока автоматического титрования БАТ-15

Кнопка 17 предназначена для установки направления процесса титрования – до более высоких («ВВЕРХ») или более низких («ВНИЗ») значений pH.

8 – магнитная мешалка.

9 – капилляр для подачи титранта.

10 – вспомогательный (хлорсеребряный) электрод.

11 – индикаторный (стеклянный) электрод.

12 – бюретка.

13 – клапан блокировки подачи титранта.

Титрование с помощью БАТ-15

1. Включить прибор в сеть, нажав кнопку 1.

2. Подготовить установку к титрованию:

- ✓ промыть электроды струей дистиллированной воды;
- ✓ в стакан налить аликвоту анализируемого раствора и добавить дистиллированную воду до погружения электродов;
- ✓ поместить в стакан стержень магнитной мешалки и включить перемешивание;
- ✓ заполнить бюретку раствором титранта (если используется полуавтоматическая бюретка Пеллета, то необходимо закачивать воздух при помощи резиновой груши, закрыв отверстие на трубке).

3. Регулятор 5 «ВЫДЕРЖКА» выставить в среднее положение – 25.
4. Регулятор 6 «ЗОНА» поставить в положение 4.
5. Точка конца титрования устанавливается в зависимости от того, в каком диапазоне рН-метра – в широком или узком – ведется измерение:

✓ при титровании сильной кислоты щелочью (и наоборот) измерение целесообразно проводить на широком диапазоне значений рН иономера или рН-метра («1–14» для прибора рН-121 или «1–19» для ЭВ-74). В этом случае конечную точку задают так: нажимают кнопку 19 или 18, а затем ручкой 7 выводят такую величину, чтобы сумма значений, указанных на кнопке и на шкале 7, соответствовала нужному значению;

✓ при титровании слабой кислоты щелочью для достижения большей точности измерение проводят на одном из узких диапазонов значений рН иономера или рН-метра. При этом на переключателе диапазонов рН-метра выбирают интервал, где должна находиться точка конца титрования, затем на БАТ-15 нажимают кнопку 20 «–1, УЗКИЙ» и ручкой 7 устанавливают такое значение, которое в сумме со значениями начала диапазона рН-метра составляет требуемую величину рН. Например, для задания конечной точки титрования 8,9 следует выбрать диапазон 4–9 на рН-метре, а затем нажать кнопку 20 «–1, УЗКИЙ» и ручкой 7 вывести значение 4,9.

6. Когда установка готова к титрованию, нажать кнопку 3 «ПУСК» и 4 «ВКЛ.», при этом загорается лампа «ПРОЦЕСС». Конец титрования наступает тогда, когда погаснет лампочка «ПРОЦЕСС» и загорится лампочка «КОНЕЦ».

7. Записывают объем титранта, израсходованный на титрование.

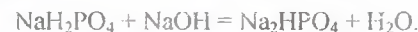
Лабораторная работа № 3 (вариант 4) ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРНОЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Цель работы – определить массу H_2SO_4 и H_3PO_4 в смеси, используя метод потенциометрического титрования.

Сущность работы. При титровании смеси кислот H_2SO_4 и H_3PO_4 щелочью на кривой 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:



Реагенты, посуда и аппаратура: 0,1000 М стандартный раствор щелочи (NaOH или KOH); бюретка; стакан для титрования; рН-метр или иономер любой марки; индикаторный электрод – стеклянный; электрод сравнения – хлорсеребряный; магнитная мешалка.

Выполнение определения. Наливают 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.

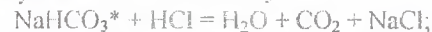
Лабораторная работа № 3 (вариант 5) ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТА И ГИДРОКАРБОНАТА ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Цель работы – определить массу Na_2CO_3 и NaHCO_3 в смеси, используя метод потенциометрического титрования.

Сущность работы. При титровании смеси солей Na_2CO_3 и NaHCO_3 кислотой на кривой наблюдается 2 скачка. Первый из них отвечает оттитровыванию Na_2CO_3 по первой ступени:



Второй скачок соответствует оттитровыванию Na_2CO_3 по второй ступени и всего NaHCO_3 :



Реагенты, посуда и аппаратура: 0,1000 М стандартный раствор HCl; бюретка; стакан для титрования; рН-метр или иономер любой марки; индикаторный электрод – стеклянный; электрод сравнения – хлорсеребряный; магнитная мешалка.

Выполнение определения. Помещают анализируемый раствор в стакан для титрования и разбавляют водой до погружения электродов. Включают магнитную мешалку. Затем проводят титрование, добавляя кислоту по 0,2–0,5 мл и фиксируя значение pH после добавления каждой порции титранта. Титрование прекращают после второго скачка, когда значение pH 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 (Γ) каждого компонента в выданной для анализа пробе.

Вопросы для самоподготовки к работе 3 (варианты 4, 5)

1. Обоснуйте выбор системы электродов для кислотно-основного титрования.
2. Используя справочные данные, обоснуйте возможность дифференцированного титрования смеси H_2SO_4 и H_3PO_4 (Na_2CO_3 и NaHCO_3).
3. Рассчитайте факторы эквивалентности H_2SO_4 и H_3PO_4 (Na_2CO_3 и NaHCO_3) в реакциях, приведенных в лабораторных работах 3.4 и 3.5.
4. Рассчитайте, какой объем затрачен на титрование каждого из компонентов смеси H_2SO_4 и H_3PO_4 (Na_2CO_3 и NaHCO_3), если для достижения первой к. т. т. потребовалось V_1 мл, а второй – V_2 мл титранта.

Осадительное потенциометрическое титрование. Для проведения осадительного титрования используют электроды I, II рода или ионоселективные электроды (ИСЭ), обратимые к определяемому иону или титранту. 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.

Лабораторная работа № 3 (вариант 6) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ И ИОДИДОВ В РАСТВОРЕ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Цель работы – определить массу хлорид- и иодид-ионов в смеси, используя метод потенциометрического титрования.

Сущность работы. Определение хлорид- и иодид-ионов в смеси основано на их титровании раствором AgNO_3 . В качестве индикаторного используется серебряный электрод, в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный, заполненный раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

При добавлении титранта происходит последовательное осаждение труднорастворимых галогенидов серебра:



Для определения хлоридов и иодидов при их совместном присутствии необходимо, чтобы они осаждались отдельно. Так как $\text{ПР}_{\text{AgI}} \ll \text{ПР}_{\text{AgCl}}$, то 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

$$[\text{Ag}^+] = \text{ПР}_{\text{AgI}} / [\Gamma^-] = \text{ПР}_{\text{AgCl}} / [\text{Cl}^-].$$

Из этого условия можно найти отношение равновесных концентраций иодид- и хлорид-ионов, при котором начнется их совместное осаждение:

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

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

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

т. е. осаждение хлоридов начнется после практически полного осаждения иодидов (осаждение считается практически полным, когда остаточная концентрация иона не превышает 10^{-6} моль/л). Отсюда следует, что на кривой титрования будет наблюдаться 2 скачка потенциала. Первый из них соответствует осаждению Γ^- , а второй – осаждению Cl^- .

При осадительном титровании галогенидов потенциал индикаторного электрода устанавливается медленно (влияние скорости образования 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 превышает 5–10 мВ/мин).

Поскольку растворимость химических соединений зависит от природы растворителя, то на практике часто применяют осадительное титрование в неводных средах:

- ✓ в неводном растворителе;
- ✓ в воде с добавлением органического растворителя, который смешивается с водой.

При этом увеличивается скачок титрования, что повышает точность определения.

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 скачок на кривой титрования и повышается точность определения.

Реагенты, посуда и аппаратура: $\approx 0,01$ М раствор AgNO_3 ; изопропанол; насыщенный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; бюретка; пипетка; 2 стакана для титрования вместимостью 50 мл; мерная колба (100,0 мл); емкость для отходов серебра; рН-метр или иономер любой марки; индикаторный электрод – серебряный; электрод сравнения – хлорсеребряный (внутрь заливают 1 М раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$); магнитная мешалка.

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.

1. Установление концентрации раствора AgNO_3 . Для стандартизации раствора AgNO_3 в качестве установочного вещества используют

NaCl . Рассчитывают ориентировочную массу навески, необходимую для приготовления 100 мл 0,01 М раствора NaCl . Берут навеску на аналитических весах, переносят ее в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, растворяют в воде и доводят объем до метки. Рассчитывают точную концентрацию полученного раствора NaCl .

В стакан для титрования помещают аликвоту (5,00–10,00 мл) стандартного раствора NaCl , добавляют мерным цилиндром 25 мл дистиллированной воды, опускают электроды и титруют 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 оно станет постоянным. По результатам титрования строят кривые в координатах E , мВ – V , мл и $\Delta E / \Delta V$ – V , мл, находят эквивалентный объем титранта и рассчитывают концентрацию AgNO_3 .

2. Определение хлорид- и иодид-ионов при совместном присутствии в водном растворе. Две аликвоты анализируемого раствора помещают в 2 стакана для титрования. К одной из проб добавляют мерным цилиндром 25 мл дистиллированной воды, погружают электроды и титруют стандартным раствором AgNO_3 при постоянном перемешивании, как описано выше. Если пользуются прибором стрелочного типа, то в случае необходимости переключатель полярности милливольтметра переводят из положения «– mV» в положение «+ mV» в ходе титрования.

По результатам титрования строят кривые в координатах E , мВ – V , мл и $\Delta E / \Delta V$ – V , мл, находят эквивалентные объемы титранта и рассчитывают массу NaCl и NaI в растворе (г).

3. Определение хлорид- и иодид-ионов при совместном присутствии в водно-спиртовом растворе. Ко второй пробе 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 NaCl и NaI в растворе (г).

4. Выполнение исследовательской части работы. Проведите сравнительный анализ кривых титрования в водном и водно-спиртовом растворах и сделайте вывод о влиянии растворителя на точность результатов анализа.

Вопросы для самоподготовки к работе 3 (вариант 6)

1. Обоснуйте выбор системы электродов для потенциометрического титрования с использованием реакций осаждения.
2. Поясните устройство и принцип работы серебряного и хлорсеребряного электродов, запишите уравнения Нернста для них.
3. Какова последовательность образования осадков малорастворимых соединений в растворе, содержащем ионы, способные к образованию осадка с одним и тем же ионом-осадителем?
4. Какие факторы влияют на величину скачка при потенциометрическом осадительном титровании?
5. Неводное потенциометрическое титрование, его аналитические возможности.

Ионометрия. Для измерения ЭДС гальванических элементов с ионоселективными электродами (ИСЭ) наиболее часто используют электронные вольтметры с высоким входным сопротивлением (ионометры, рН-метры) различных марок.

При работе с ИСЭ необходима его предварительная калибровка – установление зависимости между потенциалом электрода и активностью a или концентрацией C определяемых ионов. Для построения градуировочного графика в координатах $E - \lg a$ ($E - \lg C$) используют стандартные растворы определяемых соединений. Типичный вид электродной функции ИСЭ с указанием некоторых характеристик приведен на рис. 2.



Рис. 2. Типичный вид электродной функции ИСЭ

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 $E - \lg C$.

Лабораторная работа № 4 (вариант 2) ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИТРАТ-СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА

Цель работы – по данным калибровки нитрат-селективного электрода определить его основные электрохимические характеристики; на основании определения основных электрохимических характеристик электрода сделать вывод о пригодности его для проведения анализа с требуемой точностью; определить массу NO_3^- в пробе (г).

Сущность работы. Определение основано на измерении ЭДС элемента, составленного из нитрат-селективного электрода и электрода сравнения. Величина ЭДС зависит от концентрации нитратов в растворе. Определение проводится методом калибровочного графика.

