

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГИИ И ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Т.Н. Замыслова, О.В. Ведищева, А.В. Блохинова

**СБОРНИК ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ТЕХНОЛОГИЯ ВОДОПОДГОТОВКИ
И СПЕЦВОДООЧИСТКИ
НА АТОМНЫХ СТАНЦИЯХ»**

Часть I

Определение показателей качества воды

Учебно-методическое пособие

Севастополь
СевГУ
2022

УДК [628.16:621.311.25](076.5)

ББК 31.46я73

З-26

Р е ц е н з е н т :

Ю.А. Омельчук – канд. хим. наук, доцент, директор Института ядерной энергии и промышленности Севастопольского государственного университета

Замыслова, Татьяна Николаевна

З-26 Сборник лабораторных работ по дисциплине «Технология водоподготовки и спецводоочистки на атомных станциях» : учебно-методическое пособие : [в 2 частях] Ч. 1. Определение показателей качества воды / Т. Н. Замыслова, О. В. Ведищева, А. В. Блохинова ; Севастопольский государственный университет, Институт ядерной энергии и промышленности. – Севастополь : СевГУ, 2022. – 108 с. – Текст : электронный.

В сборнике приведены методики выполнения лабораторных работ по дисциплине «Технология водоподготовки и спецводоочистки на атомных станциях» по разделу «Определение показателей качества воды».

Пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по направлению 18.03.01 - Химическая технология.

УДК [628.16:621.311.25](076.5)

ББК 31.46я73

Рассмотрено и рекомендовано к изданию на заседании ученого совета Института ядерной энергии и промышленности, протокол № 4 от 21 декабря 2021 г.

Изд. № 15/2022. Объем 6,75 п.л. Усл. печ. л. 6,28. Уч.-изд. л. 6,615.
РИИЦМ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»

© ФГАОУ ВО «Севастопольский
государственный университет», 2022

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время вода широко используется в различных областях промышленности, в том числе и в энергетике, в качестве теплоносителя, чему способствуют ее широкое распространение в природе и особые термодинамические свойства, связанные со строением молекул. Однако в своем исходном состоянии природная вода не может быть использована из-за наличия разнообразных примесей, которые могут отрицательно повлиять на работу оборудования. В связи с этим природная вода проходит несколько ступеней очистки. Выбор метода очистки воды производится на основании данных о ее химическом составе.

Сборник составлен на основании методик определения показателей качества природных вод, применяемых на ТЭЦ и АЭС.

В пособии изложены теоретические основы титриметрического, потенциометрического, кондуктометрического и фотометрического методов анализа, применяемых при определении показателей качества природных вод; дано описание приборов и порядка работы на них; приведены методики определения ряда показателей качества природных вод.

Объем и содержание сборника отвечает программе дисциплины «Технология водоподготовки и спецводоочистки на атомных станциях».

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ВОДЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Теоретические основы метода

Титриметрический анализ основан на точном измерении количества реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом.

Сущность титриметрического анализа заключается в следующем. К определенной части объема анализируемого раствора (*аликвота*) постепенно приливают раствор точно известной концентрации до тех пор, пока взаимодействующие вещества не прореагируют полностью. Этот процесс и называется *титрованием*.

Титрующий раствор называют *титрантом* (*стандартным* или *рабочим раствором*).

По способу приготовления различают *первичные* (*приготовленные*) и *вторичные* (*установленные*) *стандартные растворы*.

Первичный стандартный раствор готовят растворением точного количества химически чистого (или тщательно очищенного) вещества известного стехиометрического состава в определенном объеме растворителя. Для этого взвешенную на аналитических весах навеску вещества из весового стаканчика (бюкса) количественно переносят в мерную колбу. С этой целью взвешенное вещество осторожно пересыпают через сухую воронку в колбу; многократно промывают стенки бюкса над воронкой струей дистиллированной воды (растворителя) из промывалки и, наконец, омывают дистиллированной водой (растворителем) воронку и убирают ее. Наливают дистиллированную воду (растворитель) в колбу до одной трети или половины ее объема и, не закрывая пробкой, перемешивают раствор до полного растворения навески круговыми движениями. Затем колбу до метки наполняют дистиллированной водой (растворителем).

Вторичный стандартный раствор получают следующим образом. Готовят раствор с приблизительной концентрацией, близкой к желаемой; при этом вещество взвешивают на технических весах (или отмеряют мерным цилиндром), растворяют и разбавляют до определенного объема. Точную концентрацию раствора устанавливают титрованием с помощью первичного стандартного раствора. Эта операция называется *стандартизацией* титранта.

При этом часто нормальную концентрацию приготовленного раствора выражают не непосредственно, а через так называемый коэффициент поправки K , равный отношению фактической нормальной концентрации данного раствора к той, какую желали получить при его приготовлении. Например, при стандартизации раствора HCl с заданной концентрацией 0,1 н получили его фактическую концентрацию – 0,0954 н. Тогда:

$$K = \frac{C_{\text{факт.}}}{C_{\text{задан.}}} = \frac{0,0954}{0,1} = 0,954$$

В этом случае концентрация раствора выражается двумя числами:

0,1 н раствор HCl, K = 0,954

Для приготовления многих стандартных растворов можно воспользоваться фиксанами. *Фиксанал* представляет собой запаянную стеклянную ампулу, содержащую точную навеску стандартного твердого вещества (или определенный объем титрованного раствора), необходимую для приготовления 1 л точно 0,1 н раствора. Приготовление стандартного раствора из фиксана заключается в том, чтобы количественно перенести содержимое ампулы в мерную колбу вместимостью 1 л и довести полученный раствор до метки дистиллированной водой. С этой целью в горло мерной колбы вставляют воронку, снабженную специальным шипом (бойком), с помощью которого прокалывают тонкостенное дно ампулы. Затем с помощью острой стеклянной палочки пробивают стенку ампулы в небольшом углублении в верхней ее части. Через образовавшееся отверстие обмывают внутреннюю поверхность ампулы струей дистиллированной воды из промывалки. Воронку также многократно ополаскивают и удаляют из колбы. Полученный раствор доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

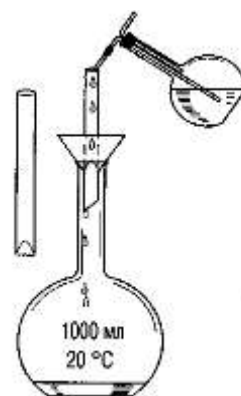


Рис. 1. Приготовление раствора из фиксана

Титриметрические методы классифицируют по типу химической реакции, протекающей между определяемым веществом и титрантом (табл. 1) и по способу выполнения.

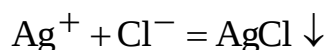
Таблица 1. Классификация титриметрических методов по типу химической реакции

Метод титрования, тип реакции	Подгруппы методов	Вещества, применяемые для приготовления титрантов
Кислотно-основное: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	Ацидометрия Алкалиметрия	HCl NaOH, Na_2CO_3
Окислительно-восстановительное: $a\text{Ox}_1 + b\text{Red}_2 = a\text{Red}_1 + b\text{Ox}_2$	Перманганатометрия Йодометрия Дихроматометрия Броматометрия и др.	KMnO_4 I_2 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ KBrO_3
Комплексометрическое: $\text{M} + \text{L} = \text{ML}$	Меркуриметрия Комплексонометрия и др.	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ЭДТА
Осадительное: $\text{M} + \text{X} = \text{MX} \downarrow (\text{ТВ})$	Аргентометрия Меркурометрия и др.	AgNO_3 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$

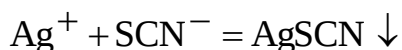
По способу выполнения различают прямое, обратное и заместительное титрование.

При *прямом титровании* титрант непосредственно добавляют к определяемому веществу. Типичным примером прямого титрования является титрование сильного основания (например, NaOH) сильной кислотой (например, HCl).

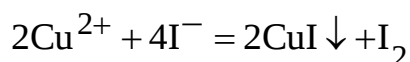
Если скорость реакции мала, не удастся подобрать индикатор или наблюдаются побочные эффекты, например, потери определяемого вещества вследствие летучести, можно использовать *обратное титрование* (*титрование по остатку*). При этом к определяемому веществу добавляют заведомый избыток первого титранта, а затем оттитровывают непрореагировавшее его количество вторым титрантом. Широко известно, например, обратное титрование хлорид-ионов в кислых средах. К анализируемому раствору хлорида сначала добавляют заведомый избыток раствора нитрата серебра (первый титрант). При этом происходит реакция образования малорастворимого хлорида серебра:



Не вступившее в реакцию избыточное количество AgNO_3 оттитровывают раствором тиоцианата аммония (второй титрант):



Если реакция нестехиометрична или протекает медленно, можно использовать *заместительное титрование* (*титрование заместителя*). При этом к определяемому веществу добавляют вспомогательный реагент, а затем получающийся в эквивалентном количестве продукт оттитровывают подходящим титрантом. Например, при йодометрическом определении меди к анализируемому раствору добавляют избыток KI:



Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия.

Момент титрования, когда количество добавленного титранта химически эквивалентно количеству титруемого вещества, называется *точкой эквивалентности*.

В точке эквивалентности изменяется окраска или самих веществ, участвующих в реакции, или посторонних веществ – *индикаторов*, которые предварительно в небольших количествах вводят в исследуемый раствор.

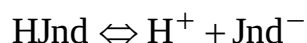
Определение точки эквивалентности проводят не только с помощью химических индикаторов, но и физико-химическими методами – по изменению pH среды (потенциометрическим), электрической проводимости

раствора (кондуктометрическим), оптических свойств раствора (фотометрическим и спектрофотометрическим) и др.

Индикаторы.

Кисотно-основные индикаторы (pH-индикаторы) – органические кислоты и основания, изменение окраски которых зависит от pH среды.

В водных растворах такие индикаторы диссоциируют, например:



При добавлении такого индикатора к раствору, имеющему кислую среду, равновесие реакции диссоциации смещается влево, т.е. в сторону молекулярной формы индикатора. В щелочной среде равновесие реакции диссоциации будет смещено вправо, в сторону ионной формы индикатора. Поскольку молекулярная и ионная формы индикаторов имеют различную окраску, при переходе из одной среды в другую будет изменяться окраска индикатора. Кроме того, изменение окраски связано с таутомерией молекул индикатора.

Существуют *одноцветные индикаторы*, бесцветные в одной среде и окрашенные в другой (например, фенолфталеин), и *двухцветные*, характеризующиеся различной окраской в кислых и щелочных растворах (например, метиловый оранжевый) (табл. 2).

Таблица 2. **Некоторые кислотно-основные индикаторы**

Индикатор	ΔpH	Изменение окраски	Окраска в точке эквивалентности
Метиловый фиолетовый	0 – 1,8	Желтая – фиолетовая	Зеленая
Тимоловый синий	1,2 – 2,8	Красная – желтая	Оранжевая
Метиловый оранжевый	3,1 – 4,4	Красная – желтая	Оранжевая
Ализариновый красный	3,7 – 5,2	Желтая – фиолетовая	
Бромкрезоловый зеленый	3,9 – 5,4	Желтая – синяя	Зеленая
Метиловый красный	4,4 – 6,2	Красная – желтая	Оранжевая
Бромтимоловый синий	6,0 – 7,6	Желтая – синяя	Зеленая
Тимоловый синий	8,0 – 9,6	Желтая – красная	Оранжевая
Фенолфталеин	8,2 – 9,8	Бесцветная – красная	Розовая
Тимолфталеин	9,3 – 10,5	Бесцветная – синяя	Голубая
Ализариновый желтый	9,7 – 10,8	Желтая – красная	Оранжевая

Каждый индикатор характеризуется *интервалом перехода окраски* – интервалом значений pH, внутри которого индикатор изменяет окраску, за его пределами преобладает одна из форм индикатора. Интервал перехода окраски (ΔpH) рассчитывают по формуле (1):

$$\Delta\text{pH} = \text{pK}_i \pm 1, \quad (1)$$

где $\text{pK}_i = -\lg K_i$; K_i – константа ионизации индикатора.

Интервал перехода окраски зависит от природы индикатора и его свойств. Чем меньше интервал перехода окраски, тем ценнее индикатор. Значение рН, при котором заканчивается титрование в присутствии данного индикатора, называется показателем титрования (рТ). Изменение окраски происходит, как правило, при равных значениях концентраций молекулярной и ионной форм индикатора, поэтому во многих системах $pT = pK_i$.

Требования к кислотно-основным индикаторам:

- резко различная окраска индикатора при близких значениях рН;
- контрастный переход окраски;
- стабильность окраски индикатора;
- обратимость изменения окраски.

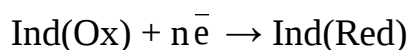
Принцип выбора индикатора: величина рН точки эквивалентности должна находиться в области интервала перехода окраски индикатора. Для точного выбора индикатора необходимо рассчитывать кривые титрования.

Окислительно-восстановительные (редокс) индикаторы – органические соединения, способные к окислению или восстановлению, причем окисленная и восстановленная формы имеют различную окраску, которая зависит от потенциала системы (табл. 3).

