

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Т. Н. Кийко

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Рекомендовано
учебно-методическим объединением высших учебных заведений
Республики Беларусь по химико-технологическому образованию
в качестве учебно-методического пособия для студентов
высших учебных заведений, обучающихся
по специальностям 1-48 01 01 «Химическая технология
неорганических веществ, материалов и изделий»,
1-48 01 02 «Химическая технология
органических веществ, материалов и изделий»,
1-48 02 01 «Биотехнология», 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды
и рациональное использование природных ресурсов»

Минск 2009

УДК 543.2.06(076.5+075.8)

ББК 24.46я73

К38

Рецензенты:

профессор кафедры аналитической химии БГУ,
доктор химических наук *А. Л. Гулевич*;
заведующий Государственной лабораторией пробирного анализа
УП «Унидрагмет БГУ» кандидат химических наук *М. Я. Таразевич*

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

Кийко, Т. Н.

К38 Физико-химические методы анализа. Лабораторный практикум : учеб.-метод. пособие для студентов специальностей 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», 1-48 02 01 «Биотехнология», 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» / Т. Н. Кийко; под ред. Е. В. Радион. – Минск : БГТУ, 2009. – 66 с.

ISBN 978-985-434-889-6.

Учебно-методическое пособие содержит информацию об организации лабораторных занятий и описание ряда лабораторных работ по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» с краткими теоретическими основами соответствующих физико-химических методов анализа. Приведены методические рекомендации по выполнению лабораторных работ и расчетам результатов.

УДК 543.2.06(076.5+075.8)

ББК 24.46я73

ISBN 978-985-434-889-6

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2009
© Кийко Т. Н., 2009

ПРЕДИСЛОВИЕ

Назначение данного учебно-методического пособия – обеспечить эффективное выполнение студентами лабораторного практикума по разделу «Физико-химические методы анализа» дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» и повысить качество подготовки специалистов химико-технологических специальностей.

Пособие составлено в соответствии с Типовой учебной программой для высших учебных заведений по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» [1].

С помощью физико-химических методов в настоящее время выполняется большинство массовых химических анализов в химической и пищевой промышленности, сельском хозяйстве, биологии и биотехнологии, медицине, в службе контроля загрязненности окружающей среды.

Использование физико-химических методов позволяет решить целый комплекс задач, вызванных потребностями современной науки и техники: снижение предела обнаружения, повышение точности и экспрессности анализа, повышение избирательности определения.

В лабораторный практикум включены лабораторные работы с применением современных физико-химических методов анализа (электрохимических, оптических, разделения и концентрирования), используемых в заводских и научных лабораториях и ориентированных на решение разнообразных химико-технологических задач.

Выполнение лабораторных работ способствует максимально полному усвоению студентами содержания изучаемого курса и методик анализа за ограниченное время лабораторного практикума.

При подготовке пособия использовался многолетний опыт проведения лабораторных практикумов по физико-химическим методам анализа преподавателями кафедры аналитической химии БГТУ и учтены возможности современной химико-аналитической аппаратуры.

1. ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА

Перед выполнением лабораторного практикума по физико-химическим методам анализа студенты в обязательном порядке проходят инструктаж по технике безопасности и расписываются в журнале учета инструктажа.

Выполнение практикума в каждой лаборатории организовывается маршрутным способом. Учебная группа разделяется на бригады по 2–3 человека, каждая из которых выполняет отдельную лабораторную работу по конкретной теме. На следующем занятии бригадам предлагаются лабораторные работы по новым темам. Таким образом, в течение практикума каждый студент выполняет ряд лабораторных работ по составленному преподавателем графику (маршруту), переходя от одного рабочего места (прибора, установки) к другому.

Маршрутное выполнение лабораторного практикума позволяет оборудовать лабораторию различными приборами и обеспечить изучение разнообразных методов анализа всеми студентами. Преподаватели составляют маршруты оптимальным для каждой бригады образом, чтобы охватить максимальное число различных методов анализа.

К каждой лабораторной работе студенты допускаются только после собеседования с преподавателем.

Основной теоретический материал, необходимый для понимания и усвоения изучаемой темы и выполнения лабораторных работ по этой теме, приведен в начале каждой темы и отражен в сущности лабораторной работы. Более подробно и глубоко теоретический материал излагается на лекциях и в издании [2].

Описание лабораторных работ в данном пособии выполнено максимально четко и подробно, чтобы обеспечить их понимание и правильное выполнение каждым студентом.

Для закрепления изученного материала в конце каждой лабораторной работы приведены вопросы.

1.1. Организация рабочего места

Для выполнения каждой работы в лаборатории отведено отдельное рабочее место, где установлено соответствующее оборудование и подготовлены необходимые реактивы и посуда. Растворы кислот, щелочей и аммиака находятся в вытяжном шкафу.

На каждом занятии преподаватель назначает дежурного. Во время выполнения лабораторных работ каждая бригада должна поддерживать порядок на своем рабочем месте. По окончании работы следует вымыть посуду и привести рабочее место в порядок, после чего сдать его дежурному. После занятия дежурный сдает лабораторию лаборантам.

1.2. Оформление лабораторных работ и составление отчета

Все лабораторные работы студенты оформляют в отдельной тетради – рабочем журнале – либо используют заранее подготовленные распечатки электронного рабочего журнала, в которые заносят результаты и расчеты.

По каждой выполненной работе отчет составляется студентом индивидуально и предоставляется преподавателю для проверки.

План составления отчета:

- 1) дата выполнения работы;
- 2) название работы;
- 3) цель работы;
- 4) сущность работы (кратко);
- 5) используемые реагенты;
- 6) посуда и оборудование, необходимые для выполнения работы;
- 7) ход выполнения работы (кратко основные операции);
- 8) экспериментальные данные (очень подробно, с соблюдением всех правил записи результатов и единиц измерений);
- 9) графики на миллиметровой бумаге или в компьютерном исполнении (если используется графический способ нахождения неизвестной концентрации);
- 10) расчет результатов анализа (подробно, с пояснениями), в т. ч. с применением методов математической обработки данных;
- 11) оценка погрешности определения (после проверки результата преподавателем);
- 12) выводы по исследовательской части работы (если требуется).

Лабораторная работа считается выполненной успешно, если погрешность определения не превышает допустимых значений.

Рабочие растворы можно выливать только после проверки результата преподавателем.

Следует обратить особое внимание на недопустимость записи результатов анализа на отдельных листочках или черновиках! Результаты измерений и расчеты следует сразу заносить в рабочий журнал!

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

Таблица 1

Точность измеряемых величин

| Измеряемая величина | Средство измерения | Пример записи | Точность измерения |
|--|---|--|--------------------|
| V , мл (при использовании точной мерной посуды) | Пипетка, бюретка | 25,00 мл 12,45 мл | $\pm 0,05$ мл |
| | Мерная колба | 100,0 мл | $\pm 0,1$ мл |
| V , мл (при использовании мерной посуды с ориентировочными делениями) | Мерный стакан, мерный цилиндр, мензурка | 15 мл 3 мл | ± 1 мл |
| m , г | Аналитические весы | 0,1235 г | $\pm 0,0001$ г |
| | Технические весы | 0,17 г | $\pm 0,01$ г |
| Другие аналитические сигналы: χ , мСм/см; E , мВ; рН; τ , с; I , мА, мкА; A ; $A_{\text{каж}}$; n_D^{20} | Приборы стрелочного типа | С точностью, не превышающей $1/2$ цены деления на конкретном участке шкалы | |
| | Приборы с цифровым табло | С точностью, соответствующей минимально возможной дискретности показаний табло | |

Соблюдение определенных правил, связанных с точностью расчета величин (см. табл. 2) и правил округления чисел, является обязательным.

Таблица 2

Точность расчета величин

| Рассчитываемые величины | Точность расчета | Пример записи |
|---------------------------------------|--|---------------|
| m , г | $\pm 0,0001$ г | 0,1278 г |
| ω , % | $\pm 0,01\%$ | 8,65% |
| ω , доли ед. | $\pm 0,0001$ | 0,0865 |
| Атомная масса, молярная масса, г/моль | С точностью, указанной в табл. Д. И. Менделеева или в справочниках [3], [4] | 15,9994 |
| C , моль/л | 4 значащие цифры | 0,1025 М |
| ρ^* , г/л | | 0,09168 г/л |
| n , моль, ммоль | | 6,728 ммоль |
| Другие величины | Должна соответствовать точности наименее точной величины, взятой для расчета | — |

Во многих лабораторных работах необходимо рассчитывать концентрации приготовленных стандартных растворов с учетом разбавления. Расчет проводится по закону эквивалентов:

$$C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}} = C_{\text{конечн}} \cdot V_{\text{конечн}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ и $V_{\text{исх}}$ – концентрация и объем исходного концентрированного раствора; $C_{\text{конечн}}$ и $V_{\text{конечн}}$ – концентрация и объем конечного разбавленного раствора.

Студенты, полностью выполнившие программу лабораторного практикума и допущенные к собеседованию по результатам выполнения контрольной работы, допускаются к сдаче зачета.

2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

В потенциометрическом методе анализа для проведения измерений используют гальванический элемент, включающий два электрода. Электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемых ионов, называется **индикаторным**. Для измерения потенциала индикаторного электрода используют второй электрод – **электрод сравнения**, потенциал которого постоянен и не зависит от состава анализируемого раствора. Для измерения потенциала электроды подключают к рН-метру или иономеру и измеряют ЭДС гальванического элемента.

В качестве индикаторных используют различные виды электродов: ионоселективные (мембранные) и металлические электроды.

Ионоселективные электроды (ИСЭ) – это электрохимические датчики, позволяющие избирательно определять активность одних ионов в присутствии других. Они обычно представляют собой трубку из химически инертного материала, которая заканчивается ионоселективной мембраной. В зависимости от материала мембраны электроды бывают: стеклянные (с мембраной из особого сорта стекла), пленочные (с жидкой пластифицированной мембраной, например нитрат-селективный электрод) и др. Трубка заполнена раствором с постоянной активностью определяемых ионов, в который погружен внутренний электрод сравнения.

В качестве электрода сравнения чаще всего применяют хлорид-серебряный электрод.

Для определения неизвестной концентрации вещества в потенциометрии используют прямые методы и потенциометрическое титрование.

2.1. Прямая потенциометрия

Для определения неизвестной концентрации вещества в прямой потенциометрии используют зависимость равновесного потенциала E электрода от активности a или концентрации вещества C в растворе, которая в общем виде описывается уравнением Нернста.

В случае ионоселективных электродов уравнение Нернста имеет следующий вид:

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{z} \lg a_i, \quad (2)$$

где const – постоянная для данного электрода величина; z – заряд иона с учетом знака.

В прямой потенциометрии определение неизвестной концентрации проводится расчетным путем по уравнению Нернста, методом градуировочного графика и методом добавок.

Чаще всего используют **метод градуировочного графика**. Для этого готовят серию стандартных растворов с различными концентрациями определяемого иона и проводят измерения потенциала в этих растворах. Все растворы готовятся на фоне индифферентного электролита с целью создания постоянной ионной силы. Тогда уравнение Нернста можно записать в виде:

$$E = \text{const}' + \frac{0,059}{z} \lg C_i. \quad (3)$$

Используя полученные данные, строят градуировочный график в координатах $E - \lg C$ или $E - pC$, где $pC = -\lg C$. Измерив потенциал электрода в анализируемом растворе, по графику определяют неизвестную концентрацию ионов (рис. 1).

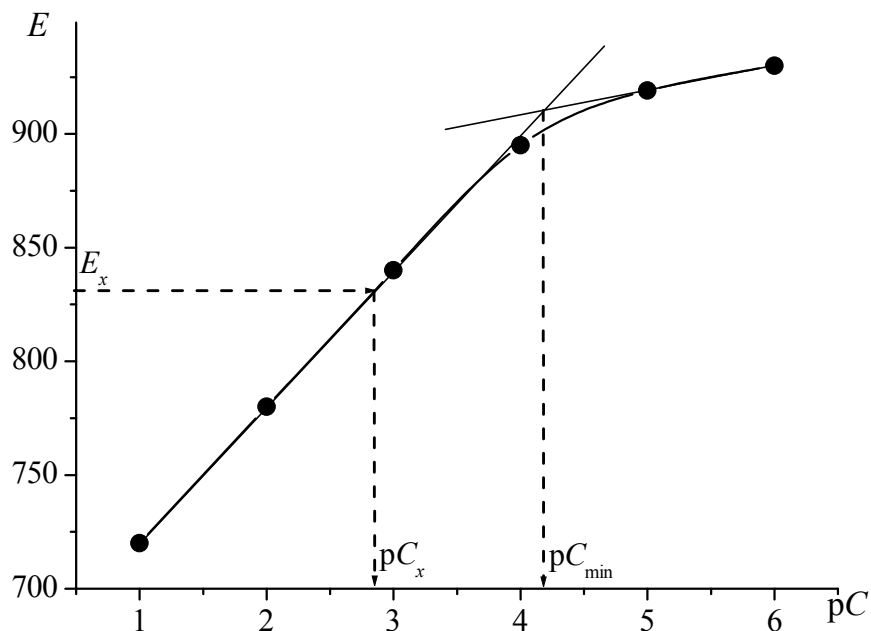


Рис. 1. Градуировочный график ионоселективного электрода

В присутствии мешающих ионов потенциал ионоселективного электрода описывается уравнением Никольского (модифицированным уравнением Нернста):

$$E = \text{const}' + \frac{0,059}{z} \lg(C_A + k_{A/B} \cdot C_B^{z_A/z_B}), \quad (4)$$

где C_A и C_B – концентрации определяемого иона А и мешающего иона В; $k_{A/B}$ – потенциометрический коэффициент селективности по отношению к иону А в присутствии мешающего иона В; z_A и z_B – заряды ионов А и В.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

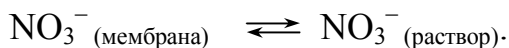
Определение нитратов с использованием нитрат-селективного электрода

Цель работы.