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 пластифицированных электродов позволяет быстро решить поставленную задачу.

Мембранный NO_3^- -селективный электрод создан на основе анионита из нитратов аминов и четвертичных аммониевых оснований, например нитрата тетрадециламмония. Кроме него мембрана содержит полимерное связующее (поливинилхлорид) и пластификатор (эфир фталевой, фосфорной, себациновой и других кислот). Во внутренней полости электрода находится хлорсеребряный электрод сравнения, погруженный в 0,1 М раствор KNO_3 .

Основными электрохимическими характеристиками любого ИСЭ являются интервал выполнения электродной функции, крутизна электродной функции, предел определения потенциалоопределяющего

иона, коэффициент селективности и время отклика ИСЭ. Первые четыре из них определяются по данным калибровки ИСЭ.

Интервал выполнения электродной функции – это интервал прямолинейной зависимости потенциала электрода от отрицательного логарифма концентрации (активности) иона pC (pa). 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 pNO_3 .

Крутизна (наклон) электродной функции – это угловой коэффициент наклона градуировочного графика, построенного в координатах $E - pa$ ($E - pC$). Он определяет чувствительность электрода и численно равен предлогарифмическому множителю в уравнении Нернста. Таким образом, для однозарядных ионов эта величина должна составлять 58 мВ, для двухзарядных – 29 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/ pNO_3 .

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

При очень низких концентрациях электрод утрачивает электродную функцию. Для нитрат-селективного электрода ЭМ- NO_3 -0,1 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,
- ✓ определяемого иона.

Для расчета коэффициента селективности нитрат-селективного электрода по методу смешанных растворов с постоянной активностью

мешающего иона (сульфат-, хлорид-, иодид-, бромид- и др.) по отношению к основному (NO_3^-) готовят серию стандартных растворов нитрата калия на фоне постоянной концентрации мешающего иона, например, 0,1 М раствора СГ. После проведения измерений строят график в координатах $E - pC$ и рассчитывают коэффициент селективности по точке пересечения экстраполированных линейных участков, дающей минимальное значение $C(NO_3^-)$, при котором нарушается линейная зависимость:

$$k_{NO_3^-/B} = \frac{C_{min, p}(NO_3^-)}{C(B)^{\frac{1}{z(B)}}},$$

где $C_{min, p}(NO_3^-)$ – минимальная концентрация NO_3^- , отвечающая точке излома на графике, моль/л; $C(B)$ – концентрация постороннего иона В (SO_4^{2-} , Cl^- , I^- , Br^- или др.), моль/л; $z(B)$ – заряд иона В.

Нитрат-селективный электрод считается годным, если значения коэффициента селективности сравнимы с табличными значениями (табл. 4).

Таблица 4

Значения коэффициента селективности нитрат-селективного электрода в присутствии различных мешающих ионов В

Ион В	Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}
$k_{A/B}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$

Время отклика – это время достижения стационарного потенциала. Обычно для относительно концентрированных растворов (10^{-4} – 10^{-2} М) время отклика не превышает 10–15 с, но для разбавленных растворов (10^{-5} М) может достигать нескольких минут. Время отклика зависит от типа электрода.

Реагенты, посуда и аппаратура: стандартный 0,1000 М раствор KNO_3 ; фоновый раствор – раствор сильного электролита (кроме нитратов) большой концентрации (0,1–1,0 М); мерные колбы (50,0 или 100,0 мл); стаканы (50 мл); рН-метр или иономер любой марки; индикаторный электрод – нитрат-селективный; электрод сравнения – хлор-серебряный.

Выполнение работы.

1. Определение характеристик ионоселективного электрода. По заданию преподавателя выбирают конкретный мешающий ион (суль-

фат-, иодид-, бромид- или др.) и его концентрацию. Методом последовательного разбавления готовят стандартные раст. зры 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. Разбавление в каждом случае проводят выбранным фоновым раствором, содержащим мешающие ионы.

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

Строят график в координатах E , мВ – pNO_3 . По нему находят область прямолинейной зависимости ЭДС электродной системы от величины pNO_3 , фиксируя таким образом интервал выполнения электродной функции. 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 выбранному постороннему иону и сравнивают ее с табличной (табл. 3). Если рассчитанное значение $k_{\text{А/В}}$ значительно превышает табличное, то электрод недостаточно селективен в присутствии ионов В.

2. Выполнение исследовательской части работы. На основании определения основных электрохимических характеристик электрода сделайте обоснованный вывод о пригодности его для проведения анализа с требуемой точностью.

3. Количественное определение нитратов с помощью нитрат-селективного электрода. Анализируемый раствор помещают в такую же мерную колбу, которая использовалась для приготовления стандартных растворов с целью калибровки электродов. Разбавляют его до метки тем же фоновым раствором и тщательно перемешивают. Измеряют ЭДС и по калибровочному графику определяют pNO_3 . Используя полученное значение, рассчитывают концентрацию, а затем – массу NO_3^- в пробе (г).

Вопросы для самоподготовки к работе 4 (вариант 2)

1. Обоснуйте выбор системы электродов для ионометрического определения нитратов.

2. Поясните устройство и принцип работы жидкостного нитрат-селективного электрода, запишите уравнение Нернста и уравнение Никольского для него (с учетом влияния мешающих ионов SO_4^{2-} , Cl^- , I^- , Br^- или др.).

3. Какие ионы могут оказывать влияние на работу нитрат-селективного электрода? Чем обусловлено это влияние?

4. Что характеризует коэффициент селективности ИСЭ? Как его можно оценить?

5. Почему стандартные растворы в ионометрии готовят методом последовательного разбавления? Для чего в работе используется фоновый раствор?

2.2. Кулонометрический метод анализа

Законы электролиза, разработанные Фарадеем, являются основой следующих методов анализа:

- 1) электрогравиметрические методы – основаны на непосредственном измерении массы вещества, образовавшегося в процессе электролиза;
- 2) кулонометрические методы – основаны на измерении количества электричества Q , пошедшего на электрохимическую реакцию.

Виды кулонометрического анализа. По способу проведения анализа различают:

- ✓ прямую кулонометрию. При этом определяемое вещество само подвергается электрохимическому окислению или восстановлению;
- ✓ кулонометрическое титрование. Титрант генерируется электрохимически и по мере возникновения реагирует с определяемым веществом.

По способу проведения электролиза различают следующие виды кулонометрии:

- ✓ кулонометрия при постоянном напряжении – потенциостатическая кулонометрия. Чаще применяется в прямой кулонометрии. При этом следят за уменьшением силы тока во времени при протекании электролиза. Ток в процессе электролиза непрерывно уменьшается по экспоненциальному закону за счет снижения концентрации анализируемого вещества. Окончание процесса определяется по моменту снижения силы тока до 0,1 от первоначального значения. Для определения количества электричества используются расчетные, в т. ч. электронные, методы интегрирования зависимости $I = f(\tau)$ и эксперименталь-

ные методы с применением кулометров – приборов, которые позволяют электрогравиметрически определить количество электричества, ✓ кулонометрия при постоянном токе – амперостатическая кулонометрия. Обычно применяется при кулонометрическом титровании. При этом измеряют время электролиза, что позволяет рассчитать количество электричества:

$$Q = I \cdot \tau.$$

Основную сложность при кулонометрическом титровании представляет фиксирование к. т. т., так как сам по себе метод такой возможностью не обладает. Поэтому при кулонометрическом титровании применяют практически все известные методы фиксирования к. т. т. Наиболее часто используются:

- 1) визуальные методы (индикаторные и безиндикаторные);
- 2) потенциометрическая индикация;
- 3) амперометрическая индикация;
- 4) кондуктометрическая индикация;
- 5) фотометрическая индикация.

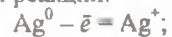
Лабораторная работа № 5 (вариант 3) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ И НИТРАТОВ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Цель работы – определить массу хлорида и нитрата в пробе (г), используя методы кулонометрического титрования и ионометрии.

Сущность работы. Раздельное определение двух «неудобных» анионов NO_3^- и Cl^- в смеси представляет собой непростую аналитическую задачу, которая осложняется еще и тем, что указанные ионы обладают различными химико-аналитическими свойствами, и поэтому не могут быть определены одним методом.

В этой связи для определения хлоридов в работе используется метод кулонометрического осадительного титрования (*нитрат не мешает, так как для него не характерны реакции осаждения*), а для определения нитратов – ионометрический метод (*хлорид не мешает, так как используется нитрат-селективный электрод*).

В основу кулонометрического определения хлорид-ионов положены реакции:



Титрующий агент – ион Ag^+ – образуется при электролитическом растворении серебряного анода, вступает в реакцию с ионом Cl^- с образованием осадка AgCl . При этом до точки эквивалентности концентрация ионов Ag^+ определяется растворимостью осадка AgCl .

Для определения к. т. т. в работе используется амперометрический метод с двумя индикаторными электродами. Иногда его называют методом «мертвой конечной точки» (dead-stop end point). При этом в анализируемый раствор дополнительно вводят два инертных электрода под небольшим постоянным напряжением и в ходе титрования отмечают силу тока. До точки эквивалентности ток между электродами мал. После точки эквивалентности в растворе резко увеличивается концентрация ионов Ag^+ и ток резко возрастает.

Реагенты, посуда и аппаратура: мерные колбы (50,0 мл); для определения хлорида – фоновый раствор (0,1 М раствор HNO_3 в 10%-ной уксусной кислоте); 0,5%-ный раствор желатина; титратор Т-201 с серебряными электродами; для определения нитрата – см. лабораторную работу № 4, вариант 1 [1, с. 11–12].

Внимание! Отработанные растворы после кулонометрического титрования содержат серебро и их необходимо собирать в специальную емкость!

Выполнение работы.

1. Определение нитратов. Точно измеренный объем раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 мл и доводят до метки водой. Затем из нее отбирают 5,0 мл раствора в другую мерную колбу и проводят ионометрическое определение нитратов по методике лабораторной работы № 4, вариант 2 (построение калибровочного графика по п. 1 выполнения работы и анализ по п. 3 выполнения работы).

Рассчитывают массу нитрата (г) в анализируемом растворе с учетом всех сделанных в ходе анализа разбавлений.

2. Определение хлоридов. Для кулонометрического определения хлоридов из колбы с анализируемым раствором отбирают 5,0 мл раствора, переносят в другую мерную колбу вместимостью 50,0 мл и доводят до метки водой.

Электроды кулонометрического титратора промывают дистиллированной водой. В стакан для титрования заливают точно измеренное количество (2,0 мл) анализируемого раствора, 10 мл фонового раствора и 0,2 мл раствора желатина.

Порядок проведения измерений.

1. Включают оба блока прибора и дают прогреться в течение 20 мин.

2. Переключатель рода работ устанавливают в положение «ПОДГОТОВКА». Сбрасывают показания счетчика прибора.
3. Ставят стакан с раствором под электроды, включают встроенную мешалку.
4. Устанавливают значение генераторного тока (5 мА).
5. Переключатель рода работ переводят в положение «ТИТРОВАНИЕ». При этом ток вначале несколько увеличивается, затем уменьшается и некоторое время остается постоянным. Как только ток начинает увеличиваться, выключают «ТИТРОВАНИЕ» и записывают время электролиза согласно показаниям счетчика прибора.

Проводят еще два параллельных титрования, усредняют время электролиза t .

Так как фоновый электролит и желатин могут содержать примеси хлорид-ионов, проводят холостой опыт (трижды титруют 10 мл фонового раствора с 0,2 мл раствора желатина). Рассчитывают среднее время холостого опыта t_0 .