Таблица 3. Некоторые окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	$E_{Ox/Red}^0$, В (при $a_{H^+} = 1$)	Окраска	
		Ох-форма	Red-форма
Ферроин	1,06	Голубая	Красная
Фенилантраниловая кислота	1,02	Красная	Бесцветная
Дипиридил	0,97	Голубая	Красная
Дифениламин	0,76	Фиолетовая	Бесцветная
Метиленовый синий	0,53	Голубая	Бесцветная
Нейтральный красный	0,24	Красная	Бесцветная

Для сопряженной редокс-пары индикатора



по уравнению Нернста (2) вычисляют потенциал индикаторной системы:

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ind(Ox)}}}{a_{\text{Ind(Red)}}} \quad (2)$$

где $E_{Ox/Red}^0$ – стандартный потенциал индикатора, зависит от рН среды, ионной силы раствора.

Интервал изменения окраски редокс-индикаторов (ΔE) – интервал потенциалов, внутри которого индикатор изменяет окраску, за его пределами преобладает окраска окисленной или восстановленной форм. ΔE рассчитывают по уравнению (3):

$$\Delta E = E_{\text{Ox/Red}}^0 \pm \frac{0,059}{n} \quad (3)$$

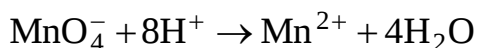
Требования к редокс-индикаторам:

- окраска окисленной и восстановленной форм индикатора должна резко различаться и быть интенсивной;
- окраска индикатора должна изменяться в узком интервале потенциалов от одной избыточной капли окислителя или восстановителя;
- индикатор должен быть химически устойчив во внешней среде.
- обратимость изменения окраски.

Принцип выбора индикатора: величина потенциала в точке эквивалентности должна находиться в области интервала перехода окраски индикатора. Для точного выбора индикатора необходимо рассчитывать кривые титрования.

В ряде методов окислительно-восстановительного титрования применяют специфические индикаторы или безиндикаторное фиксирование точки эквивалентности.

Так, в перманганатометрии (титрант KMnO_4) при титровании до точки эквивалентности имеющий собственную фиолетовую окраску ион MnO_4^- превращается в бесцветный ион Mn^{2+} :



В точке эквивалентности, когда весь восстановитель полностью окислен, избыточная капля титранта окрашивает титруемый раствор в розовый цвет.

Примером использования специфических индикаторов является применение свежеприготовленного раствора крахмала в йодометрическом титровании. Амилоза, входящая в состав крахмала, образует с йодом адсорбционно-комплексное соединение, окрашенное в синий цвет. Прочность комплекса зависит от концентрации йода в растворе: чем она выше, тем устойчивее комплекс.

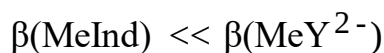
Особенность применения крахмала как индикатора заключается в том, что его добавляют в конце титрования, когда концентрация йода в пробе мала, и раствор имеет соломенно-желтую окраску. В присутствии крахмала раствор приобретает синюю окраску, титрование продолжают до обесцвечивания раствора. Если крахмал добавить в начале титрования, когда концентрация йода в растворе высока, образуется прочный комплекс, для

разрушения которого требуется избыток титранта, при этом проба будет перетитрована.

Индикаторы комплексонометрии. В комплексонометрии применяют *металлоиндикаторы (металлохромные индикаторы)* – органические соединения, изменение окраски которых зависит от концентрации ионов металла в растворе.Metalлоиндикаторы с ионами титруемого металла образуют окрашенные комплексы.

Требования к металлоиндикаторам:

- индикатор должен образовывать достаточно устойчивый комплекс с ионами металла в соотношении $\text{Me}^{n+} : \text{Ind} = 1 : 1$;
- комплексное соединение металла с индикатором должно быть менее прочным, чем комплексное соединение металла с титрантом (комплексон III):

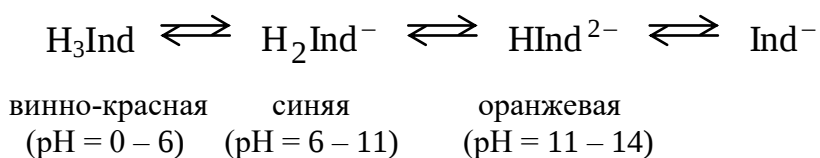


- комплекс MeInd должен быть кинетически подвижным и быстро разрушаться при действии комплексона III;
- окраска комплекса MeInd должна отличаться от собственной окраски металлоиндикатора, переход окраски должен быть контрастным.

Наибольшее применение в анализе среди металлоиндикаторов получили эриохромовый черный Т (эриохром черный Т), мурексид, арсеназо I, ксиленоловый оранжевый, пирокатехиновый фиолетовый.

Металлоиндикаторы, как правило, являются многоосновными кислотами и в зависимости от pH могут существовать в различных формах, окраска которых зависит от реакции среды.

Например, эриохромовый черный Т в зависимости от pH изменяет форму и окраску следующим образом:

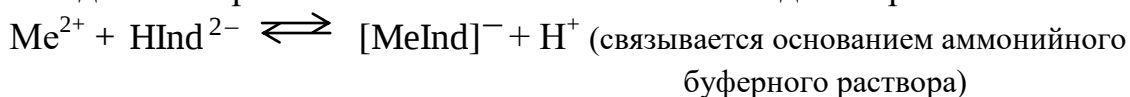


Интервал перехода окраски индикатора рассчитывают по уравнению:

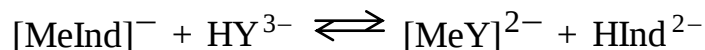
$$\Delta p\text{Me} = \lg \beta(\text{MeInd}) \pm 1 \quad (4)$$

Механизм изменения окраски металлоиндикатора при комплексонометрическом титровании заключается в следующем:

- к анализируемой пробе, содержащей ионы определяемого металла, добавляют индикатор; при этом раствор приобретает определенную окраску вследствие образования комплекса металла с индикатором:



– окрашенный раствор титруют раствором комплексона III. Комплекс $[\text{MeInd}]^-$ разрушается вследствие образования комплекса металла с комплексонам III. Окраска раствора в точке эквивалентности изменяется благодаря выделению индикатора в свободном виде:



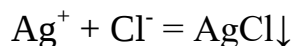
В методе *осадительного титрования* для фиксации точки эквивалентности используют индикаторы следующих типов: осадительные, металлохромные и адсорбционные.

Осадительные индикаторы – такие индикаторы, которые выделяются из раствора в виде осадка в хорошо заметной форме в точке эквивалентности или вблизи ее. Известно небольшое число осадительных индикаторов.

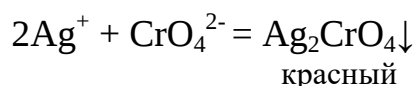
Примером осадительных индикаторов может служить хромат калия K_2CrO_4 , предложенный Мором для аргентометрического титрования хлорид-ионов нитратом серебра.

В исходный анализируемый раствор, содержащий определяемые хлорид-ионы, прибавляют небольшое количество (несколько капель) водного раствора хромата калия и титруют раствором нитрата серебра.

В процессе титрования вначале образуется малорастворимый белый осадок хлорида серебра:



Хлорид серебра менее растворим, чем хромат серебра, поэтому осадок хромата серебра не образуется до тех пор, пока в растворе имеются хлорид-ионы, в точке эквивалентности все хлорид-ионы теоретически оттитрованы. Прибавление первой же избыточной порции титранта – раствора нитрата серебра – приводит к возникновению красного осадка хромата серебра:



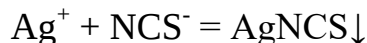
При появлении красного осадка титрование заканчивают. Определение проводят при $\text{pH} = 6,5-10,3$.

Металлохромные индикаторы в осадительном титровании – индикаторы, образующие с титрантом окрашенные комплексы вблизи ТЭ.

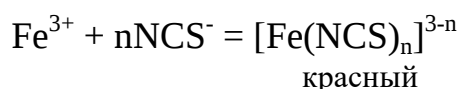
Один из наиболее известных металлохромных индикаторов осадительного титрования – соль железа(III) – был предложен Фольгардом для тиоцианатометрического определения катионов серебра Ag^+ и для аргентометрического определения галогенидов способом обратного титрования. Обычно в качестве соли железа(III) используют железоммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Рассмотрим, например, определение катионов серебра Ag^+ прямым титрованием раствором, содержащим тиоцианат-ионы NCS^- .

В исходный анализируемый раствор, содержащий катионы серебра, прибавляют небольшое количество раствора индикатора – соли железа(III). При титровании протекает реакция:



В точке эквивалентности все катионы серебра теоретически оттитрованы. Прибавление после точки эквивалентности первой же избыточной порции титранта приводит к образованию тиоцианатных комплексов железа (III) красного цвета:



Титрование проводят в кислой среде ($\text{pH} < 1$) для подавления гидролиза железа (III), поскольку продукты гидролиза также окрашены.

Адсорбционные индикаторы – такие индикаторы, адсорбция или десорбция которых осадком при осадительном титровании сопровождается изменением окраски в точке эквивалентности или вблизи ее. Индикаторы этого типа – *органические вещества*, которые адсорбируются осадком в точке эквивалентности и окрашивают его. Типичные адсорбционные индикаторы – флуоресцеин и эозин (тетрабромфлуоресцеин).

Принцип выбора индикатора: для каждого вида ионов выбирается свой металлоиндикатор (табл. 4).

Таблица 4. **Индикаторы комплексонометрического титрования**

Определяемый ион	Индикатор	pH	Изменение окраски
Прямое титрование			
Mg^{2+}	Эриохромовый черный Т	8 – 10	Винно-красная – синяя
Ca^{2+}	Мурексид Арсеназо I	12 – 13 10	Красная – фиолетовая Фиолетовая – оранжевая
Cu^{2+}	Мурексид	7 – 8	Оранжевая – фиолетовая
Fe^{3+}	Ксиленоловый оранжевый	1 – 2	Красная – желтая
Обратное титрование			
$\text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	Эриохромовый черный Т	10	Винно-красная – синяя
Al^{3+}	Дитизон	4 – 5	Зеленая – красная

Расчеты в титриметрическом анализе. Все вычисления в титриметрическом анализе ведутся на основании *закона эквивалентов*. По данным, полученным в результате титрования, можно рассчитать количество определяемого вещества и его концентрацию в растворе. При определении концентрации пользуются правилом: объемы двух растворов разных ве-

ществ, нацело реагирующих между собой, обратно пропорциональны их нормальным концентрациям (5).

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{H_2}}{C_{H_1}} \quad V_1 \cdot C_{H_1} = V_2 \cdot C_{H_2}, \quad (5)$$

где C_{H_1} , C_{H_2} – нормальные концентрации первого и второго растворов; V_1 , V_2 – объемы первого и второго растворов.

Содержание определяемого компонента (Р) в граммах можно рассчитать по формуле (6):

$$P = \frac{V_{\text{к.т.т.}} \cdot C_{\text{н}} \cdot M_{\text{eq}} \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{ал}} \cdot 1000} \quad (6)$$

где $V_{\text{к.т.т.}}$ – объем титранта в конечной точке титрования; $V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы с испытуемым раствором; M_{eq} – эквивалентная масса определяемого компонента; $V_{\text{ал}}$ – объем аликвотной части испытуемого раствора, взятой для титрования; $C_{\text{н}}$ – нормальность раствора титранта.

Работа № 1

Определение кислотности воды

Цель работы. Освоить методику определения кислотности воды методом кислотно-основного титрования, определить кислотность анализируемой воды.

Кислотность (А) характеризует содержание в анализируемой воде ионов H^+ . Выражается в мг-экв/л или мг-экв/кг. Определение проводят методом прямого кислотно-основного титрования с использованием бромтимолового синего в качестве индикатора. В основе определения лежит реакция:



Реактивы и оборудование:

1. Раствор щелочи NaOH, 0,01 н.
2. Индикатор – бромтимоловый синий.
3. Колба мерная вместимостью 100 мл.
4. Пипетка Мора вместимостью 20 мл.
5. Колба коническая для титрования вместимостью 250 мл.

Ход работы.

Полученную в мерной колбе на 100 мл задачу доводят до метки дистиллированной водой. Отбирают мерной пипеткой 20 мл раствора и пере-

носят в коническую колбу для титрования емкостью 250 мл. Добавляют 3-4 капли индикатора, титруют окрашенную в желтый цвет пробу раствором щелочи до синего цвета.

Расчет. Кислотность вычисляется по формуле (7):

$$A = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{HNaOH}} \cdot 1000 \cdot V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пробы}} \cdot V_{\text{задачи}}} \quad (7)$$

где A – величина кислотности в мг-экв/л; V_{NaOH} – расход щелочи на титрование, мл; C_{HNaOH} – нормальность раствора щелочи, моль экв/л; $V_{\text{пробы}}$ – объем пробы, взятой на титрование, мл; $V_{\text{колбы}}$ – объем мерной колбы, мл; $V_{\text{задачи}}$ – объем задачи, полученной для определения кислотности, мл.

Экспериментальное определение объема щелочи, пошедшей на титрование, и расчет кислотности проводят 3 раза. Затем проводят статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение титриметрическому методу анализа. В чем заключается его сущность?
2. Что такое титрант, первичные и вторичные титранты? Как их готовят?
3. Что такое точка эквивалентности. Способы определения точки эквивалентности.
4. Приведите классификацию методов титриметрического анализа по типу реакции, лежащей в основе определения.
5. Дайте классификацию методов титриметрического анализа по способу выполнения (прямое, обратное, заместительное титрование).
6. Закон эквивалентов. Расчёт в титриметрическом методе анализа.
7. Индикаторы, используемые в кислотно-основном титровании. Принцип действия.
8. Как выбирают индикатор для кислотно-основного титрования?
9. Что характеризует кислотность? В каких единицах измеряется?
10. Каким методом определяется кислотность? Приведите реакцию титрования.
11. Опишите методику определения кислотности воды.
12. Как рассчитывается кислотность по результатам титрования?