Определить основные электрохимические характеристики нитрат-селективного электрода и сделать вывод о пригодности его для проведения анализа; определить массу NO_3^- (г) в анализируемой пробе.

Сущность работы.

Главным рабочим элементом нитрат-селективного электрода является полупроницаемая мембрана с электродноактивным веществом. Это вещество содержит определяемые нитрат-ионы, которые способны обмениваться на соответствующие ионы из раствора:

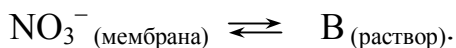


Примером таких веществ являются четвертичные аммониевые соли общей структуры $\text{R}_4\text{N}^+\text{NO}_3^-$.

Потенциал нитрат-селективного электрода описывается уравнением

$$E = \text{const}' - 0,059 \lg C_{\text{NO}_3^-}. \quad (5)$$

В присутствии мешающих ионов на границе «мембрана–раствор» может протекать реакция обмена с посторонними ионами В:



Тогда потенциал нитрат-селективного электрода описывается уравнением Никольского:

$$E = \text{const}' - 0,059 \lg(C_{\text{NO}_3^-} + k_{\text{NO}_3^-/\text{В}} \cdot C_{\text{В}}^{1/z_{\text{В}}}). \quad (6)$$

Основными электрохимическими характеристиками любого ИСЭ являются интервал выполнения электродной функции, крутизна электродной функции, нижний предел обнаружения потенциалопределяющего иона, коэффициент селективности и время отклика ИСЭ. Первые четыре из них определяются по градуировочному графику.

Интервал выполнения (Нернстовская область) электродной функции – это интервал прямолинейной зависимости $E - pC$. Он ограничен верхним (максимальная концентрация) и нижним (минимальная концентрация) пределами обнаружения. Из градуировочного графика ИСЭ (рис. 1) видно, что в области низких концентраций наблюдается отклонение от линейности, т. е. уравнение Нернста для данного электрода не выполняется.

Нижний предел обнаружения потенциалопределяющего иона (C_{\min}) – это минимальная концентрация иона, определяемая с помощью данного электрода. Для определения C_{\min} чаще всего экстраполируют линейные участки зависимости $E - pC$ до их пересечения (рис. 1). Полученная точка пересечения соответствует на оси pC величине $-\lg C_{\min}$. Например, для нитрат-селективного электрода ЭМ-NO₃-01 согласно паспортным данным предел обнаружения должен быть не выше чем 10^{-4} моль/л.

Крутизна (наклон) электродной функции – это угловой коэффициент наклона градуировочного графика, построенного в координатах $E - pC$. Он определяет чувствительность электрода и численно равен предлогарифмическому множителю в уравнении Нернста ($0,059 / z$). Таким образом, для однозарядных ионов эта величина должна составлять 59 мВ, для двухзарядных – 29,5 мВ. Обычно, если величина наклона отличается от теоретической не более чем на 10–20% и устойчиво воспроизводится, электрод можно использовать для проведения анализа. Например, нитрат-селективный электрод считается годным, если наклон линейного участка составляет 50–70 мВ/pNO₃.

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.

Для определения коэффициента селективности в данной работе используется **метод смешанных растворов** с постоянной активностью мешающего иона. Все стандартные растворы для построения градуировочного графика готовятся не на дистиллированной воде, а на фоне мешающего иона постоянной концентрации (например 0,1 М

раствора Cl^-). Данный фон позволяет поддерживать постоянное значение ионной силы всех растворов. После проведения измерений и построения градуировочного графика коэффициент селективности рассчитывают по формуле

$$k_{\text{NO}_3^-/\text{B}} = \frac{C_{\min}(\text{NO}_3^-)}{C(\text{B})^{1/z_{\text{B}}}}, \quad (7)$$

где $C_{\min}(\text{NO}_3^-)$ – значение предела обнаружения электрода (см. рис. 1), моль/л; $C(\text{B})$ – концентрация мешающего иона В (SO_4^{2-} , Cl^- или др.), моль/л; z_{B} – заряд иона В.

Нитрат-селективный электрод, используемый в данной работе, считается годным, если значение коэффициента селективности не превышает табличного значения (табл. 3)

Таблица 3

Коэффициенты селективности нитрат-селективного электрода в присутствии мешающих ионов В

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

Время отклика – это время достижения равновесного (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.

Реактивы.

Стандартный 0,1000 М раствор KNO_3 ; фоновый раствор – раствор сильного электролита высокой концентрации (0,1–1,0 М).

Посуда и оборудование.

Мерные колбы вместимостью 50,0 мл; стаканы вместимостью 50 мл; пипетки градуированные для отмеривания объемов 5,0 или 10,0 мл; рН-метр или иономер любой марки; индикаторный электрод – нитрат-селективный; электрод сравнения – хлоридсеребряный; магнитная мешалка; стержень магнитной мешалки.

Выполнение работы.

Подготовка иономера и электродов к работе. Включить иономер и прогреть в течение 10–15 минут. Обратите внимание, что

электроды хранятся в различных растворах: нитрат-селективный электрод – в растворе KNO_3 , хлоридсеребряный – в дистиллированной воде! По окончании работы следует обязательно опустить электроды в эти же стаканы с растворами.

Перед началом работы электроды следует промыть: для этого наполнить стакан дистиллированной водой, опустить в него стержень магнитной мешалки и погрузить электроды в воду на глубину не менее 1–1,5 см. Включить магнитную мешалку. *Интенсивность перемешивания при потенциометрических измерениях должна быть невысокой.* Через 1–2 минуты отметить значение потенциала E (мВ). Вынуть электроды из стакана и заменить дистиллированную воду. Повторять промывание электродов до практически одинаковых значений потенциала в двух последовательных порциях дистиллированной воды.

Приготовление стандартных растворов KNO_3 . Для построения градуировочного графика следует приготовить стандартные растворы KNO_3 с концентрациями $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Так как диапазон концентраций очень широкий и составляет несколько порядков, то приготовить самые разбавленные растворы из исходного стандартного 0,1000 М раствора KNO_3 нельзя. В таких случаях используют метод последовательных разбавлений.

Пипеткой отобрать 5,0 мл 0,1000 М раствора KNO_3 в мерную колбу вместимостью 50,0 мл и довести раствор до метки фоновым раствором сильного электролита, содержащего мешающие ионы. *Электролит и его концентрацию указывает преподаватель.* Перемешать полученный раствор, концентрация которого составит $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (см. формулу (1) с. 7).

Пипетку промыть (обязательно!), отобрать 5,0 мл приготовленного $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, довести раствор до метки тем же фоновым раствором и перемешать.

Аналогично приготовить остальные стандартные растворы. Рассчитать их концентрации по формуле (1) (с. 7). Данные занести в табл. 4 для записи результатов.

Таблица 4

Данные для построения градуировочного графика

| № колбы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | Анализируемый раствор |
|----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|
| $C(\text{KNO}_3)$, моль/л | $1 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | |
| pC | | | | | | |
| E , мВ | | | | | | |

Проведение измерений. Измерения E следует проводить последовательно, переходя от растворов с меньшими концентрациями к растворам с большими концентрациями.

В стакан для измерений залить раствор с наименьшей концентрацией $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, опустить стержень магнитной мешалки и погрузить электроды в раствор на глубину не менее 1–1,5 см. Включить магнитную мешалку. Дождаться установления постоянного значения E (в этот момент на границе «электрод – раствор» устанавливается равновесие) и записать значение в таблицу. Вынуть электроды из раствора.

Промывать электроды дистиллированной водой не обязательно, так как при последующих измерениях концентрации возрастают в 10 раз, достаточно осторожно промокнуть электроды фильтровальной бумагой (не протирать во избежание повреждения мембраны!).

В стакан залить раствор с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л и провести измерение потенциала. Повторить измерения потенциала в остальных стандартных растворах. Результаты занести в таблицу. Затем провести отмывку электродов в дистиллированной воде до постоянного потенциала как указано выше.

Определение характеристик нитрат-селективного электрода. Используя результаты измерений, построить градуировочный график в координатах E , мВ, – pNO_3 .

По графику определить область прямолинейной зависимости E электродной системы от величины pNO_3 , т. е. интервал выполнения электродной функции.

Для определения значения нижнего предела обнаружения необходимо продлить линейные участки на кривой до пересечения и по точке излома найти величину $C_{\min}(NO_3^-)$. Сравнить с паспортными данными.

Рассчитать величину потенциометрического коэффициента селективности нитрат-селективного электрода по отношению к выбранному постороннему иону по формуле (7) (с. 12) и сравнить ее с паспортным значением (узнать у преподавателя). Если рассчитанное значение $k_{A/B}$ значительно превышает паспортное, то электрод недостаточно селективен в присутствии мешающих ионов В.

Определить угловой коэффициент наклона градуировочной кривой как $\Delta E / \Delta pNO_3$ и сравнить его с теоретическим значением.

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

Количественное определение нитратов с помощью нитрат-селективного электрода. Получить анализируемый раствор в мерную колбу вместимостью 50,0 мл. Довести его до метки тем же фоновым раствором и тщательно перемешать.

Провести измерение E_x таким же образом, как и для стандартных растворов. После окончания измерений промыть электроды дистиллированной водой и погрузить их в соответствующие растворы для хранения.

По градуировочному графику определить pNO_3 в анализируемом растворе (см. рис. 1). Используя полученное значение, рассчитать концентрацию, а затем массу NO_3^- в анализируемом растворе (г) по формуле

$$m(NO_3^-) = C(NO_3^-) \cdot V_{p-ра} \cdot M(NO_3^-).$$

Вопросы к лабораторной работе № 1

1. Индикаторные электроды и электроды сравнения в потенциометрии.
2. Обоснуйте выбор системы электродов для ионометрического определения нитратов.
3. Основные электрохимические характеристики ИСЭ.
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. Потенциометрическое титрование

Измерение потенциала электрода можно использовать для определения точки эквивалентности в титриметрическом анализе. В зависимости от состава анализируемого раствора и протекающей при титровании реакции выбираются подходящие электроды.

Например, если в ходе титрования изменяется рН раствора, то используют индикаторный электрод, селективный к ионам водорода H^+ (стеклянный); если в растворе протекает окислительно-восстановительная реакция, то используют индикаторный электрод, реагирующий на изменение окислительно-восстановительного потенциала раствора (платиновый) и т. д. В качестве электрода сравнения почти всегда применяют хлоридсеребряный электрод.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Определение серной и фосфорной кислоты при совместном присутствии

Цель работы.

Определить массу H_2SO_4 и H_3PO_4 в смеси методом потенциометрического титрования.

Сущность работы.

При титровании смеси кислот H_2SO_4 и H_3PO_4 щелочью на кривой титрования наблюдается два скачка (рис. 2).

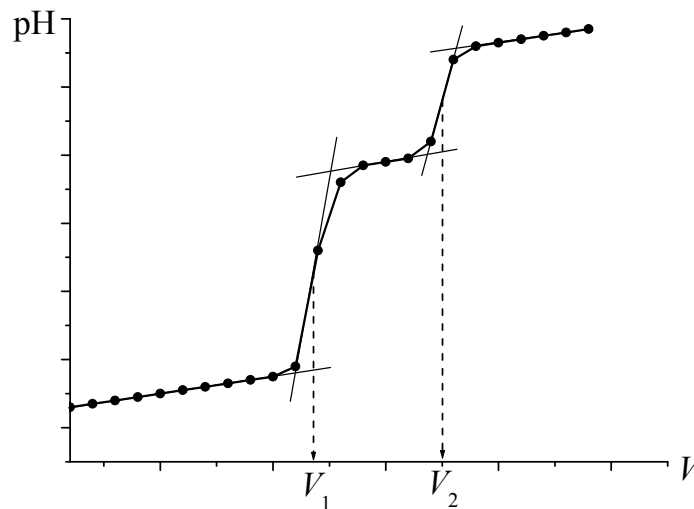
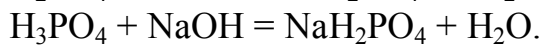
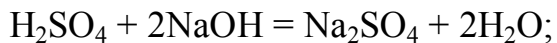
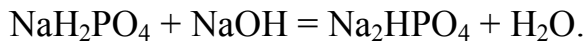


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования смеси H_2SO_4 и H_3PO_4

Первый скачок отвечает оттитровыванию всей кислоты H_2SO_4 , а также H_3PO_4 по первой ступени:



Второй скачок соответствует оттитровыванию H_3PO_4 по второй ступени:



Таким образом, объем титранта в первой точке эквивалентности V_1 соответствует оттитровыванию всей H_2SO_4 и H_3PO_4 по первой ступени, а объем титранта во второй точке эквивалентности V_2 соответствует оттитровыванию всей H_2SO_4 и H_3PO_4 по двум ступеням.

Соответственно, на титрование H_3PO_4 по одной ступени расходуется объем $V_2 - V_1$, а на титрование всей H_2SO_4 расходуется объем $V_1 - (V_2 - V_1) = 2V_1 - V_2$.

Реактивы.

Стандартный 0,1000 М (или другой) раствор щелочи (NaOH или KOH).

Посуда и оборудование.

Бюретка; стаканы вместимостью 100–150 мл; рН-метр или иономер любой марки; индикаторный электрод – стеклянный; электрод сравнения – хлоридсеребряный; магнитная мешалка; стержень магнитной мешалки.

Выполнение работы.

Подготовка иономера и электродов к работе. Включить иономер и прогреть в течение 10–15 минут.

Промыть электроды: для этого наполнить стакан дистиллированной водой, опустить в него стержень магнитной мешалки и погрузить электроды в воду на глубину не менее 1–1,5 см. Включить магнитную мешалку. Через 1–2 минуты отметить значение рН.

Вынуть электроды из стакана и заменить дистиллированную воду в стакане. Повторять промывание электродов до показаний рН дистиллированной воды 5,0–5,5.

Проведение титрования. Заполнить бюретку стандартным раствором щелочи (*не забыть удалить пузырьки воздуха из нижней части бюретки!*).

Получить анализируемый раствор в стакан для титрования, добавить ~70–100 мл дистиллированной воды, опустить в стакан стержень магнитной мешалки и погрузить электроды в раствор на глубину не менее 1–1,5 см. Включить магнитную мешалку.