С использованием закона Фарадея рассчитывают концентрацию хлоридов в анализируемом растворе по формуле

$$C(\text{Cl}^-) = 0,01036 \cdot I(\tau - \tau_0) / V,$$

где $C(\text{Cl}^-)$ – концентрация хлорид-ионов ммоль/л; I – величина генераторного тока (5 мА); τ – среднее время основного опыта, с; τ_0 – среднее время холостого опыта, с; V – объем анализируемого раствора (2,0 мл); 0,01036 – константа, представляющая собой отношение $1000 / F$, где F – число Фарадея (96487 Кл/моль).

Рассчитывают массу хлорида в анализируемом растворе с учетом всех сделанных в ходе анализа разбавлений.

Вопросы для самоподготовки к работе 5 (вариант 3)

1. В чем отличие прямой кулонометрии от косвенной (кулонометрического титрования)?
2. В чем отличие потенциостатической кулонометрии от амперостатической?
3. Почему возможности метода прямой кулонометрии ограничены по сравнению с возможностями косвенной кулонометрии?
4. Какое общее достоинство и преимущество перед другими инструментальными методами анализа имеют кулонометрия и электрогравиметрия?

5. Как зависит сила тока от времени электролиза? Как можно проинтегрировать кривую ток – время при расчете количества электричества, затраченного на электролиз?

6. Как можно кулонометрически определять вещества, не подвергающиеся электролизу? Поясните на примере определения хлоридов, запишите химические и электрохимические реакции.

7. Какие способы фиксирования к. т. т. используются в кулонометрическом титровании?

8. Чем отличается ячейка для кулонометрических измерений от ячейки для потенциометрических измерений?

3. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

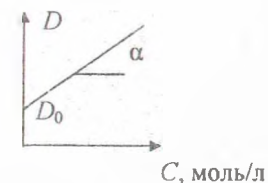
3.1. Фотометрические методы анализа

Фотометрические методы анализа, основанные на измерении светопоглощения в оптическом диапазоне, удобны для решения практических задач и широко применяются в аналитической химии благодаря высокой специфичности, возможности широкого выбора полос поглощения, сравнительной легкости и высокой точности измерений, достигаемой с помощью современной аппаратуры.

В современных фотоколориметрах и спектрофотометрах фотометрические измерительные операции выполняются с помощью встроенных микропроцессорных систем, позволяющих использовать современную электронную технику обработки и преобразования сигналов.

Порядок работы на колориметре КФК-2МП со встроенной микропроцессорной системой.

1. Открыть крышку кюветного отделения и включить тумблер «СЕТЬ».
2. Нажать клавишу «ПУСК» (появляется запятая и горит индикатор «Р»).
3. Выдержать колориметр во включенном состоянии в течение 15 мин при открытой крышке кюветного отделения.
4. Измерить значение «нулевого отсчета» n_0 . Открыть крышку кюветного отделения и через 5 с нажать клавишу «Ш (0)» (должно быть $0,001 < n_0 < 1,000$).
5. Установить в одну ячейку кюветного отделения раствор сравнения (1), а во вторую ячейку – анализируемый раствор (2).
6. Измерить значения оптической плотности D эталонного раствора средней концентрации при различных длинах волн λ . Для измерения оптической плотности установить ячейку (1) и нажать клавишу «К 1», затем установить ячейку (2) и нажать клавишу «Д 5» (операцию повторить 3 раза и окончательное значение величины определить как среднее арифметическое из полученных значений). Построить график $D = f(\lambda)$. На основании полученных данных выбрать светофильтр.
7. Установить выбранный светофильтр и измерить значения оптической плотности эталонных растворов. Построить градуировочный график:



По графику определить коэффициенты c и v :

$$c = D_0 \text{ (при } C = 0 \text{ моль/л);}$$

$$v = \operatorname{tg} \alpha = (D_i - c) / C_i,$$

где C_i , D_i – текущая точка градуировочного графика.

Ввести найденные значения коэффициентов в память микропроцессора:

✓ коэффициент c – нажать последовательно клавиши «С» и «СБР», набрать на клавиатуре значение коэффициента и нажать клавишу «УТВ»;

✓ коэффициент v – нажать последовательно клавиши «b» и «СБР», набрать на клавиатуре значение коэффициента и нажать клавишу «УТВ».

8. Налить анализируемый раствор в мерную колбу, внести в нее необходимые реактивы и довести объем до метки. Полученным раствором заполнить кювету и установить ее в ячейку (2). Для измерения оптической плотности установить ячейку (1) и нажать клавишу «К 1», затем установить ячейку (2) и нажать клавишу «С 4» (операцию повторить 3 раза и окончательное значение величины определить как среднее арифметическое из полученных значений). Справа от цифры 4 на табло появится значение концентрации анализируемого раствора.

Если градуировочный график строить в координатах $D = f(V)$ и определить коэффициент c как D_0 при $V = 0$ мл, то при выполнении п. 8 на табло появится значение объема V (мл).

Фотометрическое титрование. Метод основан на определении к. т. т. по резкому изменению светопоглощения титруемого раствора. Титрование проводят, измеряя светопоглощение после добавления каждой порции титранта.

Если хотя бы одно из веществ, участвующих в реакции, обладает собственным поглощением, проводят безиндикаторное титрование. а если не обладает или оно очень мало – индикаторное. Индикатор образует окрашенное соединение с определяемым веществом или с избытком титранта.

Для титрования выбирают аналитическую длину волны, соответствующую максимуму поглощения:

- ✓ титруемого вещества, титранта или продукта реакции (*безындикаторное титрование*);
- ✓ прибавленного индикатора (*индикаторное титрование*).

По результатам измерения светопоглощения раствора строят кривую титрования в координатах $A - V(R)$, мл. По излому на ней (в случае *безындикаторного титрования*) или по перегибу на скачке (в случае *индикаторного титрования*) находят к. т. т. Зная расход титранта, рассчитывают концентрацию или массу определяемого вещества по закону эквивалентов.

При безындикаторном титровании получают линейную кривую титрования. Резкий излом на ней наблюдается сравнительно редко, поэтому чаще всего к. т. т. находят экстраполяцией линейных участков кривой титрования (рис. 3, кр. 2, 4). При индикаторном титровании получается логарифмическая кривая со скачком (рис. 3, кр. 7, 8). Точка перегиба (середина скачка) находится графически, как в других методах титрования.

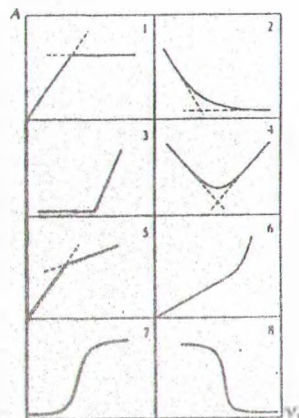


Рис. 3. Типы кривых фотометрического титрования:

- ✓ безындикаторного по поглощению: 1 – продукта реакции; 2 – определяемого вещества; 3 – титранта; 4 – определяемого вещества и титранта;
- 5, 6 – продукта и титранта;
- ✓ индикаторного по поглощению продукта взаимодействия: 7 – определяемого вещества с индикатором; 8 – титранта с индикатором

В фотометрическом титровании можно использовать все реакции, применяемые в титриметрии, – кислотно-основного взаимодействия, реакции окисления-восстановления, комплексообразования. Кроме того, метод фотометрического титрования позволяет анализировать смеси веществ. В этом случае на кривой наблюдается несколько изломов или скачков, соответствующих последовательному титрованию компонентов. Метод обладает селективностью, большей чувствительностью по сравнению с другими титриметрическими методами (см. табл. 5), более точен, чем прямая фотометрия. В нем можно использовать реакции с не очень высокими константами равновесия и малостойкими продуктами реакции, проводить определение при длине волны, когда поглощают и другие компоненты раствора (поскольку не используется абсолютное значение A).

Таблица 5
Сравнительные возможности титриметрических методов с различными способами индикации к. т. т.

Способ индикации к. т. т.	$C \cdot K_{\text{дис}}$	$C \cdot K_{\text{уст}}$
Фотометрический	$\geq 10^{-12}$	$\geq 10^2$
Потенциометрический	$\geq 10^{-10}$	$\geq 10^4$
Визуальный	$\geq 10^{-9}$	$\geq 10^5$

Лабораторная работа № 7 (вариант 6) ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ (II)

Цель работы – определить массу кальция (II) в пробе, используя метод фотометрического индикаторного титрования раствором ЭДТА с мурексидом.

Сущность работы. Фотометрическое титрование кальция (II) этилендиаминтетраацетатом натрия (ЭДТА) 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 ним:



и раствор приобретает фиолетовую окраску, присущую свободному индикатору.

Реагенты, посуда и аппаратура: 0,01 М стандартный раствор ЭДТА (трилон Б); 20%-ный раствор NaOH; 0,1%-ный свежеприготовленный раствор мурексида; мерная колба вместимостью 50,0 мл; бюретка; пипетки с делениями (5,00 и 10,00 мл); воронка; мерный цилиндр (5–10 мл); фотоэлектроколориметр ФЭК-56 М с титровальным приспособлением ТПР; кювета.

Выполнение работы. Анализируемый раствор наливают в колбу (50,0 мл) и доводят до метки водой. 10,00 мл раствора отбирают пипеткой и помещают в кювету для титрования. Добавляют туда 1 мл раствора NaOH, 0,4–0,6 мл раствора мурексида (объем его можно увеличить так, чтобы первое значение светопоглощения было 2–2,5) и разбавляют водой до метки на кювете.

Помещают кювету с титруемым раствором в кюветное отделение прибора на пути правого светового потока так, чтобы стержень кюветодержателя был направлен вправо. Устанавливают светофильтр № 5, при котором наблюдается максимальное поглощение комплекса кальция (II) с мурексидом.

При постоянном перемешивании титруют анализируемый раствор 0,01 М раствором ЭДТА, приливая его порциями по 0,2 мл из бюретки, и после 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 уменьшается 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 эквивалентному объему ЭДТА. Используя эти данные, рассчитывают массу кальция (II) в анализируемом растворе (г).

Лабораторная работа № 7 (вариант 7) ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ (II) И МАГНИЯ (II) ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Цель работы – определить массу кальция (II) и магния (II) при их совместном присутствии в растворе, используя метод фотометрического индикаторного титрования раствором ЭДТА.

Сущность работы. Раздельное определение кальция (II) и маг-

ния (II) основано на титровании раствором ЭДТА ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) при разном значении pH среды. При $\text{pH} = 8\text{--}10$ (аммиачный буферный раствор) с индикатором эриохромом черным Т оттитровывается сумма ионов. При $\text{pH} \approx 12$ (раствор NaOH) в присутствии индикатора мурексида титруется только кальций (II). Разность объемов титранта соответствует объему ЭДТА, затраченному на титрование магния (II).

Реактивы, посуда, аппаратура: 0,025 М раствор ЭДТА (трилон Б); 20%-ный раствор NaOH; аммиачный буферный раствор ($\text{pH} = 8\text{--}9$); 0,05%-ный раствор мурексида; 0,05%-ный раствор эриохрома черного Т; сульфат цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; универсальная индикаторная бумага; пипетки с делениями вместимостью 5,00 и 10,00 мл; мерные колбы вместимостью 100,0 мл; бюретка; воронка; мерный цилиндр (10 мл); аналитический разновес; фотоэлектроколориметр ФЭК-56 М с титровальным приспособлением ТПР; кювета ($l = 5$ см).

Выполнение работы.

1. Стандартизация раствора ЭДТА. Стандартизация раствора ЭДТА производится по титрованному раствору сульфата цинка.