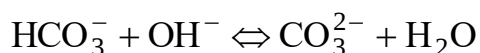
Работа № 2

Определение щелочности воды

Цель работы. Освоить методику определения щелочности воды методом кислотно-основного титрования, определить общую щелочность анализируемой воды и отдельные виды щелочности.

Щелочность ($Щ_0$) характеризует сумму миллинормальных концентраций всех анионов слабых кислот и гидроксильных ионов за вычетом концентрации ионов водорода. Выражается в мг-экв/л или мг-экв/кг.

В большинстве природных вод общая щелочность обычно определяется содержанием HCO_3^- , CO_3^{2-} и OH^- , т.е. щелочность подразделяют на гидратную, карбонатную и бикарбонатную. Одновременно в воде может присутствовать либо гидратная и карбонатная, либо карбонатная и бикарбонатная; все три вида щелочности одновременно присутствовать не могут. Это объясняется протеканием реакции:

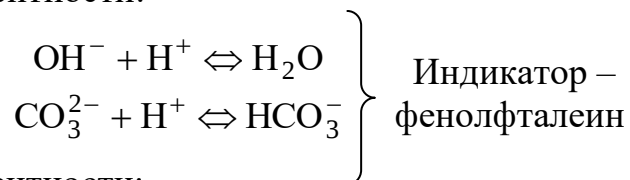


Определение проводят методом прямого кислотно-основного титрования с использованием двух индикаторов: фенолфталеина и ализаринового красного.

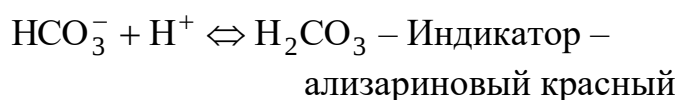
Титруя воду последовательно с разными индикаторами, можно определить все виды щелочности, при этом необходимо иметь в виду, что гидраты титруются только с фенолфталеином, бикарбонаты только с ализариновым красным, карбонаты титруются по двум ступеням: половина оттитровывается с фенолфталеином, половина – с ализариновым красным.

Таким образом, при определении щелочности возможны две точки эквивалентности.

Первая точка эквивалентности:



Вторая точка эквивалентности:



Реактивы и оборудование:

1. Раствор кислоты HCl , 0,01 н.
2. Индикаторы: спиртовый раствор фенолфталеина и водный раствор ализаринового красного.
3. Колба мерная вместимостью 100 мл.
4. Пипетка Мора вместимостью 20 мл.
5. Колба коническая для титрования вместимостью 250 мл.

Ход работы.

Полученную в мерной колбе задачу доводят до метки дистиллированной водой, отбирают пипеткой Мора 20 мл и переносят в коническую колбу для титрования емкостью 250 мл. Добавляют 3-4 капли раствора фе-

нолфталейна и при появлении розового окрашивания титруют раствором соляной кислоты до обесцвечивания.

Отмерив расход кислоты, пошедшей на титрование с фенолфталеином в мл ($V_{ф/ф}$), вводят в ту же колбу 3-4 капли раствора ализаринового красного и продолжают титровать до перехода окраски от фиолетовой к желтой. Вновь отмечают расход кислоты, пошедшей на титрование с ализариновым красным ($V_{а/к}$).

Титрование ведут при интенсивном перемешивании жидкости, а кислоту прибавляют по каплям.

Расчет. Расчет общей щелочности ведут по суммарному количеству раствора кислоты, пошедшей на титрование с индикаторами фенолфталеином и ализариновым красным по формуле (8):

$$\text{Щ}_o = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{нHCl}} \cdot 1000 \cdot V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пробы}} \cdot V_{\text{задачи}}} \quad (8)$$

где Щ_o – величина общей щелочности в мг-экв/л; $V_{\text{HCl}} = V_{ф/ф} + V_{а/к}$ – расход кислоты на титрование, мл; $C_{\text{нHCl}}$ – нормальная концентрация кислоты, моль экв/л; $V_{\text{пробы}}$ – объем пробы, взятой на титрование, мл; $V_{\text{колбы}}$ – объем мерной колбы, мл; $V_{\text{задачи}}$ – объем задачи, полученной для определения щелочности, мл.

Затем по таблице 5 определяют, какие компоненты щелочности присутствуют в анализируемом растворе и рассчитывают величину каждого вида щелочности по формуле (8), подставляя соответствующую величину объема титранта, определенную по таблице 5.

Таблица 5. Определение компонентов щелочности и определение объема титранта для расчета их величин

№ п/п	Результаты титрования	В воде присутствуют	Расчет V_t при определении различных видов щелочности
1	$V_{ф/ф} > V_{а/к}$	Гидраты и карбонаты	Гидратная Щ: $V_t = V_{ф/ф} - V_{а/к}$ Карбонатная Щ: $V_t = 2 \cdot V_{а/к}$
2	$V_{ф/ф} = V_{а/к}$	Карбонаты	Карбонатная Щ: $V_t = 2 \cdot V_{ф/ф}$
3	$V_{ф/ф} < V_{а/к}$	Карбонаты и бикарбонаты	Карбонатная Щ: $V_t = 2 \cdot V_{ф/ф}$ Бикарбонатная Щ: $V_t = V_{а/к} - V_{ф/ф}$
4	$V_{ф/ф} = 0$	Бикарбонаты	Бикарбонатная Щ: $V_t = V_{а/к}$

Экспериментальное определение объема кислоты, пошедшей на титрование, и расчет щелочности (общей и каждого вида) проводят 3 раза. Затем проводят статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение титриметрическому методу анализа. В чем заключается его сущность?
2. Что такое титрант, первичные и вторичные титранты? Как их готовят?
3. Что такое точка эквивалентности. Способы определения точки эквивалентности.
4. Приведите классификацию методов титриметрического анализа по типу реакции, лежащей в основе определения.
5. Дайте классификацию методов титриметрического анализа по способу выполнения (прямое, обратное, заместительное титрование).
6. Закон эквивалентов. Расчёт в титриметрическом методе анализа.
7. Индикаторы, используемые в кислотно-основном титровании. Принцип их действия.
8. Как выбирают индикатор для кислотно-основного титрования?
9. Что характеризует щелочность? В каких единицах измеряется?
10. Какие существуют виды щелочности природных вод?
11. Почему одновременно не могут присутствовать в воде все виды щелочности?
12. Каким методом определяется щелочность? Приведите реакции титрования.
13. Опишите методику определения щелочности воды.
14. Для чего при определении щелочности применяют два индикатора? При какой величине pH происходит переход окраски фенолфталеина и метилового оранжевого?
15. Как рассчитываются щелочность по результатам титрования?

Работа № 3

Определение жесткости воды и содержания ионов кальция и магния в воде

Цель работы: освоить методику определения различных видов жесткости, определить жесткость анализируемой воды, содержание в ней ионов кальция и магния.

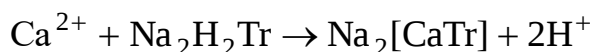
Одним из важнейших показателей качества воды является *жесткость*, обусловленная содержанием в воде растворимых солей кальция и магния.

Различают:

- карбонатную (временную) жесткость, обусловленную присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния;
- некарбонатную (постоянную) жесткость, обусловленную присутствием в воде сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов и фосфатов кальция и магния;
- общую жесткость, складывающуюся из карбонатной и некарбонатной жесткости. Она равна сумме концентраций ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Количественно жесткость воды выражают в мг-экв/л или мг-экв/кг. При этом 1 мг-экв/л жесткости соответствует массовой концентрации ионов Ca^{2+} , равной 20,04 мг/л или ионов Mg^{2+} , равной 12,15 мг/л.

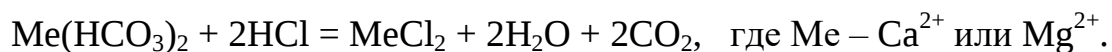
Общая жесткость определяется методом комплексонометрического титрования, основанного на связывании ионов кальция и магния в комплексные соединения комплексоном III – трилоном Б. Если трилон Б сокращенно обозначить формулой $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, то образование комплекса с ионами Ca^{2+} можно представить уравнением:



Точку эквивалентности устанавливают с помощью металлохромного индикатора – эриохрома черного Т. При $\text{pH} = 7 - 11$ индикатор образует с ионами кальция и магния внутрикомплексные соединения, окрашенные в вишнево-красный цвет. При титровании трилоном Б эти комплексы разрушаются, и катионы кальция и магния переходят от индикатора к трилону Б, с которым образует более прочные бесцветные комплексонаты. Когда все катионы оттитрованы, высвобождается свободный индикатор, и раствор приобретает синий цвет, характерный для индикатора.

Временная жесткость может быть определена титрованием соляной кислотой (кислотно-основное титрование) в присутствии индикатора – ализаринового красного.

При титровании протекает следующая реакция:



Постоянную жесткость рассчитывают по разнице между общей и временной жесткостью.

Содержание ионов кальция (кальциевую жесткость) определяют комплексонометрическим титрованием воды с трилоном Б. При введении в анализируемую пробу едкого натра магний осаждается в виде гидроксида и не титруется комплексоном.

Точку эквивалентности устанавливают с помощью металлохромного индикатора мурексида (пурпурат аммония). При $\text{pH} = 10,8 - 13,2$ индикатор образует с ионами кальция комплексное соединение, окрашенное в розово-красный цвет. При титровании трилоном Б это соединение разрушается, высвобождая свободный мурексид, придающий раствору сине-фиолетовую окраску.

Содержание ионов магния (магниевую жесткость) рассчитывают по разнице между общей и кальциевой жесткостью.

Реактивы и оборудование:

1. Трилон Б, 0,05 н раствор.
2. Кислота соляная, 0,1 н раствор.
3. Аммиачный буферный раствор, $\text{pH} = 9-10$.

4. Натрия гидроксид, 2 н раствор.
5. Индикаторы: ализариновый красный, эриохром черный Т, мурексид.
6. Колбы конические для титрования вместимостью 250 мл.
7. Пипетки мерные на 50 мл.
8. Пипетки градуированные.
9. Бюретки.
10. Цилиндры мерные

Ход работы.

Определение временной жесткости. Отбирают мерной пипеткой 50 мл исследуемой пробы и переносят в коническую колбу для титрования. Добавляют 3-4 капли индикатора ализаринового красного, титруют 0,1 н раствором соляной кислоты до перехода окраски из фиолетовой в желтую.

Экспериментальное определение объема кислоты, пошедшей на титрование (V_{HCl}), проводят 3 раза.

Определение общей жесткости. Отбирают мерной пипеткой 50 мл исследуемой пробы и переносят в коническую колбу для титрования. Добавляют туда же 5 мл аммиачного буферного раствора (для создания $\text{pH} = 9 - 10$) и сухой эриохром черный Т (на кончике шпателя). Титруют окрашенный в вишневый цвет раствор 0,05 н раствором трилона Б до перехода окраски в синюю.

Экспериментальное определение объема трилона Б, пошедшего на титрование ($V_{\text{Тр.Б}}^{\text{общ}}$), проводят 3 раза.

Определение содержания кальция. Отбирают мерной пипеткой 50 мл исследуемой пробы и переносят в коническую колбу для титрования. Добавляют 2 мл 2 н раствора NaOH и несколько кристаллов мурексида. Окрашенный в розовый цвет раствор титруют 0,05 н раствором трилона Б до перехода окраски раствора в сине-фиолетовую.

Экспериментальное определение объема трилона Б, пошедшего на титрование ($V_{\text{Тр.Б}}^{\text{Ca}}$), проводят 3 раза.

Расчет.

Временную жесткость воды рассчитывают по формуле (9):

$$J_{\text{вр}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{нHCl}} \cdot 1000}{V_{\text{пробы}}}, \text{ мг-экв/л} \quad (9)$$

где V_{HCl} – объем раствора соляной кислоты, затраченной на титрование пробы, мл; $C_{\text{нHCl}}$ – нормальность раствора соляной кислоты, моль экв/л; $V_{\text{пробы}}$ – объем воды, взятой для анализа, мл.

Общую жесткость воды рассчитывают по формуле (10):

$$Ж_{общ} = \frac{V_{Тр.Б}^{общ} \cdot C_{нТр.Б} \cdot 1000}{V_{пробы}}, \text{ мг-экв/л} \quad (10)$$

где $V_{Тр.Б}^{общ}$ – объем раствора трилона Б, затраченного на титрование пробы, мл; $C_{нТр.Б}$ – нормальность раствора трилона Б, моль экв/л; $V_{пробы}$ – объем воды, взятой для анализа, мл.

Постоянную жесткость воды рассчитывают по формуле (11):

$$Ж_{п} = Ж_{общ} - Ж_{вр}, \text{ мг-экв/л} \quad (11)$$

Содержание ионов кальция в воде рассчитывают по формуле (12):

$$P_{Ca} = \frac{V_{Тр.Б}^{Ca} \cdot C_{нТр.Б} \cdot Э_{Ca} \cdot 1000}{V_{пробы}}, \text{ мг/л} \quad (12)$$

где $V_{Тр.Б}^{Ca}$ – объем раствора трилона Б, затраченного на титрование пробы, мл; $C_{нТр.Б}$ – нормальность раствора трилона Б, моль экв/л; $V_{пробы}$ – объем воды, взятой для анализа, мл; $Э_{Ca}$ – эквивалент кальция.