Дождаться установления постоянного значения рН (в этот момент на границе «электрод – раствор» устанавливается равновесие) и записать значение в рабочий журнал (табл. 5).

Таблица 5

Результаты потенциометрического титрования смеси кислот

| V , мл | рН | ΔV | ΔpH | $\Delta \text{pH} / \Delta V$ |
|----------|----|------------|--------------------|-------------------------------|
| 0 | | | | |
| 0,5 | | | | |
| ... | | | | |

Затем добавить в анализируемый раствор 0,5 мл стандартного раствора щелочи из бюретки, дождаться установления постоянного значения рН и записать значение в таблицу с указанием добавленного объема титранта.

Продолжить титрование, добавляя по 0,2–0,5 мл стандартного раствора щелочи и фиксируя значение рН после добавления каждой порции титранта. *Обычно время установления постоянного значения рН не превышает 1 минуты, но вблизи точек эквивалентности (в области скачков титрования) возможно более медленное установление равновесия, поэтому следует не спешить отмечать показания прибора, а ожидать установления постоянных значений в течение 2–3 минут.*

Титрование прекращается после второго скачка, когда значение рН раствора практически не меняется или изменение небольшое и равномерное. После окончания титрования электроды промыть дистиллированной водой и погрузить в стакан с дистиллированной водой для хранения.

Расчет результатов. Построить кривые титрования: интегральную в координатах рН – V , мл, и дифференциальную в координатах $\Delta\text{pH} / \Delta V$ и V , мл.

Для построения дифференциальной кривой следует рассчитать ΔV и ΔpH как разности двух соседних значений ($\Delta V = V_{i+1} - V_i$, $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{i+1} - \text{pH}_i$) и затем рассчитать отношение $\Delta\text{pH} / \Delta V$, соответствующее каждому значению V , кроме $V = 0$ мл. Результаты расчетов занести в таблицу.

Для нахождения объемов титранта в точках эквивалентности по интегральной кривой следует определить точки перегибов кривой титрования. Для этого нужно продлить линейные участки кривой (до скачка, в области скачка и после скачка) и найти середину отрезка между точками пересечения линейных участков (рис. 2).

Объемы титранта в точках эквивалентности на дифференциальной кривой следует определить по положениям максимумов (рис. 3).

Используя закон эквивалентов $n(\frac{1}{z}\text{X}) = n(1\text{NaOH})$, по полученным значениям объемов титранта в точках эквивалентности рассчитать массу (г) каждого компонента в выданной для анализа пробе:

$$\begin{aligned} m(\text{H}_3\text{PO}_4) &= C(1\text{NaOH}) \cdot (V_2 - V_1) \cdot M(1\text{H}_3\text{PO}_4); \\ m(\text{H}_2\text{SO}_4) &= C(1\text{NaOH}) \cdot (2V_1 - V_2) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4). \end{aligned}$$

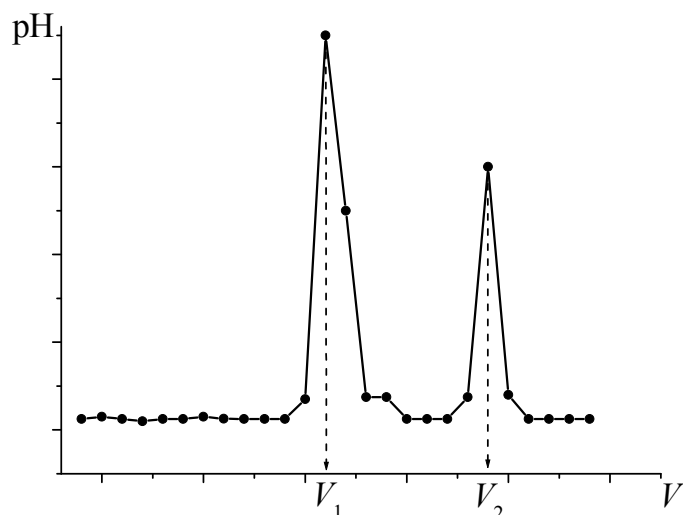


Рис. 3. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

Определение кобальта (II) и цинка (II) при совместном присутствии

Цель работы.

Определить массу кобальта (II) и цинка (II) в анализируемом растворе (г).

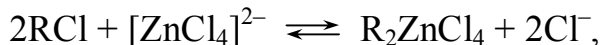
Сущность работы.

Поскольку Zn^{2+} и Co^{2+} обладают достаточно близкими химико-аналитическими свойствами, то для определения их при совместном присутствии часто необходимо провести предварительное разделение. В данной лабораторной работе предлагается провести такое разделение с помощью ионного обмена на анионите.

Иониты – это высокомолекулярные полиэлектролиты различного строения и состава, которые при погружении в раствор электролита поглощают из него катионы или анионы, выделяя в раствор эквивалентное число ионов с зарядом того же знака. Между катионитом и раствором происходит обмен катионами, между анионитом и раствором – обмен анионами.

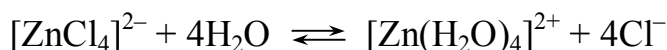
Разделение ионов Zn^{2+} и Co^{2+} на анионите основано на способности Zn^{2+} образовывать анионные комплексы с хлорид-ионами, в то время как Co^{2+} не образует устойчивых хлоридных комплексов. По-

этому 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 $[ZnCl_4]^{2-}$, через колонку с анионитом в хлоридной форме комплексные анионы $[ZnCl_4]^{2-}$ поглощаются анионитом и задерживаются в колонке:



а катионы Co^{2+} не сорбируются анионитом и проходят через колонку, не задерживаясь.

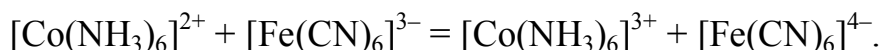
После вымывания Co^{2+} колонку промывают дистиллированной водой. При этом цинк (II) переходит в катионную форму за счет разрушения хлоридных комплексов:



и вымывается из колонки.

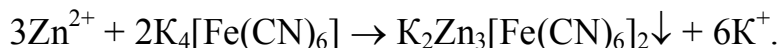
После разделения проводят определение Zn^{2+} и Co^{2+} методом потенциометрического титрования.

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



В этой окислительно-восстановительной реакции фактор эквивалентности $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ равен 1.

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



В этой реакции обмена фактор эквивалентности Zn^{2+} равен $3/2$.

Реактивы.

2 н. и 4 н. растворы HCl; 25%-ный раствор NH_4OH ; стандартный 0,05000 М раствор $K_3[Fe(CN)_6]$; стандартный 0,05000 М раствор $K_4[Fe(CN)_6]$; ацетоновый раствор NH_4CNS .

Посуда и оборудование:

Ионообменная колонка с набухшим анионитом АВ-17; стеклянная воронка; стаканы вместимостью 150 мл (3 шт.); 2 бюретки; коническая пробирка; рН-метр или иономер любой марки; индикаторный электрод – платиновый; электрод сравнения – хлоридсеребряный; магнитная мешалка; стержень магнитной мешалки; фильтровальная бумага.

Выполнение работы.

Подготовка ионита. Перед работой анионит следует перевести в хлоридную форму. Для этого через колонку нужно пропустить ~100 мл 2 н. HCl.

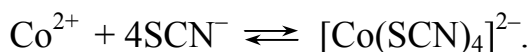
Необходимый объем 2 н. HCl через воронку постепенно заливать в колонку, с помощью винтового зажима отрегулировать скорость вытекания раствора примерно до 1 капли в секунду.

При работе с колонкой необходимо следить за тем, чтобы в слой ионита не попадал воздух. Во избежание этого поверхность ионита всегда должна быть покрыта раствором не менее чем на 3 см, поэтому следует постоянно следить за уровнем раствора над слоем ионита. По окончании пропускания раствора перекрыть винтовой зажим.

Разделение ионов цинка (II) и кобальта (II). Получить анализируемый раствор (4–6 мл) в стакан, прилить к нему приблизительно равный объем 4 н. HCl. Подставить под колонку чистый стакан. Анализируемый раствор залить в колонку и отрегулировать скорость вытекания раствора примерно до 1 капли в секунду. Остатки анализируемого раствора со стенок стакана смыть в колонку небольшим количеством 2 н. HCl.

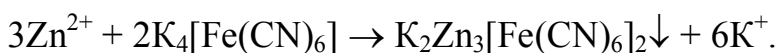
Пропустить через колонку ~50–60 мл 2 н. HCl вслед за анализируемым раствором с целью полного вымывания ионов Co^{2+} .

После этого проконтролировать полноту вымывания Co^{2+} капельной реакцией с роданидом аммония. Для этого на фильтровальную бумагу нанести каплю реактива и каплю элюата; появление синей окраски свидетельствует о присутствии кобальта (II):



Подставить под колонку второй стакан и пропустить ~120 мл дистиллированной воды. При этом из колонки вымывается Zn^{2+} .

После пропускания всего объема дистиллированной воды проконтролировать полноту вымывания Zn^{2+} качественной реакцией с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Для этого в коническую пробирку собрать 3–5 капель элюата и добавить 1 каплю реактива; появление белой мути свидетельствует о присутствии цинка (II):



В результате ионы Co^{2+} и Zn^{2+} оказываются разделенными.

Подготовка иономера и электродов к работе. Заранее включить иономер и прогреть в течение 10–15 минут.

Промыть электроды: для этого наполнить стакан дистиллированной водой, опустить в него стержень магнитной мешалки и погрузить электроды в воду на глубину не менее 1–1,5 см. Включить магнитную мешалку и перемешивать ~30 с.

Вынуть электроды из стакана и заменить дистиллированную воду. Повторить промывание.

Определение кобальта (II). В стакан с элюатом, содержащим ионы Co^{2+} , прибавить 25–30 мл 25%-ного раствора NH_4OH до $\text{pH} = 10$ (контролировать с помощью универсальной индикаторной бумаги) и ~50 мл дистиллированной воды.

Заполнить одну из бюреток стандартным 0,05000 М раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (не забыть удалить пузырек воздуха из нижней части бюретки!).

В стакан с раствором кобальта (II) опустить стержень магнитной мешалки и погрузить электроды в раствор на глубину не менее 1–1,5 см. Включить магнитную мешалку.

Добавить в анализируемый раствор 0,2 мл титранта из бюретки, дожидаясь установления равновесного значения потенциала E (мВ) и записать его в рабочий журнал с указанием добавленного объема титранта (табл. 6).

Таблица 6

Результаты потенциометрического титрования кобальта (II)

| V , мл | E , мВ | ΔV | ΔE | $\Delta E / \Delta V$ |
|----------|----------|------------|------------|-----------------------|
| 0 | | | | |
| 0,2 | | | | |
| ... | | | | |

Продолжить титрование, добавляя по 0,2 мл титранта и фиксируя значение E после добавления каждой порции. Титрование прекращается после скачка, когда значение потенциала E практически не меняется или его изменение небольшое и равномерное.

После окончания титрования промыть электроды дистиллированной водой (как описано выше).

По результатам титрования построить кривые титрования: интегральную в координатах E , мВ – V , мл, и дифференциальную в координатах $\Delta E / \Delta V$ и V , мл.

Для построения дифференциальной кривой следует рассчитать ΔV и ΔE как разности двух соседних значений ($\Delta V = V_{i+1} - V_i$, $\Delta E = E_{i+1} - E_i$) и отношение $\Delta E / \Delta V$, соответствующее каждому значению V , кроме $V = 0$ мл. Результаты расчетов занести в таблицу.

Для нахождения объема титранта в точке эквивалентности по интегральной кривой следует определить точку перегиба кривой титрования. Для этого нужно продлить линейные участки кривой (до скачка, в области скачка и после скачка) и найти середину отрезка между точками пересечения линейных участков (см. рис. 2).

Объем титранта в точке эквивалентности на дифференциальной кривой следует определить по положению максимума (см. рис. 3).

Используя закон эквивалентов $n(1\text{Co}^{2+}) = n(1\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6])$, по полученному значению объема титранта в точке эквивалентности рассчитать массу (г) кобальта (II) в анализируемом растворе:

$$m(\text{Co}) = C(1\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) \cdot V(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) \cdot M(1\text{Co}).$$

Определение цинка (II). Заполнить вторую бюретку стандартным 0,05000 М раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

В стакан с раствором, содержащим ионы Zn^{2+} , прибавить из первой бюретки 1 мл раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ для создания окислительно-восстановительной пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, опустить стержень магнитной мешалки и погрузить электроды.

Провести титрование, как описано выше. Результаты записывать в таблицу, аналогичную табл. 6.

После окончания титрования промыть электроды дистиллированной водой и погрузить в стакан с дистиллированной водой для хранения.

По результатам титрования построить интегральную и дифференциальную кривые титрования, как описано выше. По кривым определить объем титранта в точке эквивалентности и на основании закона эквивалентов $n(3/2\text{Zn}^{2+}) = n(1\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ рассчитать массу (г) цинка (II) в анализируемом растворе:

$$m(\text{Zn}) = C(1\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) \cdot V(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) \cdot M(3/2\text{Zn}).$$

Вопросы к лабораторным работам № 2 и 3

1. Каким образом определяют объем титранта в точках эквивалентности при потенциометрическом титровании?
2. Обоснуйте выбор системы электродов в каждой работе.
3. На основании каких свойств ионов цинка (II) и кобальта (II) осуществлялось их разделение на анионите?
4. Как определяли значения факторов эквивалентности?

3. КОНДУКТOMETРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении электропроводности раствора. Аналитический сигнал формируется в межэлектродном пространстве и возникает за счет диссоциации молекул на ионы и миграции ионов под действием внешнего источника напряжения.

На величину удельной электропроводности влияют: природа электролита (степень диссоциации и подвижности ионов); природа растворителя (диэлектрическая проницаемость и вязкость); температура и концентрация электролита.

Поскольку в величину электропроводности вносят вклад все ионы, присутствующие в растворе, то метод прямой кондуктометрии не селективен и используется гораздо реже, чем кондуктометрическое титрование. Изменение электропроводности раствора можно использовать для определения точки эквивалентности в титриметрическом анализе.