1.1. Приготовление стандартного раствора цинка (II). Рассчитывают ориентировочную навеску соли $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 100 мл 0,05 М раствора. Берут навеску на аналитических весах, переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до метки. Взвешивают тигель с остатками вещества. По разности находят массу соли, перенесенной в мерную колбу. Рассчитывают концентрацию приготовленного раствора сульфата цинка (моль/л).

Определяют объем 0,05 М раствора ZnSO_4 , который необходим для приготовления 100 мл 0,005 М раствора. Рассчитанное количество раствора ZnSO_4 переносят пипеткой в мерную колбу и доводят объем до метки.

1.2. Приготовление раствора ЭДТА. Рассчитывают объем 0,025 М раствора ЭДТА, который необходим для приготовления 100 мл 0,005 М раствора. Рассчитанное количество раствора ЭДТА переносят пипеткой в мерную колбу и доводят объем до метки.

1.3. Выбор светофильтра для титрования сульфата цинка раствором ЭДТА. 10,0 мл приготовленного 0,005 М раствора сульфата цинка пипеткой переносят в кювету, прибавляют 5–10 мл аммиачного буфера (проверяют pH раствора с помощью полоски индикаторной бумаги) и несколько капель индикатора эриохрома черного Т до ок-

рашивания раствора в винно-красный цвет (*количество капель необходимо посчитать и записать!*). Полученный раствор (*раствор I*) разбавляют дистиллированной водой до метки и фотометрируют с разными светофильтрами (№№ 3–8). Характеристика светофильтров приведена в табл. 6.

Таблица 6

Характеристика светофильтров

Номер свето-фильтра	Длина волны, соответствующая максимуму пропускания, нм	Номер свето-фильтра	Длина волны, соответствующая максимуму пропускания, нм
3	400	6	540
4	440	7	582
5	490	8	610

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.

Затем готовят холостой раствор (*раствор II*). Для этого в кювету переносят 5–10 мл аммиачного буфера и несколько капель (такое же количество, как и в первом случае) индикатора эриохрома черного Т, добавляют из бюретки по каплям 0,005 М раствор ЭДТА до достижения зеленовато-голубой окраски (цвет морской волны) и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор также фотометрируют с разными светофильтрами.

По результатам измерений строят график светопоглощения A – № светофильтра (или λ , нм). На основании анализа полученных кривых светопоглощения выбирают светофильтр, при котором наблюдается максимальная разность поглощения растворов I и II.

1.4. Определение концентрации раствора ЭДТА. Пробу (5,00 мл) приготовленного раствора сульфата цинка пипеткой переносят в кювету, прибавляют 5–10 мл аммиачного буфера (проверяют pH раствора с помощью полоски индикаторной бумаги) и несколько капель индикатора эриохрома черного Т до окрашивания раствора в винно-красный цвет. Устанавливают выбранный светофильтр и при постоянном перемешивании титруют полученный раствор 0,005 М раствором ЭДТА, приливая его порциями по 0,20 мл из бюретки. После до-

бавления каждой порции записывают показания A (*постоянное значение A достигается в течение 30–60 с*).

Титрование продолжают до тех пор, пока не обнаружат резкое изменение A , после чего измеряют A еще в 4–5 точках (*Осторожно! Если объем титранта превысит 4,5 мл, то раствор переливается через край кюветы. В том случае, если на кривой титрования скачок отсутствует, необходимо уменьшить аликвоту и повторить измерения*). Строят кривую титрования в виде зависимости $A = f(V)$. По ней определяют объем титранта, который потребовался для достижения к. т. т. Используя эти данные, рассчитывают концентрацию титранта (моль/л).

2. Проведение анализа.

2.1. Подготовка пробы к анализу. В мерную колбу вместимостью 100,0 мл помещают 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.

2.2. Титрование суммы кальция (II) и магния (II). Пипеткой переносят 10,00 мл анализируемого раствора в кювету, добавляют 5–10 мл аммиачного буферного раствора (*проверяют pH раствора*), несколько капель индикатора эриохрома черного Т до образования винно-красной окраски и доводят до метки 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.

Строят кривую титрования и по ней находят объем ЭДТА (V_1), затраченного на титрование суммы кальция (II) и магния (II).

2.3. Определение кальция.

2.3.1. Выбор светофильтра. 10,00 мл анализируемого раствора пипеткой переносят в кювету, добавляют 1 мл раствора NaOH и раствор мурексиды до образования красной окраски (*измерить количество капель и записать*). Разбавляют водой до метки. Полученный раствор (раствор III) фотометрируют со всеми светофильтрами.

Затем готовят холостой раствор (*раствор IV*). В кювету помещают 1 мл раствора NaOH, раствор мурексиды (*такое же количество, как и в первом случае*), добавляют несколько капель раствора ЭДТА (до образования сиреневого цвета) и разбавляют водой до метки. По-

лученный раствор IV также фотометрируют со всеми светочувствительными.

Для обоих растворов строят в одной системе координат кривые $A - \lambda$ светочувствительности (или λ , нм) и выбирают такой светочувствительный, при котором наблюдается максимальная разность поглощения растворов III и IV.

2.3.2. Определение кальция (II). Пипеткой берут 10,00 мл анализируемого раствора и помещают его в кювету, добавляют 1 мл раствора NaOH и раствор мурексиды до окрашивания в красный цвет, разбавляют водой до метки на кювете. Устанавливают выбранный светочувствительный. Титруют при перемешивании раствором ЭДТА, измеряя A раствора после добавления каждой порции титранта. Строят кривую титрования, по ней находят объем ЭДТА, затраченный на титрование кальция (V_2). Разность объемов ($V_1 - V_2$) (если аликваты были разными, то необходимо рассчитать количество молей титранта) равна объему раствора ЭДТА, пошедшего на титрование магния (II).

По полученным данным рассчитывают массу кальция (II) и магния (II) в исследуемом растворе ($г$) с учетом всех предварительных разбавлений.

Вопросы для самоподготовки к работе № 7 (варианты 6, 7)

1. Что называют фотометрическим титрованием? Каковы особенности этого метода и области применения?
2. Какой вид имеют кривые фотометрического титрования, если:
 - ✓ определяемый компонент и титрант не поглощают, а продукт реакции поглощает свет;
 - ✓ определяемый компонент поглощает, а титрант и продукт реакции не поглощают свет;
 - ✓ определяемый компонент и продукт реакции не поглощают, а титрант поглощает свет;
 - ✓ определяемый компонент и титрант поглощают, а продукт реакции не поглощает свет.
3. В каких случаях используют индикаторное фотометрическое титрование? Какие преимущества имеет такое титрование по сравнению с визуальным?

3.2. Турбидиметрия и нефелометрия

Нефелометрический и турбидиметрический методы применяют для анализа суспензий, эмульсий, различных взвесей и других мутных сред. Нефелометрический метод определения концентрации основан на измерении интенсивности света, рассеянного взвешенными частицами, а турбидиметрический – на измерении интенсивности света, прошедшего через эту среду. Основным достоинством этих методов является их высокая чувствительность, что особенно ценно по отношению к элементам или ионам, для которых отсутствуют цветные реакции и не разработаны фотометрические методы.

Интенсивность рассеянного света зависит от размеров частиц, поэтому при проведении анализа методами нефелометрии и турбидиметрии необходимо строго соблюдать одинаковые условия приготовления суспензий:

- ✓ порядок смешения реагентов;
- ✓ скорость смешения реагентов;
- ✓ концентрации исходных растворов;
- ✓ постоянная температура;
- ✓ наличие стабилизаторов (желатин, агар-агар, др.);
- ✓ время между приготовлением суспензий и измерением аналитического сигнала.

Нефелометрическое титрование. 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 такие реакции, которые протекают быстро, например реакции образования AgCl или BaSO_4 , и не могут быть использованы 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 можно применять для различных определений, основанных на реакциях осаждения. Основные причины ошибок – образование пересыщенных растворов и различная величина частиц осадка. Вследствие образования пересыщенных растворов при добавлении титранта осадок выпадает не сразу, поэтому изменение интенсивности помутнения отстает от изменения концентраций.

Абсорбциометр-нефелометр ЛМФ-69. Прибор служит для измерения светопропускания или светорассеяния окрашенных или бесцветных коллоидных растворов, взвесей и эмульсий. Встроенная в него электромеханическая мешалка обеспечивает возможность измерения концентрации быстроосаждающихся взвесей. Источником света служит лампа накаливания. Прибор снабжен пятью светофильтрами со следующими оптическими характеристиками: № 1 – 450 нм; № 2 – 500 нм; № 3 – 540 нм; № 4 – 610 нм; № 5 – 650 нм.

Приемниками излучения служат 2 селеновых фотоэлемента – для фотометрических измерений (абсорбциометрический светоприемник) и для нефелометрических измерений (нефелометрический светоприемник). В качестве регистрирующего прибора используется встроенный микроамперметр.

Оптическая схема прибора и его внешний вид приведены на рис. 4–5.

Подготовка прибора к работе.

1. Перед включением прибора в сеть все ручки управления приводят в исходное положение:

- ✓ барабан шторки (11) поворачивают в положение «ЗАКРЫТО» до упора;
- ✓ переключатель рода работ (4) – в положение «ВЫКЛ.»;
- ✓ шторку (10) вставляют в прорезь;

- ✓ ручки (2) и (3) устанавливают в средние положения (иногда они могут находиться в каком-либо зафиксированном положении);
- ✓ закрывают крышкой блок кюветного отделения (9).

2. Присоединяют прибор к сети 220 В, включают тумблером (1) и дают ему прогреться 30 мин.

3. Устанавливают барабаном (12) нужный светофильтр.

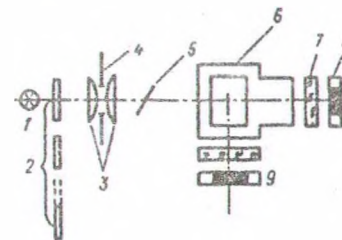


Рис. 4. Оптическая схема абсорбциометра-нефелометра ЛМФ-69: 1 – источник света; 2 – светофильтры; 3 – конденсор; 4 – диафрагма; 5 – шторка; 6 – кюветный блок; 7 – защитные стекла; 8 – абсорбциометрический светоприемник; 9 – нефелометрический светоприемник

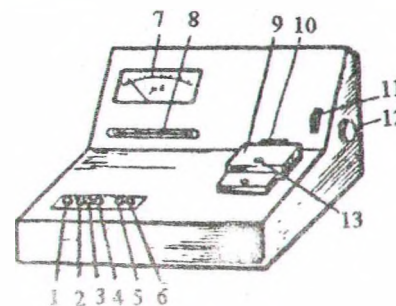


Рис. 5. Внешний вид абсорбциометра-нефелометра ЛМФ-69: 1 – тумблер включения прибора; 2 – ручка установки нуля; 3 – ручка установки диапазона измерений; 4 – переключатель рода работ; 5 – регулятор скорости перемешивания; 6 – тумблер включения мешалки; 7 – измерительный прибор; 8 – номограмма; 9 – кюветный блок; 10 – шторка; 11 – барабан для открытия шторки; 12 – барабан с набором светофильтров; 13 – отверстие для бюретки с титрантом

Проведение прямых нефелометрических измерений.