Содержание ионов магния в воде рассчитывают по формуле (13):

$$P_{Mg} = \frac{(V_{тр.Б}^{общ} - V_{тр.Б}^{Ca}) \cdot C_{нТр.Б} \cdot Э_{Mg} \cdot 1000}{V_{пробы}}, \text{ мг/л} \quad (13)$$

где $V_{Тр.Б}^{общ}$ – объем трилона Б, затраченного на титрование при определении общей жесткости, мл; $V_{Тр.Б}^{Ca}$ – объем трилона Б, затраченного на титрование при определении содержания кальция, мл; $C_{нТр.Б}$ – нормальность раствора трилона Б, моль экв/л; $Э_{Mg}$ – эквивалент магния.

Расчет каждой величины проводят 3 раза. Затем проводят статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение титриметрическому методу анализа. В чем заключается его сущность?
2. Что такое титрант, первичные и вторичные титранты? Как их готовят?
3. Что такое точка эквивалентности. Способы определения точки эквивалентности.

4. Приведите классификацию методов титриметрического анализа по типу реакции, лежащей в основе определения.
5. Дайте классификацию методов титриметрического анализа по способу выполнения (прямое, обратное, заместительное титрование).
6. Закон эквивалентов. Расчёт в титриметрическом методе анализа.
7. Что является титрантом в комплексонометрическом титровании? Напишите его структурную формулу.
8. Приведите структурную формулу комплексного соединения трилона Б с ионами кальция.
9. Какие индикаторы применяются при комплексонометрическом титровании? Каков принцип действия металлохромных индикаторов?
10. Чем обусловлена жесткость воды? Какие виды жесткости вам известны?
11. В каких единицах измеряется жесткость?
12. На чем основано определение временной жесткости воды? Опишите методику определения, приведите реакцию титрования.
13. Каким методом определяется общая жесткость, содержание ионов кальция в воде? Опишите методики определения, приведите реакции титрования.
14. Как рассчитываются временная, постоянная и общая жесткости, содержание ионов кальция и магния?

Работа № 4

Определение перманганатной окисляемости воды

Цель работы: освоить методику определения перманганатной окисляемости воды методом окислительно-восстановительного титрования, определить перманганатную окисляемость анализируемой воды.

Определение перманганатной окисляемости основано на окислении содержащихся в воде органических веществ кислородом. В кислой среде KMnO_4 восстанавливается с выделением свободного кислорода, восстановителем при этом служит вода:



Выделяющийся кислород окисляет нестойкие органические вещества до двуокиси углерода и воды. Количество кислорода, а, следовательно, и количество KMnO_4 , затраченного на окисление, эквивалентно количеству органических веществ, содержащихся в воде.

Реактивы и оборудование:

1. Серная кислота H_2SO_4 , 25%-й раствор.
2. Перманганат калия KMnO_4 , 0,05 н раствор.
3. Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0,05 н раствор.
4. Мерный цилиндр на 100 мл.
5. Коническая колба на 250 мл.
6. Пипетки на 5 и 15 мл.

Ход работы.

Отбирают цилиндром 100 мл анализируемой воды и переносят в коническую колбу на 250 мл. Добавляют в колбу 5 мл 25%-го раствора серной кислоты и нагревают до кипения. Прибавляют 15 мл 0,05 н раствора KMnO_4 и выдерживают точно 10 минут при равномерном слабом кипячении. Затем прибавляют 15 мл 0,01н раствора щавелевой кислоты. Полученный горячий обесцвеченный раствор титруют 0,05 н раствором KMnO_4 до появления едва заметного устойчивого розового окрашивания.

Расчет. Окисляемость воды рассчитывают по формуле (14):

$$O_K = \frac{(V_1 + V_2 - V_3) \cdot C_1 \cdot 8}{V} \cdot 1000 \text{ мг } O_2/\text{л} \quad (14)$$

где V_1 – объем первоначально прилитого раствора KMnO_4 , мл; V_2 – объем раствора KMnO_4 , затраченного на титрование избытка щавелевой кислоты, мл; V_3 – объем прилитой щавелевой кислоты, мл; C_1 – нормальная концентрация раствора KMnO_4 , моль экв/л; 8 – эквивалентная масса кислорода, г; V – объем воды, взятой для анализа, мл; 1000 – коэффициент пересчета в мг O_2 /л.

Контрольные вопросы

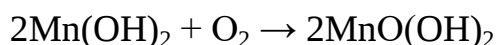
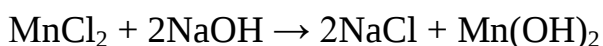
1. Дайте определение титриметрическому методу анализа. В чем заключается его сущность?
2. Что такое титрант, первичные и вторичные титранты, способы приготовления.
3. Что такое точка эквивалентности. Способы определения точки эквивалентности.
4. Приведите классификацию методов титриметрического анализа по типу реакции, лежащей в основе определения.
5. Дайте классификацию методов титриметрического анализа по способу выполнения (прямое, обратное, заместительное титрование).
6. Закон эквивалентов. Расчёт в титриметрическом методе анализа.
7. Дайте характеристику окисляемости воды, единицы измерения.
8. Каким методом определяют окисляемость воды?
9. Опишите методику определения окисляемости воды. Каким из методов титрования по способу выполнения определяется окисляемость воды?
10. Что является титрантами при определении окисляемости воды, индикатором? Как работает индикатор в данном случае? Почему происходит изменение окраски раствора в точке эквивалентности?
11. Приведите реакции, лежащие в основе определения. Уравняйте их методом ионно-электронного баланса.
12. Как рассчитывается окисляемость по результатам титрования?

Работа № 5

Определение содержания растворенного в воде кислорода

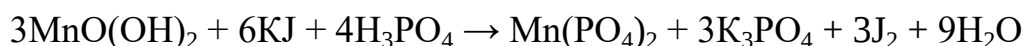
Цель работы: освоить методику определения содержания растворенного кислорода в воде методом окислительно-восстановительного титрования (методом Винклера), определить содержание растворенного кислорода в анализируемой воде.

Определение содержания в воде кислорода методом Винклера основано на способности ионов марганца (II) окисляться в щелочной среде кислородом до соединения марганца (IV). При этом весь растворенный в воде кислород количественно связывается:

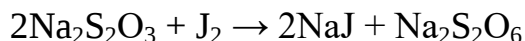


Количество образовавшегося бурого осадка соединения марганца (IV) эквивалентно количеству растворенного в воде кислорода.

В кислой среде соединения марганца (IV) могут восстанавливаться, окисляя ионы I⁻ до свободного йода I₂:



Количество свободного йода определяется титрованием раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала в качестве индикатора:



Конец титрования определяют по обесцвечиванию раствора крахмала, который в присутствии йода окрашен в синий цвет.

Реактивы и оборудование:

1. Хлорид марганца MnCl_2 : растворяют 400 г $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 1 л воды.
2. Щелочно-йодистый раствор.
3. Серная кислота 20%-й раствор.
4. 0,01 н раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
5. Крахмал, 0,5%-й раствор.
6. Слянка Винклера.
7. Колба коническая на 500 мл.
8. Пипетки мерные на 2 и 5 мл.

Ход работы.

Определение растворенного в воде кислорода осуществляют в три этапа: фиксация растворенного в пробе кислорода, выделение свободного йода и количественное определение выделившегося йода титрованием.

1. Отбор пробы и фиксация растворенного кислорода.

Прежде всего определяют объем пробы. Для этого в склянку Винклера наливают воду до верха, закрывают ее пробкой, не обращая внимания на выливающуюся воду, затем пробку открывают, переливают воду в мерный цилиндр и записывают объем пробы.

На пробоотборный кран надевают резиновый шланг, открывают кран и ополаскивают склянку исследуемой водой. Затем конец шланга со стеклянной трубкой на конце опускают в склянку до дна и открывают кран так, чтобы вода вытекала из крана ровной струей – без пузырьков и толчков. Заполнив склянку до горлышка, наполнение продолжают, пока не перельется не менее половины объема склянки, то есть пока не выльется вода, соприкасающаяся с воздухом, находившимся в склянке. Не закрывая кран, осторожно вынимают трубку из склянки, затем кран закрывают. Склянка должна быть заполнена до краев и не иметь внутри на стенках пузырьков воздуха.

После наполнения в склянку немедленно вводят последовательно следующие реактивы: 2 мл хлористого марганца и 2 мл щелочного раствора йодистого калия. При прибавлении растворов пипетку вводят до половины высоты склянки и по мере выливания раствора ее медленно поднимают и извлекают из склянки.

После прибавления реактивов склянку закрывают пробкой так, чтобы в нее не попали пузырьки воздуха и, придерживая пробку указательным пальцем, перемешивают содержимое переворачиванием склянки (не встряхивать). Затем склянку оставляют на столе для отстаивания образовавшегося осадка.

2. Выделение свободного йода.

После осаждения хлопьев осадка (когда осадок будет занимать не более 0,5 объема склянки) склянку открывают и в нее вводят 5 мл раствора фосфорной или серной кислоты. Пипетку опускают до дна, не обращая внимания на то, что часть воды вытекает. После прибавления кислоты склянку закрывают и, придерживая пробку пальцем, переворачиванием склянки содержимое перемешивают до полного растворения осадка. В случае нерастворения осадка добавляют еще 5 мл кислоты.

3. Количественное определение выделившегося свободного йода.

После растворения осадка содержимое склянки переливают в коническую колбу на 500 мл и титруют 0,01 н раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтого цвета. Затем прибавляют 2 мл раствора крахмала, в присутствии которого раствор окрашивается в синий цвет, и осторожно продолжают титрование до обесцвечивания раствора от одной капли. Записывают объем раствора титранта, пошедшего на титрование пробы.

Расчет. Содержание растворенного в воде кислорода P_{O_2} (мг/л) вычисляют по формуле (15):

$$P_{O_2} = V_{Na_2S_2O_3} \cdot K \quad (15)$$

где $V_{Na_2S_2O_3}$ – объем раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование пробы, мл; K – постоянная для каждой склянки величина, вычисляемая по формуле (16):

$$K = \frac{C_{HNa_2S_2O_3} \cdot 8 \cdot 1000}{V_1 - V_2} \quad (16)$$

где $C_{HNa_2S_2O_3}$ – нормальная концентрация раствора тиосульфата натрия, моль экв/л; 8 – эквивалентная масса кислорода, V_1 – объем пробы, взятой для анализа, мл; V_2 – общий объем растворов реактивов (хлорида марганца и щелочного раствора йодида калия), введенных в склянку, мл; 1000 – коэффициент для пересчета результата в мг/л.

Контрольные вопросы

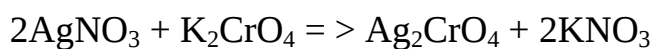
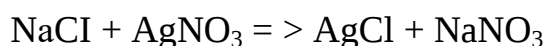
1. Дайте определение титриметрическому методу анализа. В чем заключается его сущность?
2. Что такое титрант, первичные и вторичные титранты, способы приготовления.
3. Что такое точка эквивалентности. Способы определения точки эквивалентности.
4. Приведите классификацию методов титриметрического анализа по типу реакции, лежащей в основе определения.
5. Дайте классификацию методов титриметрического анализа по способу выполнения (прямое, обратное, заместительное титрование).
6. Закон эквивалентов. Расчёт в титриметрическом методе анализа.
7. В каких единицах измеряется содержание растворенного кислорода?
8. Каким методом определяется содержание растворенного кислорода?
9. Дайте название метода, которым определяется содержание растворенного кислорода. В чем заключается его сущность. Особенности отбора проб при определении растворенного кислорода.
10. Опишите методику определения. Каким из методов титрования по способу выполнения проводится определение? Что является титрантом при определении растворенного кислорода, индикатором?
11. Приведите реакции, лежащие в основе определения. Уравняйте ОВР методом ионно-электронного баланса.
12. Как рассчитывается содержание растворенного кислорода по результатам титрования?

Работа № 6

Определение хлоридов в природной воде методом Мора

Цель работы: освоить методику определения содержания хлоридов в природной воде методом Мора

Принцип определения хлоридов методом Мора основан на осаждении хлоридов азотнокислым серебром в присутствии хромата калия K_2CrO_4 . При наличии в растворе хлоридов $AgNO_3$ связывается с ними, а затем образует хромат серебра оранжево-красного цвета.



Реактивы и оборудование:

1. Конические колбы для титрования вместимостью 250 см³, пипетки Мора, цилиндры мерные вместимостью 100 см³, пробирки, бюретки для титрования.
2. 0,01 н раствор $AgNO_3$.
3. 0,01 н раствор $NaCl$.
4. 5%-й раствор K_2CrO_4 .
5. Азотная кислота (1:3),
6. 10%-й раствор нитрата серебра.

Ход работы

Ориентировочное определение концентрации хлоридов

В пробирку помещают 5 см³ исследуемой воды, добавляют 2-3 капли азотной кислоты и 3 капли 10%-го раствора нитрата серебра.

По характеру выпавшего осадка определяют приблизительное содержание хлоридов в воде (мг/дм³) и объем аликвоты для количественного определения:

Наблюдаемый эффект	Содержание хлоридов, мг/дм ³	Объем аликвоты, см ³
Опалесценция, или слабое помутнение	1 - 10	100
Сильное помутнение	10 - 50	50
Образующиеся хлопья оседают не сразу	50 - 100	20
Белый объемистый осадок	более 100	10

Определение концентрации хлоридов в воде методом Мора

1. Устанавливают титр AgNO_3 . Для этого в коническую колбу для титрования помещают 10 см^3 раствора NaCl и 90 см^3 дистиллированной воды, прибавляют 5 капель K_2CrO_4 . Содержимое колбы оттитровывают раствором AgNO_3 до перехода лимонно-желтой окраски мутного раствора в оранжево-красную, не исчезающую в течение 15 - 20 с. Определение проводят 3 раза.