При кондуктометрическом титровании измеряют электропроводность анализируемого раствора в ходе титрования и строят кривую титрования. Обычно кривая титрования является линейной, а точки эквивалентности определяют по изломам на кривой (рис. 4).

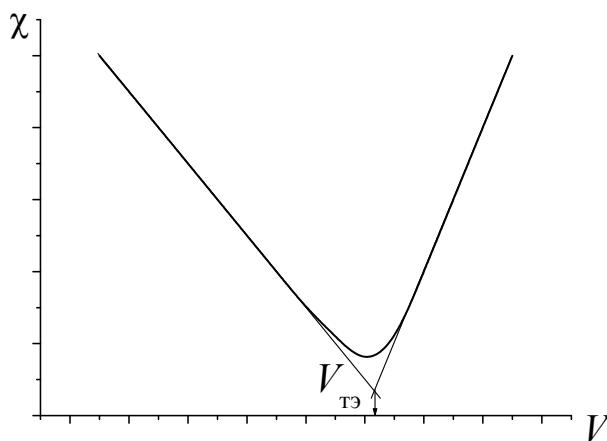


Рис. 4. Пример кривой кондуктометрического титрования

Для проведения кондуктометрического титрования необходимо правильно выбрать реакцию и титрант. Подвижности ионов, вступающих в реакцию и образующихся в ходе реакции, должны значительно различаться между собой.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

Определение серной кислоты и сульфата никеля в их смеси

Цель работы.

Определить массу H_2SO_4 и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в смеси методом кондуктометрического титрования.

Сущность работы.

При титровании смеси H_2SO_4 и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ щелочью на кривой титрования наблюдается два излома (рис. 5).

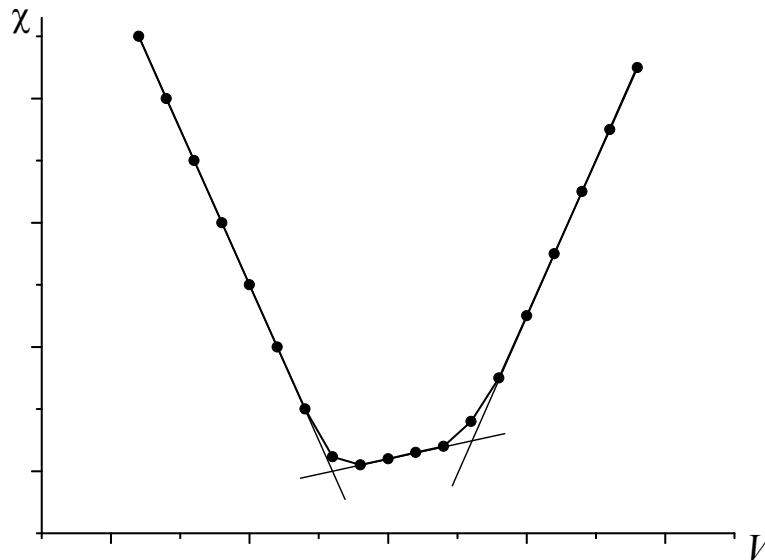
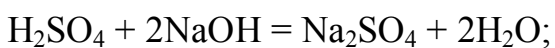


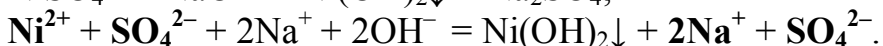
Рис. 5. Кривая кондуктометрического титрования H_2SO_4 и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Первый излом соответствует оттитровыванию H_2SO_4 :



Так как в ходе титрования ионы H^+ , характеризующиеся высокой подвижностью ($\lambda^0 = 362$) [3], заменяются таким же количеством гораздо менее подвижных ионов Na^+ ($\lambda^0 = 52$), то электропроводность раствора по мере оттитровывания серной кислоты уменьшается до достижения точки эквивалентности.

При дальнейшем прибавлении щелочи происходит осаждение малорастворимого гидроксида никеля:



Так как подвижности ионов Ni^{2+} ($\lambda^0 = 52$) и Na^+ ($\lambda^0 = 52$) одинаковы, то изменение электропроводности раствора может происходить только за счет изменения концентрации ионов в растворе. Поскольку в ходе титрования 1 ион Ni^{2+} заменяется 2 ионами Na^+ , но в целом число зарядов не изменяется, то увеличение электропроводности раствора по мере оттитровывания сульфата никеля невелико.

После достижения точки эквивалентности, соответствующей оттитровыванию сульфата никеля, при дальнейшем добавлении щелочи электропроводность раствора значительно возрастает за счет увеличения концентрации высокоподвижных ионов OH^- ($\lambda^0 = 205$).

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

Реактивы.

Стандартный 0,1000 М (или другой) раствор щелочи (NaOH или KOH).

Посуда и оборудование.

Бюретка; стакан вместимостью 150 мл; кондуктометр; измерительный датчик; магнитная мешалка; стержень магнитной мешалки.

Выполнение работы.

Подготовка кондуктометра и измерительного датчика к работе. Включить кондуктометр. Нажать кнопку «19,99» для выбора необходимого диапазона измерений.

Промыть измерительный датчик путем многократного погружения его в стакан с дистиллированной водой до уровня не ниже отверстий в защитном корпусе датчика.

Проведение титрования. Заполнить бюретку стандартным раствором щелочи (*не забыть удалить пузырьки воздуха из нижней части бюретки!*).

Получить анализируемый раствор в стакан для титрования, добавить ~70–100 мл дистиллированной воды, опустить в стакан стержень магнитной мешалки и погрузить измерительный датчик в раствор так, чтобы отверстия на защитном корпусе датчика находились в растворе (при необходимости долить дистиллированную воду).

Включить магнитную мешалку. Дождаться установления постоянного значения электропроводности χ (мСм/см) и записать значение в табл. 7.

Результаты кондуктометрического титрования

| | | | | | | | | |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| V , мл | 0,2 | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... |
| χ (мСм/см) | | | | | | | | |

Затем добавить в анализируемый раствор 0,2 мл стандартного раствора щелочи из бюретки, дождаться установления постоянного значения электропроводности и записать его в таблицу с указанием добавленного объема титранта. Продолжить титрование, фиксируя значение χ после добавления каждой порции титранта.

Титрование продолжать до тех пор, пока не будет получено 10–12 точек после второго излома.

После окончания титрования промыть измерительный датчик дистиллированной водой.

Расчет результатов. Построить кривую титрования в координатах χ , мСм/см, – V , мл.

Объемы титранта в точках эквивалентности соответствуют точкам изломов кривой титрования. Для их нахождения следует продлить линейные участки кривой до пересечений, как показано на рис. 5, и определить V_1 и V_2 .

Используя закон эквивалентов $n(1/2X) = n(1\text{NaOH})$, по полученным значениям объемов титранта в точках эквивалентности рассчитать массу (г) H_2SO_4 и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в выданной для анализа пробе:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C(1\text{NaOH}) \cdot V_1 \cdot M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4);$$

$$m(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = C(1\text{NaOH}) \cdot (V_2 - V_1) \cdot M(1/2\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}).$$

Вопросы к лабораторной работе № 4

1. Какие факторы влияют на удельную электропроводность растворов?
2. Почему при титровании электропроводность анализируемого раствора сначала уменьшалась, затем мало изменялась и в конце титрования увеличивалась?

4. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Фотометрический метод анализа основан на измерении светопоглощения (оптической плотности). Для измерений в видимой области спектра анализируемое вещество должно иметь интенсивную окраску, иначе его переводят в окрашенное соединение.

Определение анализируемых веществ в фотометрии проводится с использованием основного закона светопоглощения. Если на слой раствора толщиной l падает световой поток с интенсивностью I_0 , и в результате поглощения света веществом интенсивность прошедшего светового потока I уменьшается (рис. 6), то по *закону Бугера – Ламберта – Бера*:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon l C, \quad (8)$$

где A – оптическая плотность (или светопоглощение); ε – молярный коэффициент светопоглощения; C – молярная концентрация вещества в растворе.

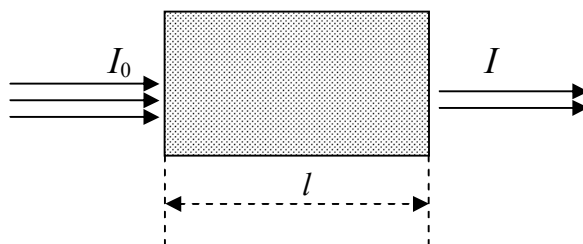


Рис. 6. Схема прохождения светового потока через слой раствора

Если в растворе находится смесь светопоглощающих веществ, то соблюдается *закон аддитивности светопоглощения*: оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей компонентов:

$$A_{\text{смеси}} = \sum A_i. \quad (9)$$

Для количественного анализа в прямой фотометрии применяются метод градуировочного графика, метод стандартов и метод добавок.

Метод градуировочного графика основывается на линейной зависимости (8) оптической плотности A от концентрации C . Для этого последовательно готовят серию стандартных растворов с точной

концентрацией определяемого вещества и проводят измерения оптической плотности каждого раствора.

Используя полученные данные, строят градуировочный график в координатах $A - C$. Измерив оптическую плотность анализируемого раствора, по графику определяют неизвестную концентрацию определяемого вещества (рис. 7).

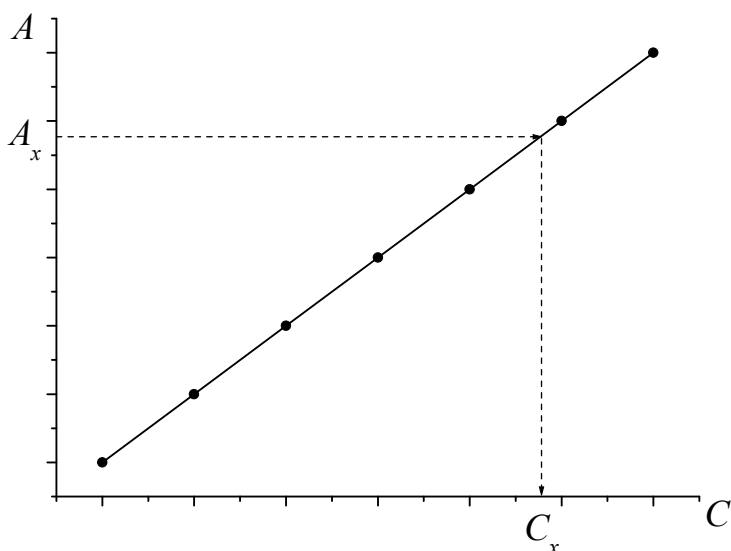


Рис. 7. Пример градуировочного графика в фотометрии

При **спектрофотометрических** измерениях используют свет высокой степени монохроматичности. Это позволяет проводить анализ двухкомпонентных смесей без предварительного разделения, используя закон Бугера – Ламберта – Бера и закон аддитивности светопоглощения.

Например, если в анализируемом растворе содержится два поглощающих вещества X и Y, то светопоглощение смеси при длинах волн λ_1 и λ_2 можно записать:

$$A_{\lambda_1} = A_{X, \lambda_1} + A_{Y, \lambda_1} = \varepsilon_{X, \lambda_1} \cdot l \cdot C_X + \varepsilon_{Y, \lambda_1} \cdot l \cdot C_Y; \quad (10)$$

$$A_{\lambda_2} = A_{X, \lambda_2} + A_{Y, \lambda_2} = \varepsilon_{X, \lambda_2} \cdot l \cdot C_X + \varepsilon_{Y, \lambda_2} \cdot l \cdot C_Y. \quad (11)$$

Если значения ε для каждого компонента при каждой длине волны определить предварительно, то уравнения (10) и (11) образуют систему с двумя неизвестными C_X и C_Y . Решение этой системы позволяет определить концентрации обоих веществ в анализируемом растворе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

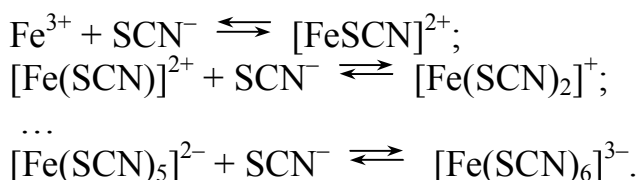
Фотометрическое определение железа (III)

Цель работы.

Определить массу железа (III) в растворе методом градуировочного графика.

Сущность работы.

Определение основано на получении окрашенного комплексного соединения тиоцианата железа (III), интенсивность окраски которого находится в прямой зависимости от концентрации ионов железа (III). Образование комплексов железа (III) с тиоцианат-ионами протекает по следующим схемам в зависимости от концентрации тиоцианат-ионов:



В связи с невозможностью создать в растворе условия для образования одного комплекса практически всегда приходится работать с раствором, содержащим одновременно целый ряд комплексов, имеющих разные спектральные характеристики. Поэтому во избежание ошибок при определении железа роданидным методом всегда необходимо брать большой избыток реактива.

Для предотвращения гидролиза солей железа необходимо подкислять раствор, а во избежание восстановления Fe (III) до Fe (II) следует использовать окислитель. Поэтому в растворы добавляют разбавленную азотную кислоту.

Чтобы повысить точность определения железа (III), измерения проводятся относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме анализируемого.

Определение осуществляется методом градуировочного графика (см. выше). Поскольку комплекс тиоцианата железа (III) неустойчив, то стандартные растворы для построения градуировочного графика готовятся последовательно, каждый последующий – после окончания фотометрирования предыдущего. Фотометрирование каждого раствора необходимо проводить сразу же после его приготовления.

Реактивы.

Стандартный раствор $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией по Fe (III) 0,1000 мг/мл; 10%-ный раствор NH_4SCN или KSCN ; раствор HNO_3 (1 : 1).

Посуда и оборудование.

Мерные колбы вместимостью 50,0 мл; пипетки градуированные вместимостью 5,0 мл; мерные цилиндры вместимостью 5 мл; фотоэлектроколориметр КФК-2; 2 кюветы стеклянные длиной 0,50 см.

Выполнение работы.

Подготовка фотоэлектроколориметра и кювет к работе.