1. Настройка прибора. В кюветный блок помещают кювету ($l = 5$ см) с дистиллированной водой. Переключатель (4) переводят в положение «М 1:1» и вращением ручки (2), предварительно освобожденной от фиксации нижней ее частью, устанавливают стрелку микроамперметра на «0» при закрытой шторке (10). Затем вынимают шторку (10) и вращением барабана (11) и ручки (3) устанавливают стрелку на 100%. Настройку проводят несколько раз, добиваясь стабильности показаний «0» и «100%». Нижней частью ручек (2) и (3) фиксируют их положение. Тумблер (4) переводят в положение «ВЫКЛ.», барабан шторки (11) закрывают до упора, удаляют кювету из кюветного блока.
2. Проведение измерений. Кювету с суспензией помещают в кюветное отделение прибора, закрывают крышку, тумблер (4) переводят в положение «НЕФЕЛОМЕТР», барабан шторки (11) открывают до упора и измеряют силу фототока, пропорциональную относительной интенсивности рассеянного света (I_r , %). Затем тумблер (4) переводят в положение «ВЫКЛ.», барабан шторки «11» закрывают до упора.

Проведение нефелометрического титрования.

1. В кюветный блок помещают стакан с анализируемым раствором, опускают в него стержень магнитной мешалки и закрывают блок крышкой.
2. В отверстие крышки вставляют кончик бюретки, предварительно заполненной титрантом.
3. Тумблером (6) включают мешалку и регулятором скорости (5) устанавливают достаточно большую скорость перемешивания.
4. Переключатель рода работы (4) ставят в положение «НЕФЕЛОМЕТР».
5. Вынимают шторку (10).
6. Открывают внутреннюю шторку, переводя барабан (11) в положение «ОТКРЫТО» до упора. Поворотом ручки установки нуля (2) приводят стрелку микроамперметра в нулевое положение.
7. Добавляют титрант порциями по 0,20–0,50 мл и записывают показания прибора (I_r , %) после добавления каждой из них.

Выключение прибора.

1. Тумблер (4) переводят в положение «ВЫКЛ.».
2. Барабан шторки (11) закрывают до упора.
3. Шторку (10) вставляют в прорезь.
4. Выключают тумблеры (6) и (1).

Лабораторная работа № 9 (вариант 2)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ

Цель работы – определить массу сульфатов в растворе (в пересчете на H_2SO_4) с использованием двух методов – турбидиметрии и нефелометрического титрования.

Сущность работы. Определение основано на реакции осаждения



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. При этом используют следующие приемы нахождения неизвестной концентрации:

- ✓ метод калибровочного графика (турбидиметрия);
- ✓ метод нефелометрического титрования.

Реагенты, посуда и аппаратура: для нефелометрии – стандартный 0,02 н. раствор $BaCl_2$; мерная колба вместимостью 100,0 мл; пипетка Мора вместимостью 20,0 мл; бюретка; воронка; стакан вместимостью 50 мл; лабораторный фотоэлектрический абсорбциометр-нефелометр ЛМФ-69; стержень магнитной мешалки; для турбидиметрии – см. лабораторную работу № 9 (вариант 1) [1, с. 28–29].

Выполнение работы.

1. Подготовка раствора к анализу. Помещают анализируемый раствор H_2SO_4 в колбу вместимостью 100,0 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

2. Нефелометрическое определение. Отбирают аликвоту анализируемого раствора (20,00 мл) в стаканчик для титрования, разбавляют дистиллированной водой до ~ 40 мл. Устанавливают светофильтр № 3 (желто-зеленый). Вставляют стаканчик в кюветный блок прибора и титруют 0,02 н. раствором $BaCl_2$, как описано выше.

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

3. Турбидиметрическое определение. Построить калибровочный график, как описано в лабораторной работе № 9, вариант 1 [1, с. 28–29]. Затем самостоятельно подобрать аликвоту анализируемого раствора так, чтобы результат измерения кажущегося светопоглощения A_x находился примерно в середине калибровочного графика. По полученным данным рассчитать массу H_2SO_4 в пробе (г).

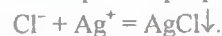
4. Выполнение исследовательской части работы. Сравнить результаты анализа, полученные двумя методами, между собой и с истинным значением. Сделать выводы о точности определения.

Лабораторная работа № 9 (вариант 3) 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 может изменяться, поэтому становится необходимой его корректировка, выполняемая на основании данных химического анализа.

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



Стабилизатором суспензии служит раствор желатина.

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

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.

1.1. 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 приблизительно до 25 мл. Затем добавляют по 10 мл раствора AgNO_3 и вводят в каждую колбу последовательно при перемешивании точно отмеренные объемы рас-

твора 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 относительную интенсивность рассеянного света (I_r , %) при зеленом светофильтре. Измерения начинают с раствора, имеющего наиболее высокую концентрацию хлорид-иона. Таким же образом проводят измерения для остальных приготовленных растворов.

Строят градуировочный график в координатах I_r , % – $C(\text{Cl}^-)$.

1.2. Проведение анализа. В мерную колбу (100,0 мл) помещают 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 мл разбавленного анализируемого раствора (раствор II), доводят до метки водой и перемешивают. Ставят колбу с раствором в темное место. Ровно через 5 мин измеряют относительную интенсивность рассеянного света при зеленом светофильтре. По градуировочному графику находят содержание хлорид-иона в растворе (мг/мл). Рассчитывают массу хлорид-иона в пробе (мг) с учетом сделанных предварительных разбавлений.

2. Нефелометрическое титрование.

2.1. Стандартизация раствора AgNO_3 . В стакан для титрования помещают 10,00 мл раствора I, 30 мл дистиллированной воды и опускают стержень магнитной мешалки. Проводят титрование, как описано выше, прибавляя небольшие порции (0,50–0,20 мл) титранта – раствора AgNO_3 – и записывая показания прибора.

Строят кривую титрования, находят эквивалентный объем титранта и рассчитывают концентрацию раствора AgNO_3 .

2.2. Титрование анализируемого раствора. В стакан для титрования помещают 10,00 мл анализируемого раствора II, 30 мл дистиллированной воды и опускают стержень магнитной мешалки. Далее проводят титрование, как описано выше.

Строят кривую титрования, находят эквивалентный объем титранта. Используя полученные данные, рассчитывают массу хлорид-иона в пробе (мг) с учетом всех предварительных разбавлений.

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

3. Выполнение исследовательской части работы. Сравните результаты анализа, полученные двумя методами, между собой и с истинным значением. Сделайте выводы о точности определения.

Вопросы для самоподготовки к работе 9 (варианты 2, 3)

1. В чем заключается принципиальное отличие турбидиметрического метода анализа от нефелометрического?
2. Приведите примеры использования турбидиметрического и нефелометрического методов анализа. Перечислите достоинства и недостатки этих методов.
3. Какие условия необходимо соблюдать при проведении турбидиметрических и нефелометрических измерений?
4. Почему нефелометрические и турбидиметрические измерения проводят в монохроматическом свете? Какой светофильтр является оптимальным при работе со взвесями белого цвета – AgCl , BaSO_4 и др.?
5. Какой вид и почему имеют кривые турбидиметрического и нефелометрического титрования?

3.3. Эмиссионная фотометрия пламени

Метод эмиссионной фотометрии пламени является одним из вариантов эмиссионного спектрального анализа и основан на измерении интенсивности света, излучаемого возбужденными частицами (атомами или молекулами) при введении вещества в пламя горелки.

В эмиссионной фотометрии пламени для атомизации пробы и возбуждения атомов в качестве источника высокой температуры используют пламенный атомизатор. Конструктивно он выполнен в виде горелки, в которую подают компоненты горючей смеси – горючий газ и окислитель. В лабораторном практикуме в качестве горючего газа используется природный газ, а в качестве окислителя – воздух. Таким образом, 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.

Меры безопасности при выполнении лабораторных работ на пламенном фотометре.

✓ К работе на пламенном фотометре не допускаются студенты, не прошедшие инструктаж по технике безопасности и не расписавшиеся в журнале по ТБ. Во время работы в лаборатории должно находиться не менее двух человек. Нельзя оставлять работающий прибор без присмотра.

✓ До начала работы необходимо удостовериться по запаху, что воздух в лаборатории не содержит горючего газа, проникающего через незакрытый или неисправный кран газопровода. При обнаружении утечки газа надо немедленно сообщить преподавателю, закрыть кран газовой сети, а помещение быстро проветрить, открыв окна и двери. Вентиляцию можно включать только в том случае, если кнопка включения находится вне загазованной лаборатории. До полного проветривания не включать нагревательные и осветительные приборы.

✓ Включать и выключать прибор можно только вместе с преподавателем, так как газ в смеси с воздухом взрывоопасен! При этом необходимо строго соблюдать порядок включения и выключения прибора: при включении сначала открыть вентиль «ВОЗДУХ», затем – вентиль «ГАЗ»; при выключении сначала перекрыть вентиль «ГАЗ», а затем – вентиль «ВОЗДУХ».

✓ При обнаружении неисправности в работе прибора или утечки газа из коммуникаций необходимо немедленно прекратить его доступ в прибор, отключить напряжение и проветрить помещение, как указано выше.

Порядок работы на автоматическом пламенном фотометре ФПА-2 со встроенной микро-ЭВМ. Пуск прибора проводится под наблюдением преподавателя!

1. Подключить прибор к сети напряжением 220 В и включить его тумблером «СЕТЬ». Дать прибору прогреться в течение 25 мин.
2. Включить тумблеры «КОМПРЕССОР» и «ГОРЕЛКА».
3. Повернуть газовый ключ на трубе газопровода из положения «ГОРИЗОНТАЛЬНО» в положение «ВЕРТИКАЛЬНО».
4. Нажать клавишу «ПОДЖИГ» и, плавно вращая рукоятку «ГАЗ», добиться воспламенения газа. В случае необходимости можно отрегулировать его расход (*выполняет преподаватель*). Если воспламенение газа не происходит в течение 7 с, то следует отключить тумблер «ГОРЕЛКА», затем снова его включить и снова нажать клавишу «ПОДЖИГ». Для равномерного горения пламени установить давление воз-

духа компрессора на значении $0,25-0,30 \text{ kgf/cm}^2$ (выполняет преподаватель).

Порядок работы на приборе.

1. Нажать кнопку «ПУСК». При этом на цифровом табло должна появиться запятая.

2. Погрузить капилляр в самый концентрированный раствор. После окрашивания пламени нажать клавишу «КОЭФ. УСИЛЕН.». На цифровом табло появится мигающая запятая. Затем нажать клавишу «Na». После появления на цифровом табло значения коэффициента усиления нажать клавишу «K» и дождаться появления значения на экране.

3. Не вынимая капилляр из самого концентрированного раствора, нажать клавишу «ГРАДУИР. ЗНАЧ.». На цифровом табло появится символ «С». Нажать клавишу «Na» и с помощью цифровой клавиатуры ввести первое значение градуировочной концентрации натрия (самого разбавленного раствора) в единицах, указанных преподавателем. Затем аналогично нажать клавишу «K» и ввести значение концентрации самого разбавленного стандартного раствора калия. Потом снова нажать клавишу «Na», ввести значение градуировочной концентрации второго стандартного раствора натрия и аналогичным образом – градуировочную концентрацию второго стандартного раствора калия. Затем аналогично ввести все значения градуировочных концентраций (не больше 5). Ввод концентраций нужно проводить, начиная с меньших значений.

4. Нажать клавишу «ГРАДУИРОВКА» и погрузить капилляр в самый разбавленный стандартный раствор. После окрашивания пламени нажать клавишу «Na» и дождаться появления мигающей цифры. Потом нажать клавишу «K» и снова дождаться появления мигающей цифры. Затем промыть горелку водой, погрузить капилляр в следующий градуировочный раствор и снова нажать клавиши «Na» и «K». Такая последовательность измерений сохраняется до тех пор, пока не будут проведены измерения для всех 5 стандартных растворов и на табло не высветится «0» после калибровки на калий.

5. Прогрузить капилляр в анализируемый раствор и нажать клавишу «ИЗМЕРЕНИЕ». После нажатия клавиш «Na», а затем «K» на табло высвечиваются искомые значения концентраций натрия и калия.