Рассчитывают поправочный коэффициент к титру AgNO_3 по результатам трех титрований (17).

$$K = 30 / (V_1 + V_2 + V_3) \quad (17)$$

где V – объем AgNO_3 , использованный на каждое титрование, см^3 .

2. Отбирают аликвоту испытуемой воды в соответствии с ориентировочным определением, помещают в коническую колбу для титрования, доводят до 100 см^3 дистиллированной водой, прибавляют 5 капель раствора K_2CrO_4 и оттитровывают раствором AgNO_3 до перехода лимонно-желтой окраски мутного раствора в оранжево-красную, не исчезающую в течение 15 - 20 с. Содержание хлор-иона в воде рассчитывают по формуле (18):

$$C_{\text{Cl}^-} = (V \cdot K \cdot 0,355 \cdot 1000) / V_{\text{аликвоты}} \quad (18)$$

где C_{Cl^-} – содержание хлор-иона в мг/дм^3 ; V – количество раствора AgNO_3 , затраченного на титрование, см^3 ; K – поправочный коэффициент к титру раствора AgNO_3 ; 0,355 – эквивалентное количество хлора, соответствующее 1 см^3 0,01 н раствора AgNO_3 , мг ; $V_{\text{аликвоты}}$ – объем исследуемой пробы, см^3 .

Экспериментальное определение объема раствора AgNO_3 , пошедшего на титрование, и расчет содержания хлоридов проводят 3 раза. Затем выполняют статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение титриметрическому методу анализа. В чем заключается его сущность?
2. Что такое титрант, первичные и вторичные титранты? Как их готовят?
3. Что такое точка эквивалентности. Способы определения точки эквивалентности.
4. Приведите классификацию методов титриметрического анализа по типу реакции, лежащей в основе определения.
5. Дайте классификацию методов титриметрического анализа по способу выполнения (прямое, обратное, заместительное титрование).
6. Закон эквивалентов. Расчёты в титриметрическом методе анализа.
7. Каким методом определяется содержание хлоридов? Приведите реакции титрования.

8. Опишите методику определения хлоридов методом Мора.
9. К какому типу титрования относится определение хлоридов методом Мора?
10. Принцип действия индикатора хромата калия.
11. Как рассчитывается содержание хлоридов по результатам титрования? Поясните все величины, входящие в расчетную формулу.
12. Оцените соответствие результатов предварительного и точного определения хлоридов в воде.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ВОДЫ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Теоретические основы метода

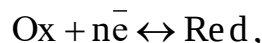
Потенциометрический метод анализа основан на измерении разности электродных потенциалов (ЭДС), возникающей между двумя разнородными электродами, опущенными в анализируемый раствор.

$$E = E_1 - E_2, \quad (19)$$

где E – электродвижущая сила (ЭДС), E_1 , E_2 – потенциалы электродов. При этом используется зависимость между величиной потенциала и активностью потенциалопределяющего компонента в растворе.

Возникновение электродного потенциала связано с электрохимическим процессом, происходящим на границе раздела «металл – раствор» при погружении, например, индифферентного электрода из благородного металла в раствор, содержащий какую-нибудь окислительно-восстановительную (редокс) систему.

При установлении динамического равновесия, которое может быть выражено следующим уравнением:



электрод приобретает так называемый равновесный потенциал ($E_{\text{равн}}$), который определяется по уравнению Нернста (20):

$$E_{\text{равн}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (20)$$

где $E_{\text{Ox/Red}}^0$ – стандартный потенциал редокс-системы, равный $E_{\text{равн}}$, когда активности всех участвующих в электрохимической реакции компонентов равны единице; R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура по Кельвину, К; n – число электронов, принимающих участие в данной электрохимической реакции; F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл; a_{Ox} – активность окисленной формы; a_{Red} – активность восстановленной формы.

При $T = 25^\circ\text{C}$ и при переходе к десятичному логарифму уравнение Нернста принимает вид:

$$E_{\text{равн}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (21)$$

Потенциометрические измерения проводят, опуская в раствор два электрода – *индикаторный*, реагирующий на концентрацию определяемых ионов, и *стандартный электрод* или *электрод сравнения*, относительно

которого измеряется потенциал индикаторного. Индикаторный электрод должен удовлетворять ряду требований. Необходимо, чтобы его потенциал был воспроизводим и устанавливался достаточно быстро. Кроме того, электрод должен обладать определенной химической устойчивостью, чтобы не реагировать с другими компонентами анализируемого раствора. В свою очередь электроды сравнения должны обладать устойчивым во времени воспроизводимым потенциалом, не меняющимся при прохождении небольшого тока.

В потенциометрии используют два основных класса электродов:

– электроды, в которых электрический ток между раствором и электродом переносится электронами (*электронообменные или металлические электроды*);

– *мембранные электроды*, в которых электрический ток переносится ионами.

К металлическим электродам относятся:

Электроды I рода. Эти электроды обратимы относительно ионов металла, из которого состоит электрод. При опускании такого электрода в раствор, содержащий катионы металла, образуется электродная пара Me^{n+}/Me^0 , потенциал которой определяется по уравнению (20). Например, медный электрод, опущенный в раствор соли меди Cu^{2+} , составляет электродную пару Cu^{2+}/Cu^0 , потенциал которой зависит от концентрации Cu^{2+} :

$$E = E_{Cu^{2+}/Cu^0}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Cu^{2+}] = 0,337 + \frac{0,059}{2} \lg [Cu^{2+}] \quad (22)$$

Электроды II рода чувствительны к анионам и представляют собой металл, покрытый слоем нерастворимой его соли и погруженный в раствор хорошо растворимой соли с тем же анионом. Потенциал, возникающий на таком электроде, зависит от произведения растворимости соли ПР и концентрации аниона в растворе. Электродами II рода являются хлорсеребряный и каломельный. К этой группе электродов относят и металлоксидные электроды, представляющие собой металл, покрытый слоем малорастворимого оксида того же металла. Электроды II рода обычно применяют как электроды сравнения.

На рис. 2 приведены электроды сравнения (а, б) и индикаторные электроды (в, г, д).

Хлорсеребряный электрод (рис. 2, а) состоит из стеклянной трубки, в которой находится серебряная проволока, покрытая слоем $AgCl$ и опущенная в раствор KCl ($Ag/AgCl/KCl$). Контакт электрода с раствором осуществляется через мостик из асбестовой нити, смоченной раствором KCl , с потенциометром – через серебряную проволоку. Потенциал хлорсеребряного электрода рассчитывают следующим образом:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Ag}^+]; \quad [\text{Ag}^+] = \frac{\text{PP}_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]};$$

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{\text{PP}_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} \quad (23)$$

Потенциал хлорсеребряного электрода зависит от концентрации KCl в растворе. В 1 н. KCl $E = 0,220$ В, в насыщенном растворе KCl $E = 0,199$ В по отношению к нормальному водородному электроду.

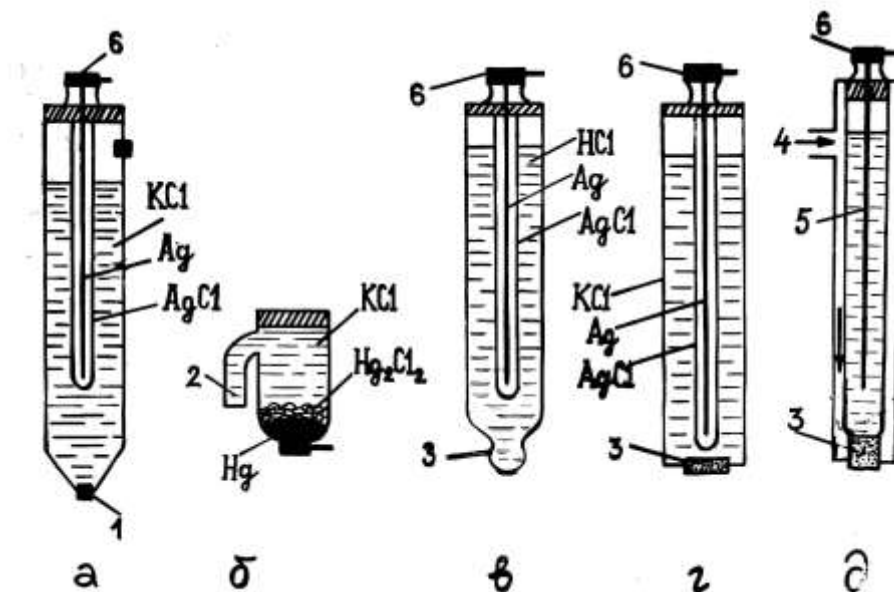


Рис. 2. Электроды для электрохимических измерений:
а – хлорсеребряный электрод; б – каломельный электрод;
в, г, д – мембранные электроды.

1 – фитиль; 2 – электролитический мост; 3 – мембрана; 4 – ввод органической фазы;
5 – внутренний электрод; 6 – клемма для присоединения электрода к прибору.

Каломельный электрод (рис. 2, б) представляет собой стеклянный сосуд, на дно которого налита ртуть, поверх ртути находится паста из каломели Hg_2Cl_2 и налит раствор KCl ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$). В ртуть опущена платиновая проволока для контакта с прибором, раствор KCl сообщается с анализируемым раствором с помощью электролитического мостика – трубки, заполненной раствором KCl с добавкой агар-агара. Потенциал каломельного электрода в 1 н. растворе KCl равен $+0,281$ В, в насыщенном – $+0,244$ В.

Насыщенные хлорсеребряный и каломельный электроды поддерживают постоянный потенциал и применяются в качестве электродов сравнения, по отношению к которым измеряется потенциал индикаторного электрода.

Инертные электроды – пластина или проволока, изготовленная из трудноокисляемых металлов – платины, золота, палладия. Применяются они для измерения потенциала в растворах, содержащих окислительно-восстановительную пару (например, $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$; MnO_4^- , $\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}$, H_2O и др.). Потенциал такого электрода, не принимающего непосредственного участия в электрохимической реакции, определяется соотношением концентраций окисленной и восстановленной форм по уравнению Нернста.

Мембранные электроды подразделяются на четыре группы: стеклянные электроды; электроды с жидкими мембранами; электроды с твёрдыми или осадочными мембранами; электроды с газочувствительными мембранами.

Эти электроды имеют мембрану, на которой возникает мембранный потенциал E . Величина потенциала зависит от разности концентраций одного и того же иона по разные стороны мембраны.

Простейшим и наиболее употребительным мембранным электродом является стеклянный электрод (рис. 2, в).

Стеклянный электрод состоит из стеклянной трубки с шариком из специального стекла, в которой находится серебряная проволока, покрытая слоем AgCl и опущенная в 0,1 н раствор HCl . Толщина стенок шарика 0,006 – 0,1 мм.

Ионы щелочных металлов стекла способны обмениваться на H^+ -ионы, которые адсорбируются на тонкой стеклянной стенке (мембране) электрода. Если стеклянный электрод поместить в раствор со значением pH , отличающимся от pH раствора внутри электрода, то на стеклянной мембране 1 возникает мембранный потенциал (рис. 3).

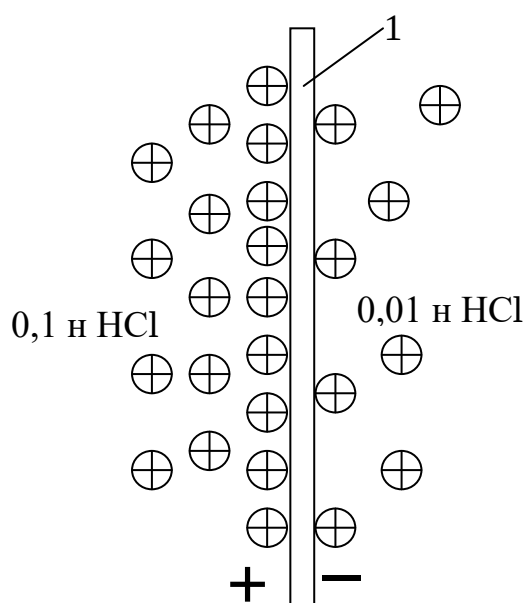


Рис. 3. Мембранный потенциал

Изменения концентрации H^+ -ионов, принимающих участие в ионном обмене с наружной поверхности стеклянной мембраны, приводят к изменению количества адсорбированных H^+ -ионов. При этом наружная гидратированная поверхность стекла приобретает заряд, отличающийся по величине от заряда на внутренней стороне мембраны.

Стеклянный электрод является в некоторой степени избирательным по отношению к H^+ -ионам и позволяет их определять практически в присутствии любых других ионов. Помимо стеклянных электродов, предназначенных для измерения pH ,

выпускаются также стеклянные электроды для измерения активности ионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Li^+ , Ag^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- и других ионов. Эти электроды изготавливаются из специальных сортов стёкол, способных к ионному обмену на указанные ионы и называются *ион-селективными электродами (ИСЭ)*.

Электроды с твёрдой мембраной (рис. 2, г). В твердых мембранных электродах ионочувствительный элемент изготавливается из малорастворимого кристаллического вещества с ионным характером проводимости. Перенос заряда в таком кристалле происходит за счет дефектов кристаллической решетки. Вакансии могут занимать ион только определенного размера, что обуславливает высокую селективность кристаллических мембран.