Включить фотоэлектроколориметр в сеть и прогреть в течение ~20 минут. Тщательно вымыть кюветы.

Выбор светофильтра. Максимальная чувствительность в соответствии с законом Бугера – Ламберта – Бера наблюдается при длине волны, соответствующей максимальному значению коэффициента поглощения ϵ . Наиболее подходящим считается тот светофильтр, при использовании которого получено максимальное значение оптической плотности раствора.

Для выбора светофильтра следует приготовить стандартный раствор с высокой концентрацией железа (III). Для этого в мерную колбу вместимостью 50,0 мл пипеткой внести 5,0 мл исходного стандартного раствора Fe (III), добавить 1 мл раствора HNO_3 и 5 мл раствора тиоцианата с помощью мерного цилиндра). Раствор довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать. Рассчитать концентрацию раствора по формуле (1) (с. 7).

Раствор сравнения следует готовить в такой же мерной колбе, вводя реактивы в той же последовательности, за исключением исходного стандартного раствора железа (III) (т. е. 1 мл раствора HNO_3 и 5 мл раствора тиоцианата довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать).

Заполнить одну кювету раствором сравнения, а другую – раствором железа (III) так, чтобы уровень жидкости был не ниже метки на кювете (*предварительно ополоснуть кюветы заливаемыми растворами*).

Протереть фильтровальной бумагой рабочие грани кювет (на которых нанесена метка – через эти грани будет проходить световой поток), чтобы на них не оставалось капелек раствора, ворсинок, отпечатков пальцев. *Кюветы следует держать за боковые грани, через которые не будет проходить световой поток.*

Поместить кювету с раствором сравнения в дальнюю ячейку кюветного отделения фотоэлектроколориметра, кювету с анализируемым раствором – в ближнюю ячейку (рис. 8). Закрывать кюветное отделение.

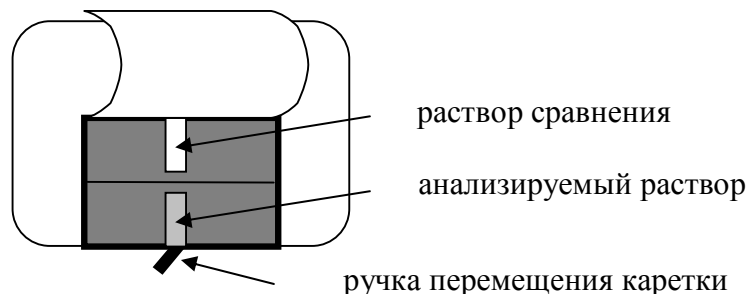


Рис. 8. Схема размещения кювет в фотоэлектроколориметре

Рукояткой установки светофильтров выбрать минимальную длину волны. Установить ручку перемещения каретки влево – в этот момент на пути светового потока находится раствор сравнения.

Рукоятками установки нуля «Грубо» и «Точно» на приборе установить стрелку на нулевую отметку нижней шкалы A (или D в зависимости от прибора).

Перевести ручку каретки вправо – в этот момент на пути светового потока находится анализируемый раствор.

По положению стрелки на шкале отметить значение A (D) и записать в лабораторный журнал. Для удобства записи результатов рекомендуется подготовить табл. 8.

Таблица 8

Данные для выбора светофильтра

| | | | | | | |
|----------------------------------|-----|--|--|--|--|-----|
| Длина волны, нм | 315 | | | | | 540 |
| Оптическая плотность A (D) | | | | | | |

Установить следующий светофильтр, произвести обнуление оптической плотности раствора сравнения и измерение оптической плотности раствора железа (III), как описано выше.

Измерить оптические плотности раствора железа (III) при различных длинах волн. По полученным данным построить график зависимости оптической плотности от длины волны.

Для дальнейших измерений выбрать ту длину волны (светофильтр), при которой оптическая плотность максимальна.

Приготовление стандартных растворов для построения градуировочного графика и проведение измерений. В 5 мерных колб вместимостью 50,0 мл внести пипеткой по 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 мл стандартного раствора железа (III) и добавить по 1 мл раствора HNO₃. *Раствор тиоцианата добавляется непосредственно перед измерением оптической плотности каждого раствора.*

Рассчитать концентрации железа (III) в калибровочных растворах с учетом разбавления до 50,0 мл по формуле (1) (с. 7) и занести в табл. 9.

Таблица 9

Данные для построения градуировочного графика

| № колбы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Объем стандартного раствора Fe (III), мл | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 |
| Концентрация раствора Fe (III), мг/мл | | | | | | |
| Оптическая плотность $A (D)$ | | | | | | |

В колбу № 1 добавить 5 мл раствора тиоцианата, довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать. Ополоснуть кювету этим раствором и заполнить до метки. Измерить оптическую плотность при выбранном светофильтре. *Раствор сравнения используется один и тот же на протяжении всей работы.*

Аналогичным образом последовательно обработать и провести измерения оптической плотности остальных стандартных растворов. Данные занести в таблицу.

По данным табл. 9 построить градуировочный график в координатах $A - C$.

Проведение анализа. К полученному анализируемому раствору добавить 1 мл раствора HNO₃, 5 мл раствора тиоцианата, довести объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать. Ополоснуть вымытую кювету этим раствором и заполнить до метки.

Измерить оптическую плотность при выбранном ранее светофильтре и записать в рабочий журнал.

По градуировочному графику определить концентрацию железа (III) в анализируемом растворе (мг/мл) и рассчитать его массу (г) в пробе по формуле:

$$m(\text{Fe}) = C(\text{Fe}) \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot M(\text{Fe}).$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

Спектрофотометрическое определение перманганата калия и дихромата калия при совместном присутствии

Цель работы.

Определить массу KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в растворе спектрофотометрическим методом.

Сущность работы.

Ионы MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ интенсивно окрашены и поглощают свет в видимой области спектра (рис. 9). Значения их молярных коэффициентов поглощения ϵ в области максимального поглощения достаточно велики, что позволяет проводить определение каждого иона по собственному поглощению, без перевода в окрашенные соединения.

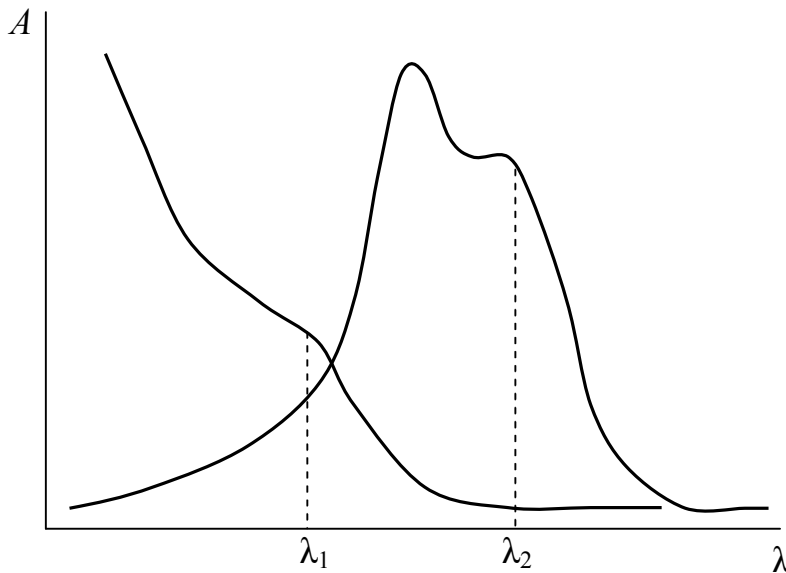


Рис. 9. Вид спектров поглощения KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Определение перманганат- и дихромат-ионов при совместном присутствии основано на законе аддитивности светопоглощения (9). Поскольку их спектры накладываются не полностью, то систему уравнений (10) и (11) можно упростить. С этой целью для измерений оптической плотности анализируемой смеси необходимо выбрать длины волн λ_1 и λ_2 так, чтобы при λ_1 хорошо поглощали свет оба вещества, а при λ_2 – только KMnO_4 .

Тогда можно записать:

$$A_{\lambda_1} = A_{\text{KMnO}_4, \lambda_1} + A_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \lambda_1} = \varepsilon_{\text{KMnO}_4, \lambda_1} \cdot l \cdot C_{\text{KMnO}_4} + \varepsilon_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \lambda_1} \cdot l \cdot C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}; \quad (12)$$

$$A_{\lambda_2} = A_{\text{KMnO}_4, \lambda_2} = \varepsilon_{\text{KMnO}_4, \lambda_2} \cdot l \cdot C_{\text{KMnO}_4}. \quad (13)$$

Для выбора длин волн λ_1 и λ_2 , а также для расчета значений ε при выбранных длинах волн отдельно готовят стандартные растворы каждого вещества и измеряют их оптические плотности при различных длинах волн (спектры поглощения).

Для повышения точности определения измерения проводятся относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме анализируемых.

Реактивы.

Стандартный 0,01000 М раствор KMnO_4 ; стандартный 0,05000 М раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 2 н. раствор H_2SO_4 .

Посуда и оборудование.

Мерные колбы вместимостью 100,0 мл; пипетки градуированные вместимостью 5,0 мл; мерный цилиндр вместимостью 5 мл; спектрофотометр СФ-26 или другой; 4 кюветы длиной 1,0 см.

Выполнение работы.

Подготовка спектрофотометра и кювет к работе. Выбрать в качестве источника излучения лампу накаливания, для этого поставить ручку переключения ламп в правое положение. Включить спектрофотометр в сеть и прогреть в течение ~30 минут. Тщательно вымыть кюветы.

Приготовление разбавленных стандартных растворов KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В мерную колбу вместимостью 100,0 мл пипеткой внести 5,0 мл исходного стандартного 0,01000 М раствора KMnO_4 и с помощью мерного цилиндра добавить 5 мл раствора H_2SO_4 . Раствор довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать. Рассчитать концентрацию приготовленного раствора по формуле (1) (с. 7) и записать в рабочий журнал.

Аналогично приготовить разбавленный стандартный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ из исходного 0,05000 М раствора.

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

Получение спектров поглощения. Заполнить одну кювету раствором сравнения, вторую – приготовленным стандартным

раствором KMnO_4 , третью – приготовленным стандартным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (*предварительно ополоснуть кюветы заливаемыми растворами*).

Протереть фильтровальной бумагой рабочие грани кювет, через которые будет проходить световой поток, чтобы на них не оставалось капелек раствора, ворсинок, отпечатков пальцев. *Кюветы следует держать за боковые грани, через которые не будет проходить световой поток.*

Поместить кювету с раствором сравнения в ближнюю ячейку (№ 1) кюветного отделения спектрофотометра, кювету со стандартным раствором KMnO_4 – в ячейку № 2, кювету со стандартным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – в ячейку № 3. Закрыть кюветное отделение.

Рукояткой выбора длин волн установить длину волны 350 нм. *Вращать рукоятку следует в сторону увеличения длин волн. Если при этом шкала повернется на большую величину, то вернуть ее назад на 3–5 нм и снова подвести к требуемому делению.*

Установить ручку перемещения каретки в положение 1. Установить стрелку прибора на нуль по шкале T рукояткой «НУЛЬ».

Открыть фотоэлемент, поставив рукоятку шторки в положение «ОТКР». В этот момент на пути светового потока находится раствор сравнения. Установить стрелку прибора на нуль по шкале оптической плотности $A (D)$ рукояткой «ЦЕЛЬ».

Установить ручку перемещения каретки в положение 2 – в этот момент на пути светового потока находится стандартный раствор KMnO_4 . Снять отсчет по шкале оптической плотности и занести значение в табл. 10.

Установить ручку перемещения каретки в положение 3 – в этот момент на пути светового потока находится стандартный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Снять отсчет по шкале оптической плотности и занести значение в табл. 10.

Таблица 10

Данные для построения спектров поглощения KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

| λ , нм | A_{KMnO_4} | $A_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ |
|----------------|---------------------|---------------------------------------|
| 350 | | |
| 360 | | |
| ... | | |

Закрыть фотоэлемент, поставив рукоятку шторки в положение «ЗАКР».

Рукояткой выбора длин волн установить длину волны 360 нм и повторить действия, как описано выше. Провести измерения оптической плотности в диапазоне длин волн 350–600 нм. Занести данные в табл. 10.

По полученным данным построить графики в координатах $A(D) - \lambda$ (оба графика в одной системе координат).

Выбрать длины волн λ_1 и λ_2 и рассчитать значения ϵ для KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при выбранных длинах волн. Результаты занести в табл. 11.

Таблица 11

**Значения молярных коэффициентов поглощения
 KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$**

| Вещество | ϵ_{λ_1} | ϵ_{λ_2} |
|-----------------------------------|------------------------|------------------------|
| KMnO_4 | | |
| $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | | – |

Проведение анализа. К полученному анализируемому раствору добавить 5 мл раствора H_2SO_4 , довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать.

Заполнить четвертую кювету анализируемым раствором (*предварительно ополоснуть ее этим раствором*), протереть фильтровальной бумагой рабочие грани кюветы.

Поместить кювету в ячейку № 4 кюветного отделения спектрофотометра. Закрыть кюветное отделение.

Измерить оптическую плотность при выбранных длинах волн относительно раствора сравнения в ячейке № 1 и занести данные в рабочий журнал.

Подставить полученные данные в систему уравнений (12) и (13) и рассчитать концентрации KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в анализируемом растворе (моль/л) и массу каждого вещества (г) в пробе по формулам:

$$m(\text{KMnO}_4) = C(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot M(\text{KMnO}_4);$$

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7).$$

Вопросы к лабораторным работам № 5 и 6

1. Основной закон светопоглощения и условия его применимости.
2. Приемы определения концентрации в фотометрических методах анализа.
3. Как выбирают длину волны для фотометрических измерений?
4. Закон аддитивности светопоглощения и его использование для анализа двухкомпонентных смесей.

5. ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Турбидиметрический метод анализа основан на измерении интенсивности света, прошедшего через среду со взвешенными частицами. Для этого анализируемое вещество предварительно переводят в мало-растворимое соединение, которое должно находиться в виде суспензии.