Лабораторная работа № 10 (вариант 6) ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ В ПОЧВЕННЫХ ВЫТЯЖКАХ

Цель работы – определение массовой доли натрия и калия в почве методом эмиссионной фотометрии пламени.

Сущность работы. Для определения натрия и калия наиболее предпочтителен метод фотометрии пламени. Одним из преимуществ этого метода является быстрое определение натрия и калия при совместном присутствии.

Спектральные линии натрия и калия, возбуждаемые в пламени, достаточно удалены друг от друга и легко разделяются при помощи светофильтров. При определении натрия используют наиболее чувствительные резонансные линии дублета $589,0$ и $589,9 \text{ нм}$, при определении калия – $766,5$ и $769,9 \text{ нм}$.

В качестве меры селективности при определении одного элемента в присутствии другого используют фактор специфичности F , который показывает, при каком соотношении концентраций мешающего C_2 и определяемого C_1 элементов сигналы от них будут равны:

$$F = C_2 / C_1.$$

Для пламенных фотометров с интерференционными светофильтрами фактор специфичности при определении Na в присутствии K составляет $2 \cdot 10^2 - 7,8 \cdot 10^3$, при определении K в присутствии Na – $5 \cdot 10^2$.

Реактивы, посуда, аппаратура: стандартный раствор NaCl ($0,01$ моль/л); стандартный раствор KCl ($0,01$ моль/л); мерные колбы вместимостью $250,0$ мл и $50,0$ 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; фотометр пламенный ФПА-2.

Выполнение работы.

1. Пробоподготовка. Анализируемую почву просеивают через сито с отверстиями диаметром $1-2 \text{ мм}$, берут навеску массой $50,0 \text{ г}$ и помещают в сухую коническую колбу вместимостью 500 мл. В колбу с навеской почвы приливают 250 мл дистиллированной воды, закрывают пробкой и взбалтывают 3 мин до получения суспензии.

Берут сухую воронку диаметром $15-20 \text{ см}$ и помещают на 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 доводят до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

2. Приготовление растворов для калибровки прибора. В каждую из пяти откалиброванных мерных колб вместимостью 50,0 или 100,0 мл переносят по 1,00; 2,00; 3,00; 4,00 и 5,00 мл стандартных растворов солей калия и натрия и по ним проводят калибровку прибора, как описано выше.

3. Проведение анализа. Содержание калия в водных вытяжках почв, как правило, невелико, поэтому для его определения 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.

По полученным данным рассчитывают массовые доли натрия и калия в почве (%).

Вопросы для самоподготовки к работе 10 (вариант 6)

1. Чем определяется число линий в атомных спектрах испускания элементов? Какие факторы влияют на интенсивность этих линий?
2. Что такое атомизатор? Для каких целей он служит? Для определения каких элементов целесообразно использовать пламенный способ атомизации?
3. На чем основан метод атомно-эмиссионной спектроскопии?
4. В чем состоят основные причины отклонения градуировочных графиков от линейной зависимости в методе эмиссионной фотометрии пламени?
5. Что такое самопоглощение? Что такое матричные эффекты и как их можно уменьшить или устранить?

3.4. Рефрактометрический метод анализа

В основе рефрактометрического метода анализа лежит определение показателя преломления света. Преломление света связано с его

скоростью в различных средах. Абсолютный показатель преломления прозрачного вещества n равен отношению скорости света в вакууме c к его скорости в веществе v :

$$n = c / v.$$

Так как скорость света в вакууме является величиной предельной, то показатели преломления для всех веществ и любых сред будут больше единицы.

Показатель преломления – это индивидуальная константа вещества при данной температуре и данной длине волны. При помощи этого показателя, а также путем измерения других свойств можно установить идентичность исследуемых веществ с ранее описанными, определить степень их чистоты. Наряду с определением индивидуальных веществ рефрактометрический метод анализа можно применять для анализа двойных систем.

Показатели преломления твердых и жидких тел являются относительными в сравнении с воздухом. Практически показатель преломления вещества относительно воздуха можно допустить равным его абсолютному показателю преломления.

Показатель преломления зависит от плотности вещества. Чем выше плотность, тем выше и показатель преломления. Существует пропорциональная зависимость между плотностью ρ и некоторой функцией показателя преломления $f(n)$:

$$f(n) = r \cdot \rho,$$

где r – постоянный коэффициент определенного вещества, который называется **удельной рефракцией** (г/см^3).

Удельная рефракция не зависит от внешних условий и агрегатного состояния веществ. Г. А. Лорентцом и Л. Лоренцом установлено, что функция $f(n)$ имеет вид $[(n^2 - 1) / (n^2 + 2)]$, тогда

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

Удельная рефракция смесей подчиняется правилу аддитивности: рефракция смеси равна сумме удельных рефракций составляющих смесь веществ, умноженных на их массовые доли. Для смеси двух веществ правило аддитивности выглядит следующим образом:

$$r_{\text{смеси}} = r_1 \cdot \omega_1 + r_2 \cdot \omega_2,$$

где ω_1 и ω_2 – массовые доли первого и второго компонентов в смеси, а r_1 и r_2 – соответствующие им удельные рефракции.

Так как смесь состоит из двух компонентов, то

$\omega_1 + \omega_2 = 1$ и $\omega_2 = 1 - \omega_1$,

тогда

$$r_{\text{смеси}} = r_1 \cdot \omega_1 + r_2 (1 - \omega_1). \quad (2)$$

Лабораторная работа № 11 (вариант 3) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В БИНАРНОЙ СМЕСИ

Цель работы – определение массовых долей органических веществ (декан, октан, циклогексан) в бинарной смеси (декан + циклогексан или декан + октан) с использованием рефрактометрического метода анализа.

Сущность работы. Определение веществ в бинарной смеси основано на использовании формулы Лорентца – Лоренца (1) и правила аддитивности (2). При этом чем больше разность показателей преломления компонентов смеси, тем более высокой будет точность анализа.

Реактивы, посуда, приборы: декан; октан или циклогексан; пикнометр; капиллярные пипетки; специальные воронки; фильтровальная бумага; рефрактометр любой марки; аналитические весы; набор разновесов для аналитических весов.

Выполнение работы.

1. Пикнометрическое определение плотности растворов. Сухой пикнометр с притертой пробкой, высушенный в сушильном шкафу и охлажденный до комнатной температуры, взвешивают на аналитических весах (m_0). Затем заполняют его до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и снова взвешивают (m_1). По табл. 2 [1, с. 38] находят плотность воды ρ_0 при температуре опыта и рассчитывают точный объем пикнометра:

$$V = \frac{m_1 - m_0}{\rho_0}. \quad (3)$$

Затем пикнометр снова высушивают, охлаждают до комнатной температуры и заполняют до метки одним из органических веществ, закрывают пробкой и взвешивают (m_2). 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_3).

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:

$$\rho_1 = \frac{m_1 - m_0}{V} \quad \text{и} \quad \rho_2 = \frac{m_2 - m_0}{V}. \quad (4)$$

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

$$\rho_3 = \frac{m_3 - m_0}{V}. \quad (5)$$

2. 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.

3. Расчет удельных рефракций. По формуле (1) рассчитывают удельные рефракции чистых органических веществ r_1 и r_2 и анализируемой смеси r_3 .

4. Расчет массовых долей компонентов. По уравнению (2) находят массовую долю одного из компонентов ω_1 и затем массовую долю другого ω_2 .

Вопросы для самоподготовки к работе 11 (вариант 3)

1. На чем основан принцип действия рефрактометра?
2. Почему рефрактометрическим методом можно проводить количественный анализ только бинарных смесей?

4. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Ионный обмен. Ионный обмен заключается в том, что некоторые вещества – иониты – при погружении в раствор электролита поглощают из него катионы или анионы, выделяя в раствор эквивалентное число ионов с зарядом того же знака. Между катионообменником (катионитом) и раствором происходит обмен катионами, между анионообменником (анионитом) и раствором – обмен анионами. Иониты бывают природными (глины, цеолиты) и синтетическими – неорганическими и органическими.

В аналитической химии наибольшее применение нашли синтетические органические иониты, представляющие собой высокомолекулярные материалы. Почти все они имеют в качестве основы матрицу из сшитого полистирола. В качестве сшивающего агента обычно применяют дивинилбензол (ДВБ). В матрице закреплены ионогенные группы:

- ✓ у катионообменников – кислотного характера ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ и др.);
- ✓ у анионообменников – основного характера ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, $=\text{NH}_2^+$, $=\text{NH}^+$ и др.).

Свойства ионообменника зависят от трех основных факторов:

- ✓ природы ионогенных групп;
- ✓ степени сшивания, которая характеризуется % ДВБ;
- ✓ числа фиксированных ионов на 1 г ионообменника.

Иониты широко применяются в аналитической химии и технологии для разделения и определения веществ, удаления мешающих ионов при анализе, концентрирования микропримесей из разбавленных растворов, получения особо чистой (деионизированной) воды.

Лабораторная работа № 12 (вариант 3) 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 молей эквивалентов обмениваемого иона, приходящимся на 1 г сухого (ммоль-экв / г) или 1 мл набухшего ионита (ммоль-экв / мл) при значениях pH, 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).

Для получения выходной кривой раствор насыщающего иона непрерывно пропускают через слой ионита, находящегося в колонке. Элюат собирают отдельными порциями и определяют концентрацию насыщающего иона в каждой порции. По мере пропускания раствора через сорбент образуется сорбционный слой, т. е. в верхней части колонки наступает полное насыщение сорбента, затем фронт сорбции передвигается вниз по колонке. Когда фронт достигает конца колонки, происходит проскок насыщающего иона в элюат. Пропускание раствора через колонку с ионитом продолжают до тех пор, пока концентрация выходящего из колонки раствора не станет равной исходной концентрации. По полученным данным строят выходную кривую (рис. 6).

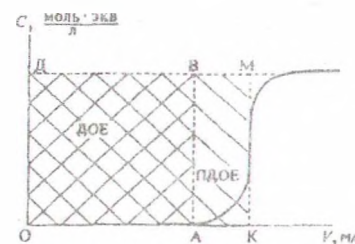


Рис. 6. Выходная кривая поглощения иона Cu^{2+} катионитом КУ-2 в H^+ -форме

Емкость ионита до проскока определяется количеством ионов, поглощенных им при заданных условиях, до обнаружения их в элюате. На графике зависимости $C = f(V)$ это количество ионов соответствует площади ОАВД. Величину ДОЕ находят делением количества

поглощенных ионов (ммоль-экв) на массу (г) или объем (мл) загруженного в колонку ионита.

ПДОЕ выражается в тех же единицах и соответствует насыщению ионогенных групп ионита в данных условиях. На графике зависимости $C = f(V)$ это количество насыщенных ионогенных групп ионита соответствует площади ОКМД.

Экспериментальные кривые отклоняются от симметричной формы, поэтому площади ОАВД и ОКМД в большинстве случаев являются приближенной мерой ДОЕ и ПДОЕ ионита.

В лабораторной работе необходимо определить ПДОЕ сильнокислотного катионита КУ-2 по меди (II). При этом анализ элюата проводится фотометрически. Определение меди (II) основано на образовании аммиаката меди (II), обладающего интенсивной синей окраской:



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

Реагенты, посуда и аппаратура: сульфокатионит КУ-2 в водородной форме; 0,05 М стандартный раствор CuSO_4 ; 3 н. раствор HCl ; любые реактивы для обнаружения Cu^{2+} из указанных ниже; 5%-ный водный раствор NH_3 ; универсальная индикаторная бумага; хроматографическая колонка с винтовым зажимом; склянка Мариотта для равномерной подачи раствора в колонку; колба коническая или стакан; мерные колбы вместимостью 25,0 мл (3 шт.) и 50,0 мл (6 шт.); пипетки; фотоэлектроколориметр любой марки; кюветы ($l = 3$ см).