В лабораторной практике широко применяют электроды с гомогенными мембранами, в частности, фторидный электрод, в котором мембраной является монокристалл LaF_3 с добавкой EuF_2 . Практическое значение имеет ион-селективный электрод с мембраной из сульфида серебра, применяемый для измерения концентрации (активности) и Ag^+ - и S^{2-} -ионов. На основе сульфида серебра конструируются также различные галогенидные и металлочувствительные электроды. Для этого в сульфид серебра вводят галогениды серебра или сульфиды меди, кадмия, свинца и некоторых других металлов. При введении галогенидов серебра получают электроды, чувствительные к ионам Cl^- , Br^- , I^- , CN^- и др., а введение сульфидов других металлов позволяет получить электрод, чувствительный к ионам металла, внесенного со вторым сульфидом (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} и др.).

В гетерогенных твердых электродах активное вещество смешивается с инертной матрицей. Так, например, смешивание нерастворимых солей типа AgBr , AgCl , AgI и других с инертным связующим материалом (каучук, полиэтилен, полистирол) привело к созданию ион-селективных электродов на Br^- , Cl^- , I^- , избирательно адсорбирующих из раствора указанные ионы. Следует отметить, что потенциал таких электродов недостаточно устойчив и селективность невысока.

Электроды с жидкой мембраной (рис. 2, д) представляют собой пористую пластинку, пропитанную жидкостью, не смешивающейся с водой и способной к избирательной адсорбции определённых ионов (например, растворы хелатов Ni^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} в органическом растворителе, ионные ассоциаты органических и металлодержащих катионов и анионов, комплексы с нейтральными переносчиками).

Возникновение потенциала на границе раздела фаз обусловлено ионным обменом, связанным с различием констант распределения иона между водной и органической фазами. Ионная селективность достигается за счет различия в константах распределения, устойчивости комплексов и различной подвижности определяемого и мешающего ионов в фазе мембраны.

В настоящее время выпускаются электроды с жидкими мембранами на ионы Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , K^+ , Mg^{2+} и др.

Большое распространение получили пленочные пластифицированные электроды, чувствительный элемент которых состоит из электродноактивного компонента, поливинилхлорида и растворителя (пластификатора). Конструкция пластифицированных электродов аналогична конструкции твердых мембранных электродов, только вместо твердой мембраны в корпус электрода вклеена пластифицированная мембрана, а внутрь электрода залит раствор сравнения. В качестве токоотвода используют хлорсеребряный полуэлемент. Перед работой пленочные пластифицированные электроды вымачивают в течение суток в анализируемом растворе. Испарение пластификатора с поверхности электрода приводит к его выходу из строя.

Газочувствительные электроды (рис. 4) – это датчики, объединяющие индикаторный электрод и электрод сравнения и имеющие газопроницаемую мембрану, отделяющую внутренний стандартный раствор от анализируемого раствора.

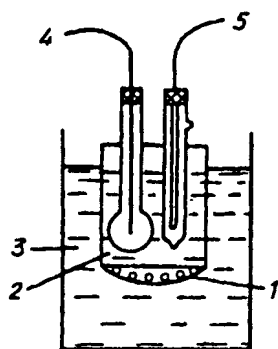
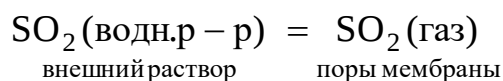
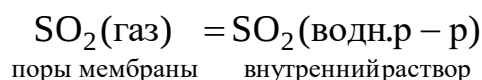


Рис. 4. Газочувствительный электрод:
1 – мембрана; 2 – внутренний стандартный раствор; 3 – анализируемый раствор

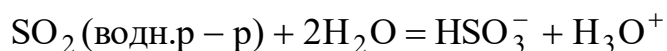
Микropopистая мембрана из гидрофобного пластика обладает водоотталкивающими свойствами. Поры мембраны заполнены только воздухом или другими газами. Растворенные газы при контакте раствора с мембраной переходят в поры. Например, растворенный диоксид серы переходит в поры в виде газа:



Затем газообразный диоксид серы контактирует с внутренним раствором по реакции:



В результате этих реакций быстро наступает равновесие между внутренним и внешними растворами. pH внутреннего раствора изменяется в результате реакции:



Для измерения рН в сосуд с внутренним раствором помещают индикаторный электрод и электрод сравнения. Потенциал индикаторного электрода определяется концентрацией SO_2 во внешнем растворе. Использование внутренних электродов, чувствительных к различным ионам, а не только к ионам водорода, повышает селективность газочувствительных электродов.

Различают два метода потенциометрии: прямую потенциометрию и косвенную (потенциометрическое титрование).

Метод прямой потенциометрии основан на измерении истинного значения электродного потенциала ($E_{\text{равн}}$) и нахождении по уравнению Нернста активности потенциалопределяющего компонента в растворе. Наиболее широкое применение метод находит для определения активности ионов водорода (рН растворов), а также различных катионов и анионов с использованием ион-селективных мембранных электродов. Кроме того, этот метод широко используется для расчёта различных термодинамических констант электрохимических и химических равновесий.

Потенциометрическое титрование заключается в прослеживании за изменением электродного потенциала потенциалопределяющего вещества в процессе химической реакции.

В простейшем случае для потенциометрического титрования собирают установку, состоящую из стакана, магнитной мешалки, индикаторного электрода, электрода сравнения, бюретки и потенциометра (рис. 5).

В электрохимическую ячейку отмеривают определённый объём титруемого раствора, помещают в этот раствор индикаторный электрод и электрод сравнения, и порциями добавляют титрант. Предварительно проводят пробное титрование для ориентировочного определения точки

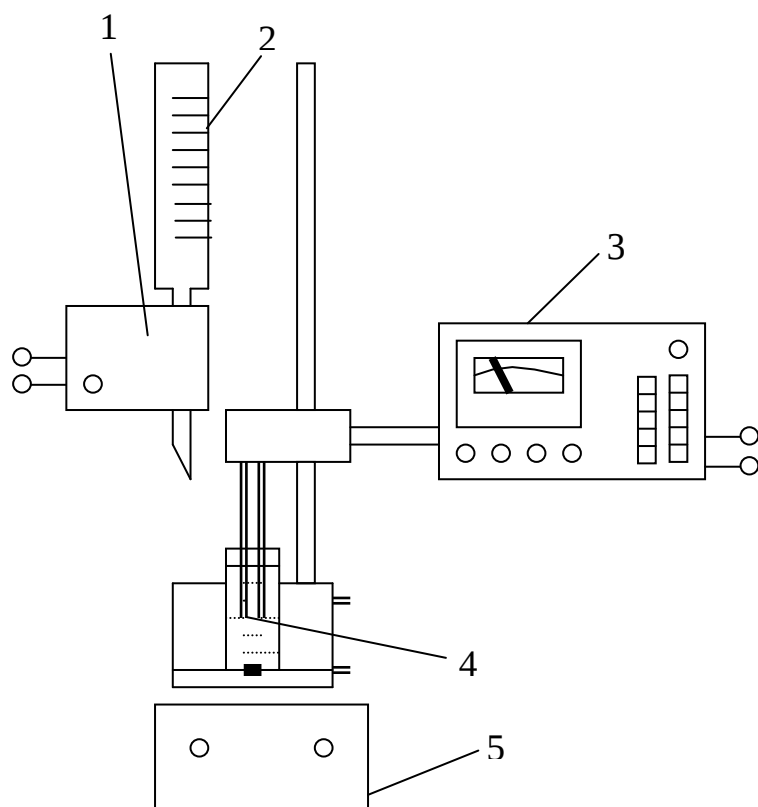


Рис. 5. Схема установки для потенциометрического титрования:

- 1 – автоматический блок для титрования; 2 – бюретка;
3 – потенциометр; 4 – ячейка; 5 – мешалка

эквивалентности. После добавления каждой порции титранта записывают показания прибора либо в единицах рН, либо в милливольтх (мВ). Возле точки эквивалентности для большей точности титрант добавляют по каплям. После точки эквивалентности титрование продолжают, добавляя ещё некоторый объём титранта. По полученным данным строят кривую потенциометрического титрования (рис 6, а).

По кривой титрования определяют точку эквивалентности, которая находится в середине скачка титрования. Для этого проводят касательные к участкам кривой титрования и по середине касательной скачка титрования определяют точку эквивалентности или конечную точку титрования (к.т.т.). Для большей точности определения точки эквивалентности применяют дифференциальные кривые титрования (рис. 6, б), которые строят по вычисленным значениям $\Delta E / \Delta V$ или $\Delta pH / \Delta V$. Величины ΔE или ΔpH определяют как разность между показаниями прибора после добавления каждой порции титранта ΔV . Кривая титрования в этом случае имеет острый максимум в конечной точке.

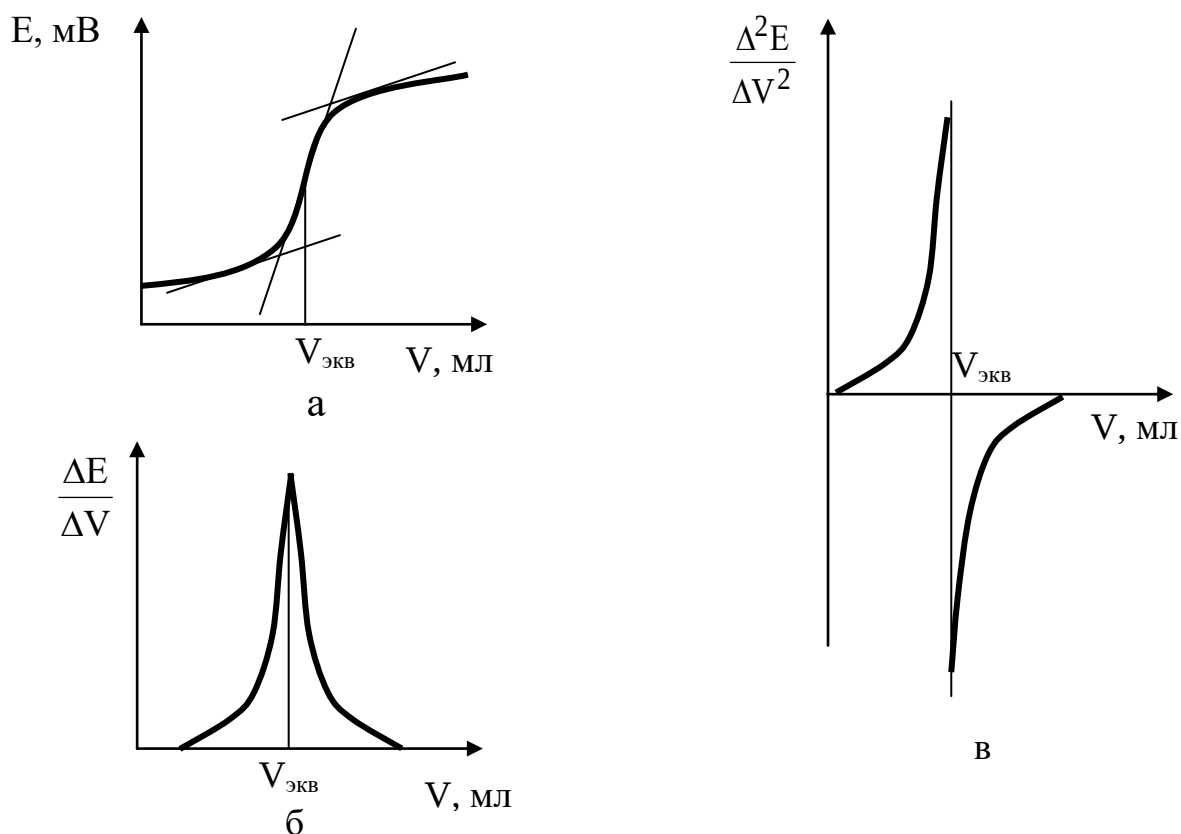


Рис. 6. Кривые потенциометрического титрования

Ещё более точно объём реагента можно зафиксировать, определив точку, в которой вторая производная потенциала по объёму $\Delta^2 E / \Delta V^2$ или вторая производная рН по объёму $\Delta^2 pH / \Delta V^2$ равна нулю (рис. 6, в).

После определения конечной точки титрования рассчитывают содержание определяемого компонента (Р) в граммах по формуле титриметрического анализа (6).

Потенциометрическое титрование применяют во всех случаях титриметрического анализа. В качестве электрода сравнения чаще всего используют хлорсеребряный электрод. В качестве индикаторного электрода при кислотно-основном титровании используют стеклянный электрод. Потенциометрическое кислотно-основное титрование особенно удобно при анализе смесей кислот и оснований. При осадительном потенциометрическом титровании применяют в качестве индикаторного электрода из металла, составляющего с определяемым ионом электродную пару. Например, для определения концентрации Ag^+ в растворе можно использовать электрод из серебряной проволоки. При комплексометрическом титровании применяют в качестве индикаторного металлический электрод, обратимый к иону определяемого металла или платиновый электрод при наличии в растворе окислительно-восстановительной пары. При связывании титрантом одного из компонентов редокс-пары, например, Fe^{3+} из пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, меняется его концентрация, что вызывает изменение потенциала индикаторного платинового электрода. При окислительно-восстановительном титровании применяют в качестве индикаторного платиновый электрод.