Основным достоинством этого метода является высокая чувствительность, что особенно ценно по отношению к элементам или ионам, для которых отсутствуют цветные реакции и не разработаны фотометрические методы.

При взаимодействии света со взвешенными частицами происходит его рассеивание (рис. 10).

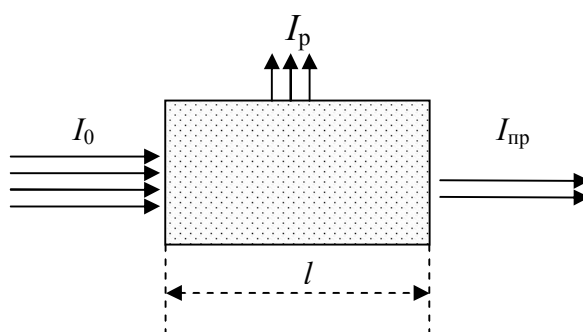


Рис. 10. Схема прохождения светового потока через суспензию

Интенсивность рассеянного света описывается законом Рэлея и зависит от следующих факторов [2]:

- 1) V – объема рассеивающей частицы;
- 2) N – числа частиц в данном объеме, которое пропорционально концентрации C ;
- 3) $n_{\text{част}}$ и $n_{\text{ср}}$ – показателей преломления частиц и среды;
- 4) λ – длины волны падающего света;
- 5) I_0 – интенсивности падающего света;
- 6) θ – угла рассеивания;
- 7) R – расстояния от частицы до приемника излучения.

В турбидиметрии измеряют не саму интенсивность прошедшего через суспензию света $I_{\text{пр}}$, а кажущуюся оптическую плотность $A_{\text{каж}}$:

$$A_{\text{каж}} = \lg \frac{I_0}{I_{\text{пр}}}, \quad (14)$$

где I_0 – интенсивность падающего на суспензию света; $I_{\text{пр}}$ – интенсивность прошедшего через суспензию света.

При проведении измерений на одном и том же приборе, с одним и тем же светофильтром и при условиях, обеспечивающих одинаковые размеры частиц, зависимость кажущейся оптической плотности от концентрации имеет вид:

$$A_{\text{каж}} = k \cdot l \cdot C, \quad (15)$$

где k – молярный коэффициент мутности; l – толщина поглощающего слоя.

Для получения суспензий с одинаковыми размерами частиц следует соблюдать одинаковые условия их приготовления, а также обеспечить одинаковые условия измерений:

- 1) смешение реагентов проводить в одинаковой последовательности и с одинаковой скоростью;
- 2) концентрации всех вспомогательных реагентов должны быть постоянными;
- 3) температура должна быть постоянной;
- 4) для повышения устойчивости суспензий следует добавлять стабилизаторы (агар, желатин и т. п.);
- 5) время выдержки приготовленных суспензий от момента смешения реагентов до момента их измерения должно абсолютно быть одинаковым.

Для определения неизвестной концентрации в турбидиметрии чаще всего используют метод градуировочного графика и турбидиметрическое титрование.

Метод градуировочного графика основывается на линейной зависимости (15) кажущейся оптической плотности $A_{\text{каж}}$ от концентрации C . Для этого последовательно готовят серию стандартных растворов с точной концентрацией определяемого вещества и проводят измерения кажущейся оптической плотности каждого раствора, строго соблюдая правила приготовления суспензий, приведенные выше.

Используя полученные данные, строят градуировочный график в координатах $A_{\text{каж}} - C$. Измерив кажущуюся оптическую плотность анализируемого раствора, по графику, представленному на рис. 11, определяют неизвестную концентрацию определяемого вещества.

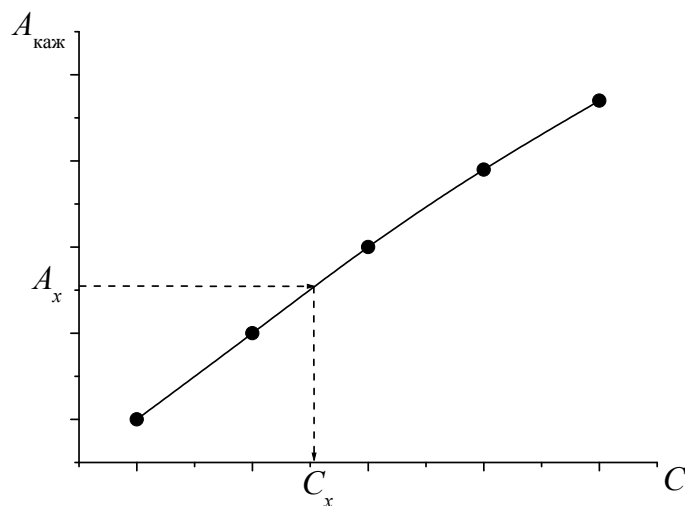


Рис. 11. Пример градуировочного графика в турбидиметрии

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

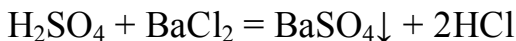
Определение сульфатов турбидиметрическим методом

Цель работы.

Определить массу сульфатов в растворе (в пересчете на H_2SO_4) методом градуировочного графика.

Сущность работы.

Определение основано на реакции образования осадка сульфата бария ($\text{ПР} = 1,1 \cdot 10^{-10}$):



и измерении кажущейся оптической плотности $A_{\text{каж}}$ суспензии. Для повышения точности определения измерения проводятся относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме анализируемого.

В разбавленных растворах сульфатов выпадение осадка происходит медленно и образуется достаточно устойчивая во времени суспензия. Для повышения устойчивости добавляют стабилизаторы.

Определение проводится методом градуировочного графика (см. выше).

Реактивы.

Стандартный 0,05000 н. раствор H_2SO_4 ; насыщенный раствор BaCl_2 ; стабилизатор – раствор агары.

Посуда и оборудование.

Мерные колбы вместимостью 100,0 мл и 250,0 мл; пипетки градуированные вместимостью 5,0 мл и 10,0 мл; мерные цилиндры вместимостью 5 мл; фотоэлектроколориметр КФК-2; 2 кюветы стеклянные длиной 5,00 см.

Выполнение работы.

Подготовка фотоэлектроколориметра и кювет к работе.

Включить фотоэлектроколориметр в сеть и прогреть в течение ~30 минут. Тщательно вымыть кюветы.

Приготовление стандартных растворов для построения градуировочного графика и проведение измерений. Приготовить разбавленный стандартный раствор H_2SO_4 . Для этого в мерную колбу вместимостью 250,0 мл пипеткой внести 5,0 мл 0,0500 н. раствора H_2SO_4 , довести объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать. Рассчитать концентрацию приготовленного раствора C_0 (моль экв/л) по формуле (1) (с. 7) и использовать в качестве исходного при приготовлении стандартных растворов для построения градуировочного графика.

Во все мерные колбы вместимостью 100,0 мл внести по 2 мл насыщенного раствора $BaCl_2$, добавить по ~20 мл дистиллированной воды и по 3 мл раствора стабилизатора (отмерять с помощью мерных цилиндров).

Раствор в одной из мерных колб довести до метки дистиллированной водой и использовать в качестве раствора сравнения. Заполнить этим раствором кювету так, чтобы уровень жидкости был не ниже метки на кювете.

Протереть фильтровальной бумагой рабочие грани кюветы (на которых нанесена метка – через эти грани будет проходить световой поток), чтобы на них не оставалось капелек раствора, ворсинок, отпечатков пальцев. *Кюветы следует держать за боковые грани, через которые не будет проходить световой поток.*

Поместить кювету с раствором сравнения в дальнюю ячейку кюветного отделения фотоэлектроколориметра (см. рис. 6).

Поскольку одним из условий проведения турбидиметрического анализа является одинаковое время выдержки всех приготавливаемых суспензий, то в данной работе нельзя сначала приготовить все стандартные растворы, а затем проводить измерения. Каждый стандартный раствор следует готовить непосредственно перед измерением и

выдерживать одинаковый интервал времени между приготовлением суспензии и измерением $A_{\text{каж}}$.

Для записи результатов подготовить табл. 12.

Таблица 12

Данные для построения градуировочного графика

| № колбы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|-----|------|------|------|------|
| Объем стандартного раствора H_2SO_4 , мл | 5,0 | 10,0 | 15,0 | 20,0 | 25,0 |
| Концентрация раствора H_2SO_4 , моль экв/л | | | | | |
| Значение $A_{\text{каж}}$ | | | | | |

В мерную колбу № 1 пипеткой внести 5,0 мл исходного стандартного раствора H_2SO_4 с концентрацией C_0 , быстро довести объем до метки дистиллированной водой, перемешать и отметить время.

Через 3 минуты перемешать суспензию в колбе и заполнить вторую кювету. Поместить кювету в ближнюю ячейку кюветного отделения фотоэлектроколориметра. Закрыть кюветное отделение.

Установить ручку перемещения каретки влево – в этот момент на пути светового потока находится раствор сравнения. Рукоятками установки нуля «Грубо» и «Точно» на приборе установить стрелку на нулевую отметку нижней шкалы $D (A)$.

Перевести ручку каретки вправо – в этот момент на пути светового потока находится анализируемый раствор. По положению стрелки на шкале отметить значение $A_{\text{каж}}$ и записать в табл. 12.

В мерную колбу № 2 пипеткой внести 10,0 мл исходного стандартного раствора H_2SO_4 с концентрацией C_0 , быстро довести объем до метки дистиллированной водой, перемешать и отметить время.

Через 3 минуты перемешать суспензию в колбе и провести измерения, как описано выше. Аналогично приготовить остальные суспензии в соответствии с табл. 12 и провести измерения. Данные занести в таблицу.

Рассчитать концентрации H_2SO_4 в стандартных растворах (моль экв/л) по формуле (1) (с. 7) и занести в таблицу.

По данным табл. 12 построить градуировочный график в координатах $A_{\text{каж}} - C$.

Проведение анализа. Получить анализируемый раствор в мерную колбу вместимостью 100,0 мл (в которую заранее добавлены растворы BaCl_2 и стабилизатора в той же последовательности и тех же количествах, что и при приготовлении стандартных суспензий).

Быстро довести объем до метки дистиллированной водой, перемешать и отметить время.

Через 3 минуты перемешать суспензию и провести измерение $A_{\text{каж}}$, как описано выше.

По градуировочному графику определить концентрацию H_2SO_4 в анализируемом растворе (моль экв/л) и рассчитать массу H_2SO_4 (г) в пробе:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4).$$

Вопросы к лабораторной работе № 7

1. На чем основан турбидиметрический метод анализа?
2. От каких факторов зависит интенсивность света, рассеянного суспензией?
3. Что является измеряемой величиной в турбидиметрическом методе анализа?
4. Зависимость аналитического сигнала от концентрации в турбидиметрическом анализе.
5. Какие условия и почему следует соблюдать при проведении турбидиметрических измерений?

6. ЭМИССИОННАЯ ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ

Метод эмиссионной фотометрии пламени основан на измерении интенсивности света, излучаемого возбужденными частицами (атомами или молекулами) при введении какого-либо вещества в пламя горелки.

Принципиальная схема пламенного фотометра представлена на рис. 12.

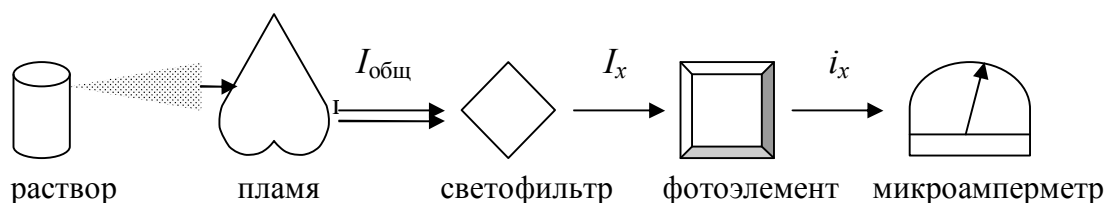


Рис. 12. Принципиальная схема получения аналитического сигнала в методе эмиссионной фотометрии пламени

В данном методе анализируемый раствор в виде аэрозоля впрыскивают в пламя горелки, в результате растворитель и соли определяемых металлов испаряются и диссоциируют на свободные атомы. При высокой температуре атомы металлов поглощают дополнительную энергию и переходят в возбужденное состояние. Время нахождения атомов в возбужденном состоянии составляет доли секунды, после чего они возвращаются в основное состояние. При этом переходе атомы излучают избыточную энергию в виде квантов света с определенными длинами волн, характерными для данного элемента. С помощью светофильтра из всего спектра испускания (эмиссии) выделяется наиболее характерная для определяемого элемента аналитическая линия – характеристическая. Выделенное излучение попадает на фотоэлемент, который преобразует видимое излучение в электрический сигнал (фототок). Величина фототока измеряется с помощью микроамперметра, усиливается и выводится либо на цифровое табло, либо на шкалу прибора.

В определенном диапазоне концентраций интенсивность излучения пропорциональна числу атомов, переходящих на основной уровень. В свою очередь, число возбужденных атомов пропорционально количеству вещества, введенного в пламя, т. е. интенсивность излучения пропорциональна содержанию определяемого элемента в пробе.

При малых концентрациях зависимость интенсивности излучения I от концентрации анализируемого раствора C выражается уравнением

$$I = aC, \quad (16)$$

где a – коэффициент, зависящий от свойств источника излучения и пробы.

На основании этой зависимости определение можно проводить **методом градуировочного графика**. Для этого готовят серию стандартных растворов с точной концентрацией определяемого вещества и проводят пламенно-фотометрические измерения интенсивности излучения для каждого раствора, выделяя характеристические линии спектра с помощью светофильтра.

Используя полученные данные, строят градуировочный график в координатах $I - C$. Измерив интенсивность излучения анализируемого раствора, по графику определяют неизвестную концентрацию иона (рис. 13).