Выполнение работы.

1. Подготовка ионита к работе. Навеску воздушно-сухого катионита помещают в стакан с дистиллированной водой на 24 ч. Затем набухший катионит вместе с водой переносят в колонку (эту часть работы лаборанты выполнили заранее; навеску катионита 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:

- ✓ щелочи NaOH и KOH (образуется голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$);
- ✓ водный раствор NH_3 (образуется аммиачный комплекс меди (II) интенсивно синего цвета);

✓ гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (образуется красно-бурый осадок $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$);

✓ иодид калия KI или натрия NaI , аммония NH_4I (образуется осадок CuI цвета слоновой кости, раствор бурет вследствие выделения I_2 , при добавлении раствора крахмала появляется синее окрашивание).

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

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 сорбент прекращают тогда, когда содержание насыщающего иона Cu (II) в последних двух пробах остается постоянным.

3. Проведение анализа.

3.1. Построение калибровочного графика. Аликвоты стандартного 0,05 М 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 30 мм со всеми светофильтрами и по зависимости $A = f(\lambda)$ проводят выбор светофильтра.

Затем измеряют светопоглощение всех эталонных растворов при выбранном светофильтре и строят градуировочный график в координатах $A - C$, ммоль/мл.

Построение калибровочного графика рекомендуется выполнять во время подготовки ионита к работе.

3.2. 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.

4.1. Расчет ПДОЕ. Рассчитывают количество ммоль-экв Cu (II) , поглощенное ионитом из каждой порции. Находят суммарное количество ммоль-экв Cu (II) , поглощенное навеской ионита в динамических условиях. Относят эту величину к навеске сухого ионита и рассчитывают значение его полной динамической обменной емкости.

Кроме того, в некоторых случаях по указанию преподавателя рассчитывают ДОЕ.

4.2. 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).

Вопросы для самоподготовки к работе 12 (вариант 3)

1. Какие требования предъявляются к реакциям ионного обмена?
2. Напишите уравнение ионообменного равновесия. Составьте выражение для термодинамической константы равновесия.
3. Какие типы ионообменников Вы знаете? В чем преимущества синтетических органических ионообменников перед неорганическими?
4. Что такое динамическая и статическая обменная емкость?
5. Как определяют динамическую и статическую обменную емкость?

Лабораторная работа № 13 (варианты 1, 2, 3) ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТИОНИТОВ

Цель работы – определение концентрации (или массы) одной или нескольких солей в пробе.

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.

Такая методика позволяет легко, достаточно быстро и точно провести определение «неудобных» катионов, например ионов щелочных металлов, а также общую солевую концентрацию раствора. Кроме того, она позволяет определить 2 соли в смеси, если полученные кислоты можно оттитровать дифференцированно.

Выполнение работы. Подготовка ионита к работе и ионный обмен проводятся в соответствии с указаниями [1, с. 42–45].

Кислотно-основное титрование можно проводить, фиксируя к. т. т. визуально [1, с. 43–45] или потенциометрически. В этом случае элюат, собранный после проведения реакции ионного обмена, титруют на рН-метре со стеклянным и хлорсеребряным электродами, как описано в лабораторной работе 3 (варианты 1, 2, 4, 5). Если известно значение рН в т. э., можно провести полуавтоматическое титрование с применением блока автоматического титрования (см. с. 11–14).

Лабораторная работа № 14 (вариант 5) ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА (II) И ЦИНКА (II) ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Цель работы – определить массу кобальта (II) и цинка (II) в пробе (г).

Сущность работы. Поскольку Zn^{2+} и Co^{2+} обладают достаточно близкими химико-аналитическими свойствами, для определения их при совместном присутствии часто необходимо провести предварительное разделение. В лабораторной работе предлагается провести его с помощью анионита.

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 им:



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:



Реактивы, посуда, приборы: 2 н. и 4 н. 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_4CNS ; хроматографическая колонка с анионитом АВ-17 в хлоридной форме; стаканы вместимостью 150 мл (3 шт.); бюретка; рН-метр или иономер любой марки; платиновый электрод; хлорсеребряный электрод; магнитная мешалка.

Выполнение работы.

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

2. Разделение ионов цинка (II) и кобальта (II). 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.

После пропускания ≈ 20 –25 мл раствора полноту вымывания Co^{2+} контролируют капельной реакцией с роданидом аммония: на фильтровальную бумагу наносят каплю реактива и каплю элюата; появление синей окраски свидетельствует о присутствии кобальта (II):



После отделения Co^{2+} ионы цинка (II) вымывают из колонки дистиллированной водой. После пропускания ≈ 50 мл раствора 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 кобальта (II). К анализируемому раствору прибавляют 25–30 мл 25%-ного раствора аммиака до pH = 10 (по универсальной индикаторной бумаге). При необходимости анализируемый раствор разбавляют дистиллированной водой до погружения электродов и титруют его потенциометрически 0,05 М $K_3[Fe(CN)_6]$ 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 кобальта (II) в анализируемом растворе (г).

4. Определение цинка (II). Анализируемый раствор помещают в стакан для титрования, добавляют 1 мл 0,05 М $K_3[Fe(CN)_6]$ (для создания окислительно-восстановительной пары $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$), при необходимости разбавляют дистиллированной водой до погружения электродов и титруют 0,05 М $K_4[Fe(CN)_6]$, 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).

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА МЕТОДАМИ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ

Оценка достоверности получаемых результатов имеет первостепенное значение, особенно при работе с малыми количествами веществ. Поэтому результаты экспериментальных измерений обрабатывают, используя методы математической статистики. Эти методы применяются для оценки случайных ошибок измерения.

В процессе эксперимента может быть получено n измеренных значений аналитического сигнала. Путем измерений и всех последующих расчетов могут быть получены конечные значения – результаты. Статистической обработке могут подвергаться как измеренные значения, так и результаты.

Прежде всего отбрасывают грубые промахи – результаты, которые заметно отличаются от величин остальных единичных определений и вызывают сомнения в их достоверности. Грубые промахи необходимо исключать из общего объема экспериментально полученных данных для того, чтобы обработка результатов количественного анализа была достоверной. С этой целью проводят так называемый Q-тест, если объем полученных данных невелик (3–10 параллельных определений).

Исключение грубых промахов (Q-тест).

1. Сначала все результаты определений располагают по порядку от наименьшего до наибольшего: $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ (n – число определений).

2. Для первого и последнего рассчитывают:

$$Q_1 = (x_2 - x_1) : (x_n - x_1);$$

$$Q_n = (x_n - x_{n-1}) : (x_n - x_1).$$

3. Рассчитанные значения Q_1 и Q_n сравнивают с табличными при заданном числе определений n и доверительной вероятности P . При проведении Q-теста доверительную вероятность чаще всего принимают $P = 0,90 = 90\%$. Если рассчитанные значения Q_1 и Q_n (или оба) оказываются больше табличных (см. табл. 7):

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

то результаты x_1 или x_n (или оба) считаются грубыми промахами и исключаются из ряда полученных данных.

4. Проводят аналогичные расчеты до тех пор, пока не будут исключены все грубые промахи.

В результате окончательный ряд данных окажется однородным и не будет отягощен грубыми промахами. Только после этого находят среднее арифметическое $\bar{x}_{\text{ср}}$ оставшихся значений x :

$$\bar{x}_{\text{ср}} = (x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n) : n$$

Таблица 7

Численные значения Q-критерия
при доверительной вероятности P и объеме выборки n

$P \backslash n$	3	4	5	6	7	8	9	10
0,90	0,94	0,76	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41
0,95	0,98	0,85	0,73	0,64	0,59	0,54	0,51	0,48
0,99	0,99	0,93	0,82	0,74	0,68	0,63	0,60	0,57

Дальнейшая обработка результатов подробно рассмотрена в пособии [3, с. 42–56], а также приведена в справочнике [4].

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

План-график прохождения лабораторного практикума по физико-химическим методам анализа

№ недели	Факультет I	Факультет II
1	Выполнение лабораторных работ в лабораториях оптических методов анализа (всего 7 работ)	Выполнение лабораторных работ в лабораториях электрохимических методов анализа и методов разделения (всего 7 работ)
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8	Коллоквиум по темам 1 и 2	Коллоквиум по темам 1 и 3
9	Выполнение лабораторных работ в лабораториях электрохимических методов анализа и методов разделения (всего 7 работ)	Выполнение лабораторных работ в лабораториях оптических методов анализа (всего 7 работ)
10		
11		
12		
13		
14		
15		
16	Коллоквиум по темам 3 и 4	Коллоквиум по темам 2 и 4
17	Выполнение зачетных работ	
	Сдача дифференцированного зачета	

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Программа коллоквиумов по разделу «Физико-химические методы анализа»

Тема 1. Введение

Аналитический сигнал (АС). Получение и измерение АС. Классификация методов аналитической химии по принципу получения АС. Классические и инструментальные методы анализа. Классификация инструментальных методов анализа. Различия между химическими,

физическими и физико-химическими методами анализа. Особенности инструментальных методов анализа, связанные с измерением АС.

Зависимость АС от концентрации (уравнение связи). Классификация приемов определения неизвестной концентрации в инструментальных методах анализа. Различия между прямыми и косвенными приемами определения неизвестной концентрации. Сущность и условия применимости каждого приема.

Метрологические характеристики инструментальных методов анализа.

Тема 2. Спектроскопические и другие оптические методы анализа

Общие вопросы. Классификация спектроскопических и других оптических методов анализа в зависимости от спектрального диапазона, в котором измеряют величину АС, и от явлений, происходящих при взаимодействии света с веществом.

Спектральные линии, резонансные спектральные линии. Основные характеристики спектральных линий и их использование для целей качественного и количественного анализа. Факторы, влияющие на длину волны и интенсивность линии в спектрах поглощения и спектрах испускания.

Классификация спектров по типу взаимодействия излучения с веществом и по природе частиц. Сравнительная характеристика спектров испускания и спектров поглощения. Сравнительная характеристика атомных и молекулярных спектров.

Эмиссионная фотометрия пламени. Сущность метода, его аналитические возможности и метрологические характеристики. Эмиссионные спектры, их происхождение, получение и регистрация. Основные характеристики линий эмиссионного спектра: длина волны и интенсивность. Их взаимосвязь с энергией перехода и использование для качественного и количественного анализа.

Процессы, протекающие в пламени при распылении в нем исследуемого раствора: атомизация, ионизация, самопоглощение, образование соединений. Возбуждение частиц в пламени, распределение Больцмана.

Зависимость интенсивности излучения от концентрации элемента в растворе. Процессы, приводящие к отклонению от линейной зависимости в области больших и малых концентраций. Влияние раз-

личных факторов на результаты пламенно-фотометрических определений. Мешающее влияние катионов и анионов на результаты анализа, фактор специфичности. 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. Спектры поглощения, их происхождение, получение и регистрация. Основные характеристики полос поглощения, их использование для качественного и количественного анализа. Внутренняя энергия частицы и ее составляющие. Вращательные, колебательные и электронные спектры поглощения, их применение в аналитической химии.

Классификация методов молекулярного абсорбционного анализа, их сущность, аналитические возможности и метрологические характеристики. ИК-спектроскопия, ее аналитические возможности. Фотометрические методы анализа: визуальная колориметрия, фотоколориметрия, спектрофотометрия. Общие черты и различия фотометрических методов. Методы визуальной колориметрии. Основные этапы и выбор условий фотометрического определения.