Метод потенциометрического титрования значительно расширяет возможность визуального титриметрического метода анализа и обладает по сравнению с последним следующими основными преимуществами: более высокой правильностью и точностью результатов определений; субъективная оценка конца титрования заменяется объективными показаниями чувствительных приборов; большей чувствительностью, т.е. при той же точности позволяет определить в ряде случаев меньшие количества вещества; позволяет осуществлять титрование в мутных или окрашенных растворах, когда затруднительно или вовсе исключено использование цветных индикаторов; даёт возможность дифференцированно (последовательно) определять смеси веществ в одной порции исследуемого раствора; допускает автоматизацию процесса титрования.

Приборы и техника измерений

При проведении анализов методом потенциометрии используют различные лабораторные рН-метры рН-340, рН-673, иономеры ЭВ-74, И-160МИ, Эксперт-001 и др., предназначенные для измерения активности ионов водорода (рН), активностей одно- и двухвалентных катионов и анионов, а также для потенциометрического титрования. Для ускорения процесса потенциометрического титрования потенциометр часто объединяют с блоком автоматического титрования и самописцем или сигнализатором

окончания титрования. Это блоки БАТ-12-ЛМ, БАТ-15. Действие этих приборов основано на автоматическом отключении подачи раствора реагента при достижении заданного потенциала. На блоке автоматического титрования устанавливают разность потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения, соответствующую точке эквивалентности. Электроды опускают в анализируемый раствор и включают бюретку автоматического титрования. По реле времени устанавливают скорость титрования. В точке эквивалентности титрование автоматически прекращается. Объем израсходованного реагента отмечается специальным счетчиком.

Иономер лабораторный И-160МИ. Иономер И-160МИ предназначен для измерений показателя активности ионов водорода (рН) и других одновалентных и двухвалентных катионов и анионов (рХ), а также массовой, молярной концентрации и массовой доли ионов (сХ), окислительно-восстановительного потенциала (Еh), электродвижущей силы (ЭДС) электродной системы и температуры водных растворов. Прибор осуществляет индикацию результатов измерений на цифровом матричном дисплее и преобразовывает измеренные величины в пропорциональные аналоговые и цифровые выходные сигналы. Прибор представляет собой комплект из преобразователя, блока питания, штатива, термодатчика и электродов.

Общий вид преобразователя приведен на рис. 7, а в таблице 7 дано описание кнопок управления прибором.

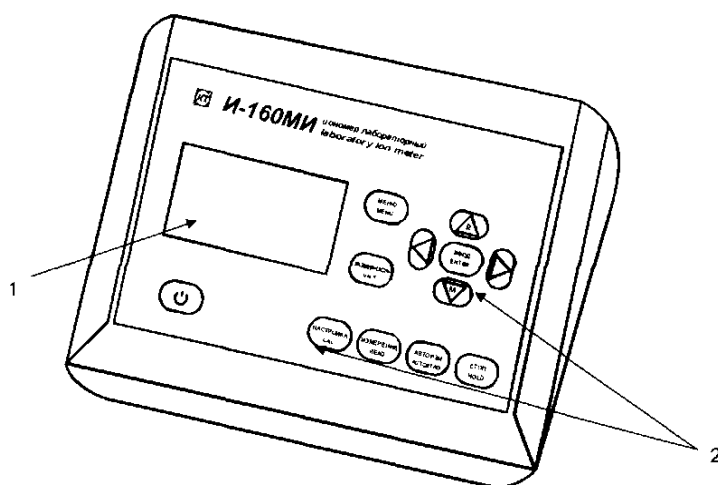


Рис. 7. Общий вид преобразователя иономера И-160МИ:
1 – матричный дисплей; 2 – кнопки управления

Таблица 6. Кнопки управления иономером И-160МИ

Кнопка	Функции
	Включение/выключение прибора
«РАЗМЕРНОСТЬ»	Выбор единиц измерений
«МЕНЮ»	Вызов главного меню прибора, в котором производится выбор алгоритма работы прибора, а также осуществляется контроль параметров электродной системы
«НАСТРОЙКА»	Перевод прибора в режим градуировки
«ИЗМЕРЕНИЕ»	Перевод прибора в режим измерений из любого другого режима
«АВТОИЗМ.»	Запуск процесса измерений с автоматическим определением окончания
«СТОП»	Временная остановка процесса измерений в режиме измерений с удержанием на дисплее текущего результата
«ВВОД»	Подтверждение выбранных установок, символов, установленных числовых значений (при нажатии этой кнопки прибор запоминает заданный алгоритм, символ или числовое значение)
► и ◀	Перемещение курсора (рамки) влево и вправо
▲ и ▼	Перемещение курсора (рамки) вверх и вниз

Задняя панель преобразователя приведена на рис. 8.

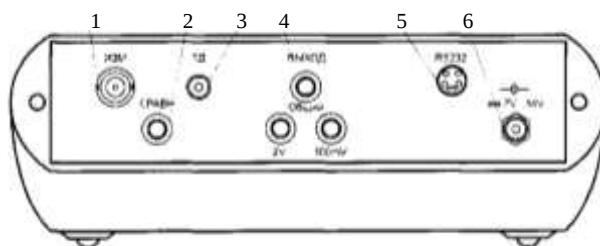


Рис. 8. Задняя панель преобразователя иономера И-160МИ:

- 1 – разъем «ИЗМ» для подключения измерительного или комбинированного электрода;
 2 – гнездо «СРАВН» для подключения электрода сравнения; 3 – разъем «ТД» для подключения термодатчика; 4 – гнезда «ВЫХОД» для подключения аналоговых исполнительных устройств (самопишущего потенциометра, блока автоматического титрования и т.д); 5 – разъем «RS-232» для подключения персонального компьютера;
 6 – разъем для подключения блока питания

Подготовка иономера И-160МИ к работе

1. Перед эксплуатацией прибор необходимо включить и прогреть в течение 15 мин. Для включения прибора нужно нажать кнопку «» и удерживать ее в течение 1 – 2 с.

2. Измерительный электрод и электрод сравнения устанавливают на штатив и подключают соответственно к гнездам «ИЗМ» и «СРАВН» преобразователя. При использовании комбинированного электрода, в котором измерительный электрод и электрод сравнения совмещены в одном корпусе, его подключают к гнезду «ИЗМ» преобразователя.

3. Для автоматических измерений температуры термодатчик закрепляют в штативе и подключают к разъему «ТД». При ручной установке температуры в штатив устанавливают контрольный термометр, значение температуры анализируемой среды вводят вручную с клавиатуры

4. В зависимости от вида измерения выбирают необходимые электроды. Подготовку электродов производят в соответствии с указаниями, изложенными в паспортах на электроды.

Установка единиц измерений

Единицы измерений устанавливаются в режиме измерений. Для этого последовательным нажатием кнопки «РАЗМЕРНОСТЬ» выбрать единицы измерений, например «мВ» или «рН». На дисплее отобразится результат в выбранных единицах.

Настройка (градуировка) иономера И-160МИ для измерения рН

1. Градуировку производят после проведения подготовительных операций. Для градуировки прибора используются два градуировочных раствора.

В качестве градуировочных растворов рекомендуется применять рабочие эталоны рН: 1,65, 4,01, 6,86, 9,18, 12,43 при 25 °С по ГОСТ 8.135-2004. В качестве первого градуировочного раствора желательно использовать раствор, с рН, наиболее близким к значению рН₁, второго – наиболее отдаленный от значения рН₁, но находящийся в диапазоне предполагаемых измерений. Разница в значениях рН у градуировочных растворов должна быть не менее единицы. Температура применяемых при градуировке прибора градуировочных растворов должна быть одинаковой ($\pm 1,5$ °С).

При использовании в качестве градуировочных растворов рабочих эталонов, прибор в ходе градуировки автоматически определяет рН используемого раствора.

Если в качестве градуировочного раствора применяется не рабочий эталон рН, то кнопками ▲, ▼, ►, ◀ и «ВВОД» следует ввести значение его рН.

2. Промывают электродную систему и термодатчик или термометр дистиллированной водой той же температуры, что и градуировочные растворы и (желательно) отобранной частью градуировочного раствора, капли удаляют фильтровальной бумагой и помещают их в первый градуировочный раствор.

Нажимают и удерживают в течение 2-3 с кнопку «НАСТРОЙКА».

3. Процедура градуировки по второму градуировочному раствору аналогична градуировке по первому раствору.

Измерение величины pH

После включения прибора автоматически устанавливается режим измерений. Переход в режим измерений из любого другого режима производится нажатием кнопки «ИЗМЕРЕНИЕ».

Далее промывают электроды и другие применяемые устройства (термодатчик или термометр) дистиллированной водой, и (желательно) отобранной частью анализируемого раствора, капли удаляют фильтровальной бумагой и погружают в анализируемый раствор. При использовании термодатчика глубина его погружения в анализируемый раствор должна быть не менее 30 мм.

После установления стабильных показаний считывают результат измерения с дисплея.

Обычно время проведения измерений не превышает 3 мин с момента погружения электродной системы в анализируемую среду. Однако при измерениях pH сильнокислых и сильнощелочных растворов, а также при температурах, близких к 0 °C время установления показаний может достигать 10 мин.

Измерение окислительно-восстановительного потенциала

Для измерений Eh используется электродная система, состоящая из электрода ЭРП-101 или аналогичного и электрода сравнения ЭСр-10103. Электроды закрепляются в штативе и подключаются соответственно к гнезду «ИЗМ» и к гнезду «СРАВН» преобразователя. Также может использоваться комбинированный электрод ЭРП-105. Этот электрод подключается к гнезду «ИЗМ». Градуировка комплекта прибора при измерениях Eh не требуется.

Для измерений окислительно-восстановительного потенциала нужно установить единицы измерений «mV» и выбрать продолжительность проведения измерений. После установления стабильных показаний считать результат измерений с дисплея.

Проверка электродов производится в соответствии с рекомендациями, изложенными в эксплуатационной документации на соответствующие электроды.

Кроме окислительно-восстановительного потенциала измерения в милливольтках может использоваться:

- для измерений ЭДС электродной системы с целью оценки ее исправности (по отклонению полученного значения ЭДС от номинального);
- для построения градуировочного графика и определения по нему концентрации (показателя активности) различных ионов при использовании ионоселективных электродов в качестве измерительных.

Выбор иона

Выбор иона производится через главное меню прибора. Для вызова меню следует нажать кнопку «МЕНЮ». Нажимая кнопки ▲ и ▼, перемещают рамку на строку «ВИД ИОНА» и нажимают кнопку «ВВОД». На дисплей выводится перечень ионов. Нажимая кнопки ▲, ▼, ► и ◀, выделяют рамкой нужный ион, нажимают кнопку «ВВОД».

Продолжительность проведения измерений

В приборе предусмотрено три режима проведения измерений методом прямой потенциометрии: непрерывные измерения, измерения с заданной длительностью и автоизмерения.

1. *Непрерывные измерения* – это такие, при которых прибор постоянно измеряет и выводит на дисплей текущее значение измеряемой величины. Решение об окончании процесса измерений, считывание результата или занесение его в память принимается и выполняется оператором. Этот режим может применяться для анализа растворов с изменяющимся во времени значением измеряемой величины (например, при титровании).

При включении прибора автоматически устанавливается режим непрерывных измерений. Если прибор работает в режиме измерений с заданной длительностью, то для перехода к непрерывным измерениям следует нажать на кнопку «ИЗМЕРЕНИЕ» в течение 2 - 3 с.

Непрерывные измерения могут быть остановлены нажатием кнопки «СТОП». При этом гаснет вся индикация на нижней строке дисплея с удержанием текущего результата. Для продолжения измерений следует повторно нажать кнопку «ИЗМЕРЕНИЕ».

2. При *измерениях с заданной длительностью* процесс измерений запускается по команде оператора, а его окончание происходит по истечении определенного заранее заданного времени. При этом результат фиксируется на дисплее. Измерения с заданной длительностью целесообразны при проведении массовых анализов однотипных проб.

Для того чтобы данный режим измерений стал доступен, предварительно следует задать длительность измерений. Установка длительности измерений производится через главное меню прибора.

Нажимают кнопку «МЕНЮ». Нажимая кнопки ▲ и ▼, перемещают рамку на строку «ЧАСЫ» и нажимают кнопку «ВВОД». На дисплее индуцируется меню времени.

Нажимая кнопки ▲ и ▼, перемещают рамку на строку «ТАЙМЕР» и нажимают кнопку «ВВОД». На дисплее прибора выводится окно установки таймера.

При помощи кнопок ► и ◀ перемещают курсор, а кнопки ▲ и ▼ устанавливают необходимое значение длительности измерения. Нажимают кнопку «ВВОД». Прибор переходит в режим измерений.

Для включения режима измерений с заданной длительностью следует нажать и удерживать в течение 2-3 с кнопку «ИЗМЕРЕНИЕ». Раздается звуковой сигнал и прибор перейдет к измерениям с заданной длительностью. При этом в нижнем правом углу дисплея начинается обратный отсчет времени от установленного значения таймера.

Для отключения режима измерений с заданной длительностью и перехода к непрерывным измерениям следует длительно (2-3 с) нажать на кнопку «ИЗМЕРЕНИЕ». При этом очищается поле таймера в нижней строке дисплея.

3. При *автоизмерениях* прибор сам определяет момент стабилизации измеряемой величины и останавливает процесс измерений с фиксацией результата на дисплее. Этот вид измерений рекомендуется для анализа растворов с медленно изменяющимся значением контролируемого параметра, а также для определения времени проведения измерений с заданной длительностью.