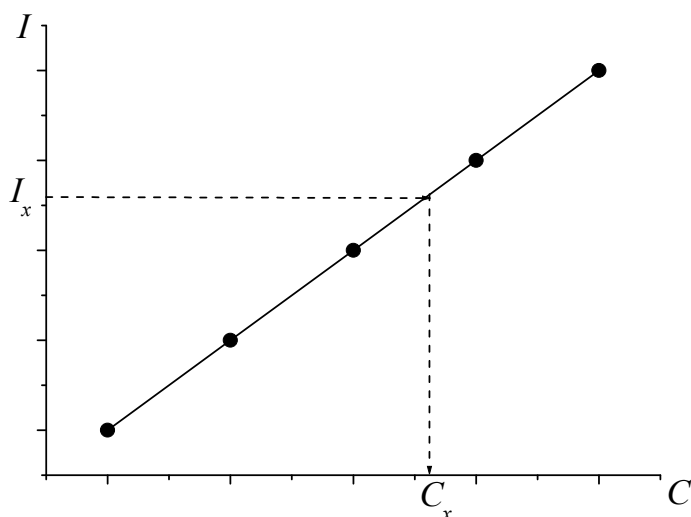


Рис. 13. Градуировочный график при пламенно-фотометрических измерениях

Метод добавок заключается в том, что сначала измеряют аналитический сигнал пробы I_x , а затем – аналитический сигнал той же пробы с добавкой стандартного раствора определяемого вещества $I_{x+ст}$. Существуют два варианта метода добавок: метод одной добавки (расчетный) и метод серии добавок (графический) [2].

При проведении анализа методом серии добавок готовят несколько растворов анализируемой пробы с различными добавками

стандартного раствора. Измеряют величины аналитического сигнала чистой анализируемой пробы и растворов пробы с добавками. Строят график в координатах $I - C_{\text{добавки}}$ и по отрезку, отсекаемому прямой на оси абсцисс, находят концентрацию анализируемого раствора C_x (рис. 14).

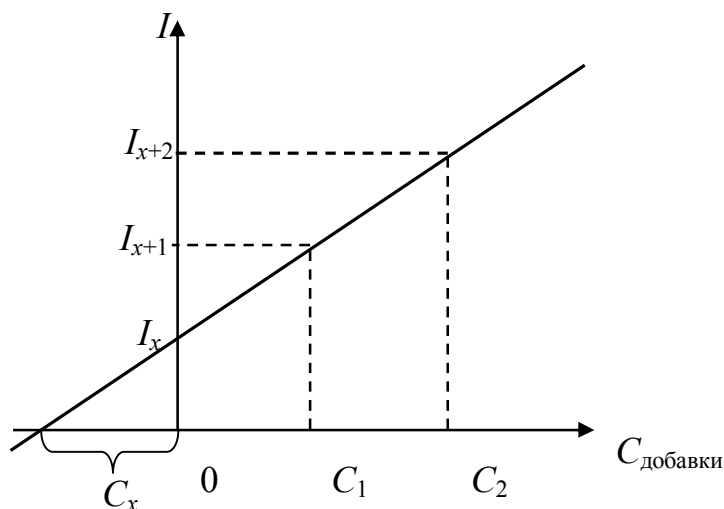


Рис. 14. График серии добавок

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

Пламенно-фотометрическое определение натрия и калия в растворе методом градуировочного графика

Цель работы.

Определить массу натрия и калия в растворе методом градуировочного графика.

Сущность работы.

Метод пламенно-эмиссионной фотометрии является практически единственным методом для определения содержания щелочных металлов в различных природных и технических объектах. Одним из преимуществ этого метода является быстрое определение натрия и калия при совместном присутствии.

Спектральные линии атомов натрия и калия, возбуждаемых в пламени, достаточно удалены друг от друга и легко отделяются при помощи светофильтров. При определении натрия используют наиболее чувствительные резонансные линии 589,0 и 589,9 нм, при определении калия – 766,5 и 769,9 нм.

Необходимая для возбуждения атомов этих металлов температура 1700–1900°C достигается при сжигании смесей воздуха с природным газом.

Для проведения анализа в данной работе используется линейная зависимость (16) интенсивности излучения I от концентрации анализируемого раствора C .

Для нахождения неизвестных концентраций используется метод градуировочного графика (рис. 13). Для каждого из определяемых ионов строится отдельный градуировочный график.

Реактивы.

Стандартный 0,01000 М раствор NaCl; стандартный 0,01000 М раствор KCl.

Посуда и оборудование.

Мерные колбы вместимостью 100,0 мл; набор полиэтиленовых стаканчиков для измерений; 2 градуированные пипетки вместимостью 5,0 мл; фотометр пламенный.

Выполнение работы.

Так как работа на пламенном фотометре сопряжена с повышенной опасностью, то прежде чем приступить к анализу, необходимо ознакомиться с описанием работы прибора, методикой и правилами техники безопасности.

Меры безопасности при выполнении лабораторных работ на пламенном фотометре.

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

2. *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* следует немедленно сообщить об этом 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.

3. *Включение прибора, подготовку его к работе и отключение* должен выполнять только преподаватель, так как газ в смеси с воздухом взрывоопасен.

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

Приготовление градуировочных растворов. В мерные колбы вместимостью 100,0 мл пипеткой внести по 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного 0,01000 М раствора NaCl и по 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного 0,01000 М раствора KCl. Объемы растворов в колбах довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать.

Рассчитать концентрации полученных стандартных растворов по формуле (1) (с. 7) и занести результаты в табл. 13.

Таблица 13

Данные для построения градуировочных графиков

| № колбы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Объем 0,01000 М раствора NaCl, мл | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 |
| Концентрация раствора по NaCl, моль/л | | | | | |
| Сила фототока (Na) | | | | | |
| Объем 0,01000 М раствора KCl, мл | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 |
| Концентрация раствора по KCl, моль/л | | | | | |
| Сила фототока (K) | | | | | |

Приготовленными растворами заполнить пронумерованные стаканчики для измерений. 2–3 стаканчика заполнить дистиллированной водой.

Получить анализируемый раствор, довести объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать. Заполнить этим раствором отдельный стаканчик для измерений.

Преподаватель включает пламенный фотометр и подготавливает его к работе.

Перед проведением измерений сначала следует **настроить прибор на рабочий диапазон концентраций**. Установить нужный светофильтр (например, для выделения характеристической линии Na).

Опустить капилляр в дистиллированную воду. Установить нулевое значение сигнала (на приборе PFP-7 рукояткой «BLANK»; на приборе ПФМ рукояткой «УСТАНОВКА НУЛЯ»).

Опустить капилляр в стандартный раствор с максимальной концентрацией Na. Установить значение сигнала ~80–90 (на приборе PFP-7 рукояткой «FINE»); на приборе ПФМ рукояткой «ДИАФРАГМА»).

Промыть капилляр – опустить его в дистиллированную воду и дождаться установления нулевого значения сигнала.

Проведение измерений. Для построения градуировочных графиков по калию и натрию необходимо провести две серии измерений с соответствующими светофильтрами.

Определение натрия.

Опустить капилляр в раствор с наименьшей концентрацией Na, дождаться установления постоянного значения сигнала и записать его в табл. 13. Так же провести измерения для остальных растворов с последовательным увеличением концентраций. Результаты занести в таблицу.

После измерения сигнала самого концентрированного раствора промыть капилляр дистиллированной водой, при необходимости заменяя воду, до установления нулевого отсчета.

Опустить капилляр в анализируемый раствор. Дождаться установления постоянного значения сигнала и записать его в рабочий журнал. Промыть капилляр дистиллированной водой.

Определение калия.

Для определения калия переключить светофильтр на характеристическую линию К и повторить операции по настройке прибора на рабочий диапазон концентраций, провести градуировку и измерения, как описано выше. По окончании работы промыть капилляр дистиллированной водой.

Выключение прибора выполняет преподаватель. При выполнении работы на пламенном фотометре ФПА-2 порядок работы на приборе см. в приложении 2.

По результатам измерений построить 2 градуировочных графика – для Na и для К – в координатах $I - C$. По графикам определить концентрации (моль/л) натрия и калия в анализируемом растворе и рассчитать их массу (г) в пробе:

$$m(\text{Na}) = C(\text{Na}^+) \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot M(\text{Na});$$

$$m(\text{K}) = C(\text{K}^+) \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot M(\text{K}).$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

Пламенно-фотометрическое определение натрия и калия в водопроводной воде методом добавок

Цель работы.

Определить массу натрия и калия в водопроводной воде методом добавок.

Сущность работы.

Применение метода пламенно-эмиссионной фотометрии для определения содержания щелочных металлов в различных природных и технических объектах см. в лабораторной работе № 8.

Для проведения анализа в данной работе используется линейная зависимость (16) интенсивности излучения I от концентрации анализируемого раствора C .

При различном химическом составе анализируемых проб и эталонных растворов возможны ошибки из-за влияния посторонних элементов на излучение определяемого элемента. Влияние состава пробы на результаты анализа устраняется при использовании метода добавок.

Для нахождения неизвестных концентраций натрия и калия в водопроводной воде используется метод серии добавок (рис. 14). Обязательное условие применения метода серии добавок – строгое выполнение линейной зависимости $I - C$.

Реактивы.

Стандартный 0,01000 М раствор NaCl; стандартный 0,01000 М раствор KCl.

Посуда и оборудование.

Мерные колбы вместимостью 100,0 мл; набор полиэтиленовых стаканчиков для измерений; градуированные пипетки вместимостью 5,0 и 10,0 мл; пипетка Мора вместимостью 50,0 мл; фотометр пламенный.

Выполнение работы.

Так как работа на пламенном фотометре сопряжена с повышенной опасностью, то прежде чем приступить к анализу, необходимо ознакомиться с описанием работы прибора, методикой и правилами техники безопасности (см. лабораторную работу № 8).

Для проверки линейности зависимости $I - C$ следует предварительно приготовить серии стандартных растворов калия и натрия.

Приготовление градуировочных растворов. В мерные колбы вместимостью 100,0 мл пипеткой внести по 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 мл стандартного 0,01000 М раствора NaCl и по 2,5; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мл стандартного 0,01000 М раствора KCl. Объемы растворов в колбах довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать.

Рассчитать концентрации полученных стандартных растворов по формуле (1) (с. 7) и занести результаты в табл. 14.

Таблица 14

Данные для построения градуировочных графиков

| № колбы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------------------|-----|-----|------|------|------|
| Объем 0,01000 М раствора NaCl, мл | 2,5 | 5,0 | 10,0 | 15,0 | 20,0 |
| Концентрация раствора по NaCl, моль/л | | | | | |
| Сила фототока (Na) | | | | | |
| Объем 0,01000 М раствора KCl, мл | 2,5 | 4,0 | 6,0 | 8,0 | 10,0 |
| Концентрация раствора по KCl, моль/л | | | | | |
| Сила фототока (K) | | | | | |

Приготовленными растворами заполнить пронумерованные стаканчики для измерений, 2–3 стаканчика заполнить дистиллированной водой.

Приготовление растворов для анализа водопроводной воды. Приготовить анализируемый раствор и растворы с добавками стандартных растворов натрия и калия. Для этого в 3 мерных колбы вместимостью 100,0 мл с помощью пипетки Мора внести по 50,0 мл водопроводной воды.

Воду в одной из колб довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать. В две остальные колбы внести стандартные растворы натрия и калия в соответствии с данными табл. 15, довести объемы до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать. Рассчитать концентрации добавок в каждом растворе и занести данные в табл. 15. Приготовленными растворами заполнить пронумерованные стаканчики для измерений.

**Состав растворов для определения натрия и калия
в водопроводной воде методом серии добавок**

| № колбы | 6 | 7 | 8 |
|-----------------------------------|------|------|------|
| Объем водопроводной воды, мл | 50,0 | 50,0 | 50,0 |
| Объем 0,01000 М раствора NaCl, мл | – | 5,0 | 10,0 |
| Концентрация добавки NaCl, моль/л | – | | |
| Объем 0,01000 М раствора KCl, мл | – | 2,5 | 5,0 |
| Концентрация добавки KCl, моль/л | – | | |

Преподаватель включает пламенный фотометр и подготавливает его к работе.

Проведение измерений по Na. Провести настройку прибора на рабочий диапазон концентраций, как описано в работе № 8.

Опустить капилляр в раствор № 1 (с наименьшей концентрацией), дождаться установления постоянного значения сигнала и записать его в табл. 14. Аналогично провести измерения для остальных растворов с последовательным увеличением концентраций. Результаты занести в табл. 14.

После измерения сигнала самого концентрированного раствора промыть капилляр дистиллированной водой, при необходимости заменяя воду, до установления нулевого отсчета.

По результатам измерений построить график в координатах $I - C_{Na}$. Убедиться в линейности полученной зависимости.

Опустить капилляр в раствор № 6, дождаться установления постоянного значения сигнала и записать его в табл. 16.

Результаты измерений

| № колбы | 6 | 7 | 8 |
|--------------------|---|---|---|
| Сила фототока (Na) | | | |
| Сила фототока (K) | | | |

Аналогично провести измерения для растворов № 7 и № 8. Результаты занести в табл. 16.

Промыть капилляр дистиллированной водой, при необходимости заменяя воду, до установления нулевого отсчета.

Проведение измерений по К. Для определения калия переключить светофильтр на характеристическую линию К и повторить операции по настройке прибора на рабочий диапазон концентраций, провести градуировку и все измерения, как описано выше для Na.

Результаты измерений занести в соответствующие таблицы. По окончании работы промыть капилляр дистиллированной водой.

Выключение прибора выполняет преподаватель.

По результатам измерений построить 2 графика в координатах $I - C_{\text{добавки}}$ (для Na и К соответственно). По графикам определить концентрации натрия и калия в анализируемом растворе (см. рис. 14) и рассчитать массу натрия и калия в водопроводной воде с учетом двукратного разбавления водопроводной воды (при приготовлении анализируемого раствора):

$$m(\text{Na}) = 2C(\text{Na}^+) \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot M(\text{Na});$$

$$m(\text{K}) = 2C(\text{K}^+) \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot M(\text{K}).$$

Вопросы к лабораторным работам № 8 и 9

1. На чем основан метод эмиссионной фотометрии пламени?
2. Какие процессы в пламени приводят к возникновению аналитического сигнала?
3. Какова зависимость интенсивности излучения от концентрации анализируемого раствора?
4. Как проводится анализ методом градуировочного графика?
5. Как проводится анализ методом серии добавок?
6. В каких случаях предпочтительнее проводить анализ методом добавок и почему?

7. РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

В основе рефрактометрического метода анализа лежит определение показателя преломления света на границе раздела различных сред. Преломление света на границе двух сред – это изменение направления и скорости распространения светового луча при переходе из одной среды в другую (рис. 15).

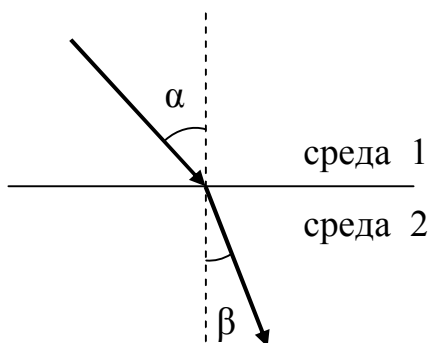


Рис. 15. Преломление светового луча на границе раздела сред

Показатель преломления n среды 2 по отношению к среде 1 можно выразить как отношение скоростей света v в средах 1 и 2:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2}. \quad (17)$$

На величину показателя преломления влияют:

1) природа вещества:

– плотность (чем больше ρ , тем больше n);

– диэлектрическая постоянная;

– поляризуемость;

2) длина волны;

3) температура;

4) давление (для газов);

5) тип растворителя и концентрация (для растворов).

При прочих постоянных условиях показатель преломления линейно зависит от концентрации:

$$n_p = n_0 + F\omega, \quad (18)$$

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

Измерение показателя преломления можно использовать в качественном анализе для идентификации индивидуальных веществ, а также в количественном анализе на основе зависимости показателя преломления от концентрации вещества. Чаще всего таким образом проводят анализ двухкомпонентных растворов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

Определение водорастворимых органических веществ

Цель работы.

Определение концентрации веществ (%) в водном растворе с использованием рефрактометрического метода анализа.

Сущность работы.

Зависимость показателя преломления гомогенной двухкомпонентной смеси от ее состава устанавливается экспериментально, путем определения показателя преломления ряда эталонных растворов. При содержании растворенного вещества, не превышающем 20%, используют линейную зависимость показателя преломления от концентрации вещества (18).

Для нахождения значения аналитического рефрактометрического фактора F готовится серия стандартных растворов и измеряются их показатели преломления. По формуле

$$F = \frac{n_p - n_0}{\omega} \quad (19)$$

рассчитывают значения F и усредняют их.

Измерив затем показатель преломления анализируемого раствора n_x , можно вычислить концентрацию раствора:

$$\omega = \frac{n_x - n_0}{F}. \quad (20)$$

Реактивы.

Кристаллические водорастворимые органические вещества (сахароза, мочевины или др.).

Посуда и оборудование.

Рефрактометр ИРФ-454 или другой; фильтровальная бумага; технические весы; стаканы вместимостью 50 мл; мерный цилиндр вместимостью 10 мл; капельная пипетка; стеклянные палочки для перемешивания растворов; флакон для анализируемого раствора.

Выполнение работы.

Измерение показателя преломления дистиллированной воды. Открыть заслонку верхней (осветительной) призмы рефрактометра. При этом окошко нижней (измерительной) призмы должно быть закрыто. Держа за штуцер, поднять верхнюю призму рефрактометра и убедиться в отсутствии пылинок, ворсинок и возможных загрязнений на призмах рефрактометра.

Для предварительного промывания призм рефрактометра следует чистой капельной пипеткой равномерно нанести на нижнюю призму несколько капель дистиллированной воды и аккуратно распределить по ее поверхности, не касаясь пипеткой. Опустить и снова поднять верхнюю призму, аккуратно осушить обе призмы фильтровальной бумагой (*не протирать, чтобы не поцарапать поверхность призм, а аккуратно промокнуть!*).

Для измерения показателя преломления дистиллированной воды n_0 следует равномерно нанести на нижнюю призму рефрактометра несколько капель дистиллированной воды и аккуратно распределить по поверхности призмы. Опустить верхнюю призму и прижать ее крючком.

Открыть осветительное окошко на левой стенке рефрактометра. Поворачивая зеркало осветительного окошка и глядя в окуляр рефрактометра, добиться наилучшей освещенности шкалы. При наблюдении в окуляре должны быть видны: внизу поля зрения – шкала для измерения показателя преломления, выше шкалы – полукруглое поле с перекрестием в центре и с границей света и тени (рис. 16).

Вращением окуляра добиться отчетливой видимости перекрестия. Если граница светотени не видна в поле зрения, найти ее путем поворота нижнего маховика на правой стенке рефрактометра. Вращением верхнего маховика добиться исчезновения окраски границы светотени, при этом граница будет наиболее четко видна.

Чтобы измерить показатель преломления, следует с помощью нижнего маховика переместить границу светотени до совпадения с перекрестием. По верхней шкале снять отсчет показателя преломления n_0 по положению вертикального штриха и записать в лабораторный журнал (нижняя шкала Брика, градуированная в % сахарозы, в данной лабораторной работе не используется). Поднять верхнюю призму рефрактометра и аккуратно осушить обе призмы фильтровальной бумагой.

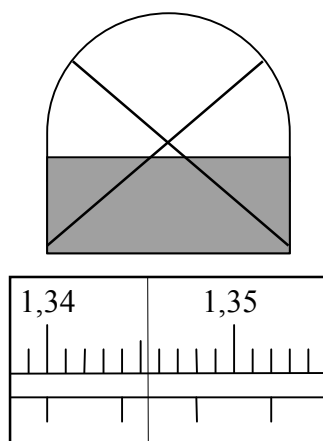


Рис. 16. Схема поля зрения в рефрактометре

Приготовление стандартных растворов и измерения показателей преломления. По указанию преподавателя выбирают водорастворимое органическое вещество для работы.

Для расчета аналитического рефрактометрического фактора F следует последовательно приготовить 10 стандартных растворов с концентрациями 2–20% (так как точность рефрактометрического метода анализа невысокая, то с целью уменьшения погрешности определения следует готовить большое количество стандартных растворов).

Сначала следует рассчитать ориентировочные навески вещества для приготовления 10 г каждого раствора и занести данные в табл. 14.

Включить технические весы в сеть, нажать кнопку «0/Т» и прогреть весы в течение 15–20 минут. Поставить чистый стакан на чашу весов и нажать кнопку «0/Т» для обнуления показаний. При этом на шкале весов установятся показания «0.00» и слева появится индикация «*», означающая, что результат взвешивания стабилен.

Положить в стакан навеску вещества, близкую к рассчитанной для приготовления раствора наименьшей концентрации. Дождаться установления стабильных показаний массы и значка «*» на шкале весов и записать массу навески в таблицу.

Добавить в стакан дистиллированную воду до достижения массы раствора ~10 г. Дождаться установления стабильных показаний массы и значка «*» на шкале весов и записать массу раствора в таблицу. Рассчитать ω , %.

Тщательно размешать раствор стеклянной палочкой до полного растворения вещества. Измерить показатель преломления раствора n_p аналогично измерению n_0 и записать в табл. 17.

Результаты измерений и расчетов

| № р-ра | $\omega_{\text{теор}}, \%$ | $m_{\text{расч}}, \text{Г}$ | $m_{\text{взвеш}}, \text{Г}$ | $m_{\text{р-ра}}, \text{Г}$ | $\omega, \%$ | $n_{\text{р}}$ | $n_{\text{р}} - n_0$ | F |
|--------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------|----------------|----------------------|-----|
| 1 | 2 | | | | | | | |
| 2 | 4 | | | | | | | |
| 3 | 6 | | | | | | | |
| 4 | 8 | | | | | | | |
| 5 | 10 | | | | | | | |
| 6 | 12 | | | | | | | |
| 7 | 14 | | | | | | | |
| 8 | 16 | | | | | | | |
| 9 | 18 | | | | | | | |
| 10 | 20 | | | | | | | |

Аналогично приготовить остальные стандартные растворы, рассчитать для них значения $\omega, \%$, и измерить показатели преломления. Данные занести в таблицу. После каждого измерения следует осушить призмы рефрактометра.

После измерения показателя преломления самого концентрированного раствора следует несколько раз промыть призмы рефрактометра дистиллированной водой, как указано выше. Для выключения весов нажать кнопку «Mode Off» и удерживать ее, пока на дисплее не появится индикация «Off», затем отключить весы от сети.

Получить анализируемый раствор и измерить его показатель преломления n_x , записать значение в рабочий журнал. По окончании работы промыть призмы рефрактометра дистиллированной водой и осушить фильтровальной бумагой. Подержать рефрактометр некоторое время открытым для окончательной просушки.

По формуле (19) рассчитать значения аналитического рефрактометрического фактора F . Прежде чем проводить усреднение величины F , следует оценить полученные значения для исключения грубых промахов. Если некоторые из полученных значений явно отличаются от остальных, следует провести **Q-тест** (см. раздел 8). После исключения грубых промахов усреднить оставшиеся близкие значения F и использовать полученное среднее значение для нахождения концентрации анализируемого раствора по формуле (20).

Вопросы к лабораторной работе № 10

1. Что представляет собой показатель преломления?
2. От чего зависит величина показателя преломления?
3. Как зависит показатель преломления раствора от концентрации?

8. 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 результата рассчитывают:

$$Q_1 = \frac{(x_2 - x_1)}{(x_n - x_1)};$$
$$Q_n = \frac{(x_n - x_{n-1})}{(x_n - x_1)}.$$

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. 18), т. е.

$$Q_1 > Q_{\text{табл}}$$

или

$$Q_n > Q_{\text{табл}}$$

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

Таблица 18

**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 |

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 $x_{\text{ср}}$ оставшихся значений x :

$$x_{\text{ср}} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n}.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Точные значения молекулярных масс веществ [3], анализируемых в лабораторном практикуме

| Вещество (ион) | M, г/моль |
|---|-----------|
| NO_3^- | 62,0049 |
| H_3PO_4 | 97,99506 |
| H_2SO_4 | 98,0734 |
| Cl | 35,453 |
| I | 126,9045 |
| $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 280,864 |
| Fe | 55,847 |
| KMnO_4 | 158,0339 |
| $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 294,1844 |
| K | 39,0983 |
| Na | 22,98977 |

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Порядок работы на автоматическом пламенном фотометре ФПА-2 со встроенной микро-ЭВМ

1. Нажать кнопку «ПУСК» (включает только преподаватель). При этом на цифровом табло должен появиться символ «,».

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. 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» и ввести значение градуировочной концентрации второго стандартного раствора натрия и аналогичным образом – градуировочную концентрацию второго стандартного раствора калия. Затем таким же способом 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 последовательно нажать клавиши «Na» и «K». Далее необходимо дождаться появления мигающей цифры. Затем промыть капилляр дистиллированной водой, погрузить его 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 по калию.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: типовая учебная программа для высших учебных заведений / сост. Е. В. Радион [и др.]. – Минск: БГТУ, 2008. – 17 с.
2. Соколовский, А. Е. Физико-химические методы анализа: тексты лекций / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион. – Минск: БГТУ, 2008. – 120 с.
3. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
4. Аналитическая химия. Справочные материалы: учеб.-метод. пособие / сост. А. Е. Соколовский, Е. В. Радион. – Минск: БГТУ, 2005. – 80 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| Предисловие..... | 3 |
| 1. Организация лабораторного практикума по физико-химическим методам анализа..... | 4 |
| 1.1. Организация рабочего места..... | 4 |
| 1.2. Оформление лабораторных работ и составление отчета | 5 |
| 2. Потенциометрический метод анализа..... | 8 |
| 2.1. Прямая потенциометрия..... | 8 |
| Лабораторная работа № 1. Определение нитратов с использованием нитрат-селективного электрода..... | 10 |
| 2.2. Потенциометрическое титрование..... | 15 |
| Лабораторная работа № 2. Определение серной и фосфорной кислоты при совместном присутствии..... | 16 |
| Лабораторная работа № 3. Определение кобальта (II) и цинка (II) при совместном присутствии..... | 19 |
| 3. Кондуктометрический метод анализа..... | 24 |
| Лабораторная работа № 4. Определение серной кислоты и сульфата никеля в их смеси..... | 25 |
| 4. Фотометрический метод анализа..... | 28 |
| Лабораторная работа № 5. Фотометрическое определение железа (III)..... | 30 |
| Лабораторная работа № 6. Спектрофотометрическое определение перманганата калия и дихромата калия при совместном присутствии..... | 34 |
| 5. Турбидиметрический метод анализа..... | 38 |
| Лабораторная работа № 7. Определение сульфатов турбидиметрическим методом..... | 40 |
| 6. Эмиссионная фотометрия пламени..... | 44 |
| Лабораторная работа № 8. Пламенно- | 46 |

| | |
|--|----|
| фотометрическое определение натрия и калия в растворе методом градуировочного графика..... | |
| Лабораторная работа № 9. Пламенно-фотометрическое определение натрия и калия в водопроводной воде методом добавок..... | 50 |
| 7. Рефрактометрический метод анализа..... | 54 |
| Лабораторная работа № 10. Определение водорастворимых органических веществ..... | 55 |
| 8. Обработка результатов эксперимента методами математической статистики..... | 59 |
| Приложение 1. Точные значения молекулярных масс веществ, анализируемых в лабораторном практикуме..... | 61 |
| Приложение 2. Порядок работы на автоматическом пламенном фотометре ФПА-2 со встроенной микро-ЭВМ.... | 62 |
| Литература..... | 63 |

Учебное издание

Кийко Татьяна Николаевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

Учебно-методическое пособие

Редактор *О. А. Бычковская*

Компьютерная верстка *О. А. Бычковская*

Подписано в печать 01.07.2009. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 3,8. Уч.-изд. л. 4,0.
Тираж 220 экз. Заказ .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0150477 от 16.01.2009.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0549423 от 08.04.2009.