Основные величины, характеризующие светопоглощение, их взаимосвязь. Закон Бугера – Ламберта – Бера, условия его применимости. Причины отклонений от закона Бугера – Ламберта – Бера. Закон аддитивности светопоглощения.

Фотометрический и спектрофотометрический анализ двухкомпонентных смесей. Прямые и косвенные приемы определения неизвестной концентрации. Фотометрическое и спектрофотометрическое титрование, виды кривых титрования.

Основные узлы и общий принцип работы приборов абсорбционной спектроскопии. Источники света различных областей спектра. Монохроматизаторы. Светофильтры, выбор светофильтра для фотоколориметрического определения. Кюветы, выбор кювет для фотоколориметрического определения. Оптимальный интервал значений светопоглощения. Приемники света.

Атомно-абсорбционная спектроскопия. Сущность и аналитические возможности метода. Отличия этого метода от методов атомной эмиссионной спектроскопии и молекулярной абсорбционной спектроскопии.

Нефелометрия и турбидиметрия. Сущность методов, их аналитические возможности и метрологические характеристики. Взаимодействие света со взвешенными частицами. Закон Рэлея. Зависимость аналитического сигнала от концентрации вещества в нефелометрии и турбидиметрии. Условия проведения нефелометрических и турбидиметрических измерений.

Прямые и косвенные приемы определения неизвестной концентрации в турбидиметрии и нефелометрии. Нефелометрическое и турбидиметрическое титрование, вид кривых титрования.

Основные узлы и общий принцип работы приборов для нефелометрических и турбидиметрических определений.

Рефрактометрия. Сущность метода, его аналитические возможности и метрологические характеристики. Показатель преломления, факторы, влияющие на величину показателя преломления. Условия проведения рефрактометрических измерений.

Удельная и молярная рефракция. Формула Лорентца – Лоренца. Правило аддитивности молярных рефракций, использование его для анализа бинарных смесей.

Качественный и количественный рефрактометрический анализ. Способы определения концентрации вещества.

Основные узлы и общий принцип действия рефрактометров. Угол полного внутреннего отражения.

Тема 3. Электрохимические методы анализа

Общие вопросы. Классификация электрохимических методов анализа в зависимости от процессов, протекающих на электродах. Классификация методов по измеряемому параметру. Типы электрохимических ячеек.

Кондуктометрический метод анализа. Сущность, аналитические возможности и метрологические характеристики метода. Классификация кондуктометрических методов анализа: прямая и косвенная кондуктометрия (кондуктометрическое титрование); низко- и высокочастотная кондуктометрия.

Измерение аналитического сигнала. Кондуктометрическая ячейка, электроды, постоянная ячейки. Измерительные приборы.

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, уравнение Онзагера. Подвижность ионов, уравнение Кольрауша.

Прямая кондуктометрия: сущность метода, приемы нахождения неизвестной концентрации, применение в анализе.

Кондуктометрическое титрование: сущность метода, кривые титрования индивидуальных веществ и смесей для реакций кислотно-основного взаимодействия, осаждения, комплексообразования. Факторы, влияющие на четкость излома на кривых титрования в каждом случае.

Высокочастотное кондуктометрическое титрование, сущность метода и его особенности. Действие поля высокой частоты на раствор электролита, эффекты поляризации. Составляющие электропроводности высокочастотной кондуктометрической ячейки, факторы, влияющие на них. Общие черты и различия низкочастотной и высокочастотной кондуктометрии. Типы ячеек. Кривые высокочастотного кондуктометрического титрования индивидуальных веществ и их смесей.

Потенциометрический метод анализа. Сущность, аналитические возможности и метрологические характеристики метода. Уравнение Нернста. Факторы, влияющие на величину потенциала.

Способы проведения анализа в потенциометрии: прямая потенциометрия (ионметрия), потенциометрическое титрование. Графические способы определения к. т. т. Неводное потенциометрическое титрование, его преимущества.

Электроды в потенциометрии, их назначение, требования к ним. Электронообменные (металлические) и мембранные (ионоселективные) электроды, уравнения Нернста для них. Выбор системы электродов для проведения потенциометрического анализа: кислотно-основное титрование и определение pH раствора; окислительно-восстановительное титрование; осадительное титрование; комплексометрическое титрование. Стеклый электрод, принцип действия и потенциал его в кислой и щелочной средах (вывод). Потенциал асимметрии. Достоинства и недостатки стеклынного электрода. Хлорсеребряный электрод, уравнение Нернста для него.

Ионоселективные электроды (ИСЭ), их классификация в зависимости от материала мембраны. Причина возникновения потенциала на границе мембрана – раствор. Зависимость потенциала ИСЭ от активности определяемых ионов в отсутствие и в присутствии мешаю-

щих ионов, уравнение Никольского. Основные характеристики ИСЭ, их определение. Методы определения концентрации ионов с использованием ионоселективных электродов.

Электрогравиметрия и кулонометрия. Сущность методов, их аналитические возможности и метрологические характеристики. Электрогравиметрия и кулонометрия как безэталонные методы анализа, закон Фарадея. Условия электроосаждения (влияние температуры, pH, состава электролита, разности потенциалов между катодом и анодом). Электрогравиметрическое разделение веществ. Установки для проведения электрогравиметрического анализа.

Виды кулонометрического анализа. Кулонометрия при постоянном потенциале. Принципиальная схема установки. Способы определения количества электричества, израсходованного на проведение электрохимической реакции. Кулонометрия при постоянной силе тока. Принципиальная схема установки. Способы индикации к. т. т. при кулонометрическом титровании.

Вольтамперометрический метод анализа. Сущность метода. Классификация вольтамперометрических методов. Электроды, требования к ним. Явление поляризации электродов.

Полярграфия. Схема установки для полярграфического анализа. Особенности электролиза на ртутном капельном электроде. Диффузионный ток и причины его возникновения. Уравнение Ильковича. Предельный диффузионный ток. Миграционный ток, способы его подавления. Остаточный ток.

Полярграфическая волна. Высота волны. Потенциал полуволны. Уравнение полярграфической волны. Полярграфический спектр. Явления, искажающие вид полярграмм, и их устранение.

Качественный и количественный полярграфический анализ. Способы определения неизвестной концентрации в полярграфии. Амперометрическое титрование.

Инверсионная вольтамперометрия, особенности и аналитические возможности метода.

Тема 4. Методы разделения и концентрирования

Общие вопросы. Использование методов разделения и концентрирования в аналитических целях. Основные количественные характеристики разделения и концентрирования. Классификация методов разделения и концентрирования в зависимости от природы процесса,

физической природы двух фаз, количества элементарных актов (ступеней), вида равновесия.

Разделение и концентрирование путем одноступенчатого распределения между фазами. Экстракция, соосаждение и сорбция как методы разделения и концентрирования.

Ионный обмен. Иониты, их свойства. Виды ионитов. Строение органических синтетических ионитов. Основные закономерности ионного обмена, константа ионообменного равновесия. Основные физико-химические характеристики ионитов: влажность, набухание, обменная емкость. Виды обменной емкости и факторы, влияющие на величину обменной емкости. Применение ионитов в аналитической практике.

Хроматографические методы анализа. Общая характеристика хроматографических методов анализа: сущность, особенности и аналитические возможности методов. Классификация хроматографических методов анализа. Газовая хроматография (газоадсорбционная и газожидкостная).

Теоретические основы хроматографии. Параметры хроматографических пиков и их использование для качественного и количественного анализа. Оценка эффективности хроматографического разделения.

Аппаратура для газовой хроматографии. Принципиальная схема газового хроматографа. Назначение основных узлов. Устройства для ввода пробы, колонки. Детекторы: пламенно-ионизационный детектор и детектор по теплопроводности (катарометр).

Выбор оптимальных условий разделения и анализа при использовании метода газожидкостной хроматографии: выбор неподвижной жидкой фазы, твердого инертного носителя, газа-носителя и его скорости, объема пробы и температуры колонки.

Методы качественного анализа в газовой хроматографии. Методы количественного анализа в газовой хроматографии: абсолютной калибровки, внутренней нормализации, внутреннего стандарта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические методы анализа: Лаб. работы по курсу «Аналитическая химия» / Сост.: Т. Л. Залевская, О. Н. Чудновская, Г. Н. Устиченко, Е. В. Радион. – Мн.: БТИ, 1991. – 53 с.
2. Хроматографические методы анализа: Метод. указания к лабораторным занятиям по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» / Сост.: Н. А. Коваленко, Г. Н. Супиченко, А. Е. Соколовский, Е. В. Радион. – Мн.: БГТУ, 2003. – 34 с.
3. Методические указания по курсу «Аналитическая химия» / Сост.: В. А. Якубович, О. Н. Чудновская, Т. Л. Залевская, В. П. Белоусов. – Мн.: БТИ, 1987. – 57 с.
4. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Организация лабораторных занятий по физико-химическим методам анализа	6
1.1. Выполнение лабораторных работ	6
1.2. Ведение рабочего журнала и составление отчета	6
1.3. Контроль знаний	7
2. Электрохимические методы анализа	10
2.1. Потенциометрический метод анализа	10
Лабораторная работа № 3 (вариант 4). Определение серной и фосфорной кислоты при совместном присутствии	12
Лабораторная работа № 3 (вариант 5). Определение карбоната и гидрокарбоната при совместном присутствии	13
Вопросы для самоподготовки к работе 3 (варианты 4, 5)	14
Лабораторная работа № 3 (вариант 6). Определение хлоридов и иодидов в растворе при совместном присутствии	15
Вопросы для самоподготовки к работе 3 (вариант 6)	18
Лабораторная работа № 4 (вариант 2). Определение нитратов с использованием нитрат-селективного электрода	19
Вопросы для самоподготовки к работе 4 (вариант 2)	23
2.2. Кулонометрический метод анализа	23
Лабораторная работа № 5 (вариант 3). Определение хлоридов и нитратов при совместном присутствии	24
Вопросы для самоподготовки к работе 5 (вариант 3)	27
3. Оптические методы анализа	28
3.1. Фотометрические методы анализа	28
Лабораторная работа № 7 (вариант 6). Определение кальция (II)	31
Лабораторная работа № 7 (вариант 7). Определение кальция (II) и магния (II) при совместном присутствии	32
Вопросы для самоподготовки к работе 7 (варианты 6, 7)	36
3.2. Турбидиметрия и нефелометрия	37
Лабораторная работа № 9 (вариант 2). Определение сульфатов	41
Лабораторная работа № 9 (вариант 3). Определение хлоридов в электролите никелирования	42
Вопросы для самоподготовки к работе 9 (варианты 2, 3)	44
3.3. Эмиссионная фотометрия пламени	44

Лабораторная работа № 10 (вариант 6). Определение натрия и калия в почвенных вытяжках	47
Вопросы для самоподготовки к работе 10 (вариант 6)	48
3.4. Рефрактометрический метод анализа	48
Лабораторная работа № 11 (вариант 3). Определение органических веществ в бинарной смеси	50
Вопросы для самоподготовки к работе 11 (вариант 3)	51
4. Методы разделения	52
Лабораторная работа № 12 (вариант 3). Определение полной динамической обменной емкости катионита	52
Вопросы для самоподготовки к работе 12 (вариант 3)	56
Лабораторная работа № 13 (варианты 1, 2, 3). Определение солей с использованием катионитов	56
Лабораторная работа № 14 (вариант 5). Определение кобальта (II) и цинка (II) при совместном присутствии	57
5. Обработка результатов эксперимента методами математической статистики	60
Приложение 1. План-график прохождения лабораторного практикума по физико-химическим методам анализа	62
Приложение 2. Программа коллоквиумов по разделу «Физико-химические методы анализа»	62
Литература	69