Для запуска процесса автоизмерений следует нажать кнопку «АВТОИЗМ». При этом в поле таймера дисплея начинается прямой отсчет времени, в течение которого производится измерение. Измерение длится до установления стабильных показаний. После этого раздается звуковой сигнал, измерение прекращается, гаснет индикация даты, часов и минут с удержанием на дисплее полученного результата. В поле таймера отображается время, затраченное на измерение.

Автоизмерение может быть прервано нажатием кнопки «СТОП». При ручном окончании автоизмерения раздается звуковой сигнал и гаснет вся индикация на нижней строке с удержанием на дисплее полученного результата.

Для проведения следующего автоизмерения следует повторно нажать кнопку «АВТОИЗМ».

Для перехода в режим проведения измерения с заданной длительностью или непрерывных измерений следует нажать кнопку «ИЗМЕРЕНИЕ»

Анализатор жидкости Эксперт-001. Анализаторы жидкости ЭКСПЕРТ-001 предназначены для измерений показателя активности ионов (рН, рХ) и расчета значений их молярной (С) и массовой (С_м) концентрации, электродвижущей силы (ЭДС) электродных систем (в частности, окислительно-восстановительного потенциала (Eh)), температуры и массовой концентрации растворенного кислорода в воде, водных и некоторых неводных средах. Все модификации анализатора могут использоваться в

качестве высокоомного милливольтметра при потенциометрическом титровании и других потенциометрических и амперометрических измерениях.

Принцип действия анализаторов основан на измерении сигналов первичных измерительных преобразователей (электродов и датчиков) с последующим их преобразованием в значения измеряемых величин и выводе на графический дисплей результатов измерений ЭДС, pH, Eh, рХ, молярной и массовой концентрации ионов, температуры и массовой концентрации растворенного кислорода.

Анализаторы состоят из набора первичных измерительных преобразователей (ПИП) и вторичного измерительного преобразователя (ИП).

В качестве ПИП могут использоваться электродные системы, состоящие из измерительного электрода (pH-электрода, ОВП-электрода (редокс-метрического электрода), ионоселективного электрода) и вспомогательного электрода (электрода сравнения), а также датчик температуры. Все электроды и датчики снабжены соединительными кабелями, заканчивающимися разъёмами, согласующимися с соответствующими разъёмами ИП.

Конструктивно корпус вторичного измерительного преобразователя (ИП) выполнен как лабораторный прибор в виде микропроцессорного блока с графическим дисплеем и клавиатурой. Внешний вид ИП приведен на рисунке 9.



Рис. 9. Внешний вид вторичного измерительного преобразователя Эксперт-001

На задней стенке ИП расположены разъёмы для подключения электродов и датчиков, блока питания (сетевого адаптера), компьютера и магнитной мешалки. Расположение разъемов приведено на рис. 10.

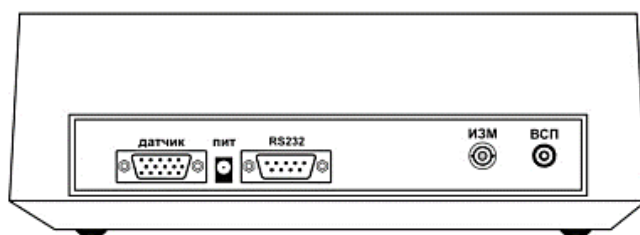


Рис. 10. Расположение разъемов на задней стенка ИП

Назначение разъемов приведено в табл. 7.

Таблица 7. Назначение разъемов на задней стенка ИП

Разъём	Назначение
«ПИТ»	для подключения внешнего источника питания (сетевого адаптера)
«ИЗМ»	для подключения измерительного электрода, в т.ч. комбинированного с электродом сравнения
«ВСП»	для подключения вспомогательного электрода сравнения
«ДАТЧИК»	универсальный разъём для подключения датчика температуры, датчика растворённого кислорода или магнитной мешалки
«RS-232»	для подключения к компьютеру (связь по каналу RS-232)

Органы управления

Органы управления анализатором представлены клавиатурой, расположенной на лицевой панели ИП.

	ввод цифры «1»; выбор режима измерения э.д.с., выбор иона; установка количества точек градуировки и номера точки градуировки
	ввод цифры «2»; выбор количества точек градуировки; выбор режима вычисления рХ
	ввод цифры «3»; выбор режима вычисления молярной концентрации ионов; выбор иона; установка количества точек градуировки и номера точки градуировки
	ввод цифры «4»; перевод прибора в состояние измерения
	ввод цифры «5»; выбор режима градуировки (калибровки); просмотр результатов градуировки и координат изопотенциальной точки
	ввод цифры «6»; выбор измеряемого иона
	ввод цифры «7»; ввод значения рХ стандартного раствора в режиме градуировки, значения координат изопотенциальной точки и других численных параметров

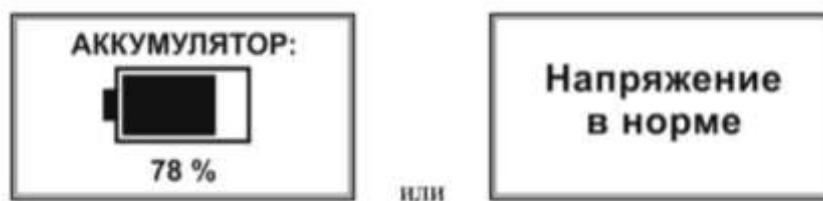
	ввод цифры «8»; ввод значения э.д.с. в режиме градуировки; вход в меню выбора дополнительных подпрограмм и режимов
	ввод цифры «9»; выбор измеряемого иона; вычисление параметров термокомпенсации; вход в меню выбора дополнительных подпрограмм и режимов
	ввод знака «минус»; выбор режима вычисления массовой концентрации ионов; ввод значения массовой концентрации градуировочного раствора
	ввод знака «десятичная точка»; выбор режима температурной компенсации; ввод координат изопотенциальной точки; выбор режима ввода температуры
	ввод цифры «0»; включение и отключение подсветки индикатора
	выбор режима работы ИП, выбор ионометрического входа др. пунктов меню
	
	ввод данных
	отмена команды, выход в предыдущее состояние
	включение питания анализатора
	выключение питания анализатора

Подготовка анализаторов к работе

1. Подключают сетевой адаптер для зарядки аккумулятора (при достаточном заряде аккумулятора подключение сетевого адаптера не требуется).
2. Включают анализатор нажатием и удержанием в течение двух секунд кнопки «ВКЛ». Прибор подаст короткий звуковой сигнал и на дисплее появится заставка:



Примерно через 3 - 5 секунд на дисплее отобразится информация о степени заряда аккумулятора или о состоянии элементов питания:



Далее на дисплее отобразится меню выбора режимов работы:



В левом верхнем углу дисплея отобразится символ состояния аккумулятора. В нижней строке отобразится название текущего режима «рНметр-иономер».

3. Перед выполнением ионометрических измерений подготавливают необходимые измерительные электроды и электроды сравнения в соответствии с их паспортами. Подключают измерительный электрод к разъёму «ИЗМ», электрод сравнения – к разъёму «ВСП» ИП, устанавливают электроды в штатив и помещают их в лабораторный стакан с анализируемым раствором.

При проведении измерений с автоматической термокомпенсацией и (или) при проведении измерений температуры подключают температурный датчик к разъёму «ДАТЧИК» ИП и помещают его в анализируемый раствор.

Примечание. Измерения с автоматической термокомпенсацией производятся с использованием измерительных электродов с нормированными координатами изопотенциальной точки при изменяющейся температуре анализируемых растворов (когда не соблюдается равенство температур анализируемых проб и градуировочных растворов).

4. При измерении массовой концентрации растворённого кислорода подключают датчик растворенного кислорода с термоэлектрическим преобразователем (ДКТП) к разъёму «ДАТЧИК» ИП и помещают его в анализируемый раствор.

5. Подготовка градуировочных растворов. Для градуировки анализаторов применяют градуировочные растворы. При измерении рН в качестве градуировочных растворов используют буферные растворы – рабочие эталоны рН, при прочих ионометрических измерениях – растворы с заданными значениями рХ, приготовленные в соответствии с МВИ или паспортами на соответствующие ионоселективные электроды.

6. Подготовка электродов и датчиков. Электроды и датчики подготавливают к работе в соответствии с их паспортами.

Описание режимов работы

1. Режим «рН-метр-иономер» предназначен для потенциометрических измерений рН, рХ, молярной и массовой концентрации ионов, ЭДС электродных систем и температуры.

2. Режим «Вольтметр» предназначен для измерений ЭДС электродных систем. В частности, в данном режиме выполняют измерение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП, Eh).

3. Режим «Термометр» предназначен для измерений температуры растворов с использованием температурного датчика.

4. Режим «Термооксиметр» предназначен для измерений массовой концентрации растворённого в воде кислорода и температуры с использованием датчика ДКТП.

5. Дополнительный режим «Титрион» предназначен для работы анализатора в составе комплекта для проведения потенциометрического и амперометрического титрования ТИТРИОН.

6. Дополнительный режим «Потенциостат» предназначен для измерения силы тока, протекающего в электродной системе, при заданной между электродами разности потенциалов. В частности, в данном режиме выполняют амперометрическое титрование.

Ионометрические измерения рН, рХ, молярной и массовой концентрации ионов в режиме «рН-метр-иономер»

1. Выбор измеряемого иона

Выбирают ион, по которому будет проводиться градуировка и анализ проб. Для этого нажимают кнопку «ИОН» и кнопками «<» и «>» выбирают из общего списка требуемый ион, например, калий («К»). На дисплее появится надпись с обозначением определяемого иона и его молярной массой:



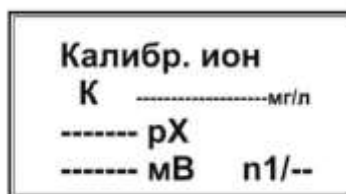
После выбора иона нажимают кнопку «ВВОД». На дисплее снова появится окно выбора режима.

2. Градуировка (калибровка) анализатора по выбранному иону

Порядок проведения градуировки приведен на примере иона калия

2.1. Установка количества точек градуировки. Приводят анализатор в готовность к градуировке по растворам иона калия (выбор иона «К» в со-

ответствии с п. 1) и после выхода в окно выбора режима «рН-метр-иономер» нажимают кнопку «КЛБ» для перехода в состояние градуировки. На дисплее появится надпись:



В верхней строке отобразится обозначение текущего режима «Калибр. ион», строкой ниже – символ определяемого иона, в данном случае иона калия «К». Вместо прочерков будут проставлены значения массовой концентрации (в единицах мг/л), рХ и ЭДС для первой точки градуировки (n1) и в правом нижнем углу после дробной черты – количество точек градуировки (N), сохранённые в памяти анализатора после последней градуировки.

Примечание. Для градуировки рН значение массовой концентрации в единицах мг/л не отображается.

Приступая к новой градуировке, в первую очередь необходимо ввести число точек градуировки (N), равное числу приготовленных градуировочных растворов.

Внимание! Необходимо следить за тем, чтобы установленное число точек градуировки совпадало с количеством градуировочных растворов, и чтобы на всех заявленных точках были выполнены измерения ЭДС электродной системы в соответствующих растворах.

Для ввода числа точек градуировки нажимают кнопку с символом «N» красного цвета. На дисплее появиться надпись:



Мигающий прямоугольник указывает на готовность прибора к вводу нового значения N. Вводят число точек градуировки (от 2 до 5) нажатием кнопки с соответствующей цифрой, например «3» или выбирают нужную цифру, перебирая цифры от 2 до 5 с помощью кнопок «←» и «→», и нажимают кнопку «ВВОД». Выбранное число точек градуировки фиксируется в правом нижнем углу дисплея:



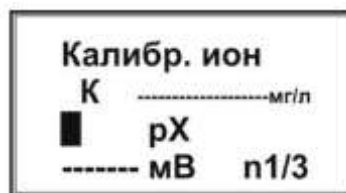
Примечание. Анализатор позволяет вводить от двух до пяти точек градуировки по каждому иону. При попытке ввода большего или меньшего числа, анализатор подаст короткий звуковой сигнал, не фиксируя ошибочно введенное значение.

2.2. Ввод значений рХ или массовых концентраций градуировочных растворов для точек градуировки и измерение ЭДС

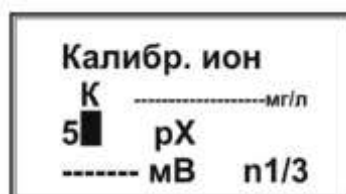
Для каждой точки градуировки выполняют ввод значения рХ или массовой концентрации (в мг/л) соответствующего градуировочного раствора и измерение ЭДС электродной системы в этом растворе с последующим сохранением (после стабилизации) измеренного значения в памяти анализатора.

Примечание. В анализаторе предусмотрена возможность ввода как значения рХ, так и значения массовой концентрации иона (в мг/л) для каждого градуировочного раствора. Таким образом, можно при приготовлении градуировочных растворов рассчитывать содержание определяемого иона в любых единицах.

Для ввода значения рХ первого градуировочного раствора нажимают кнопку «ЧИСЛ». В месте ввода значения рХ появится мигающий прямоугольник:

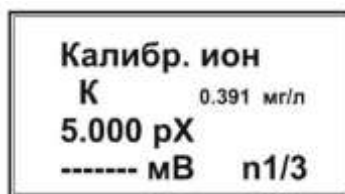


Набирают на клавиатуре число, соответствующее значению рХ первого градуировочного раствора, например, «5»:

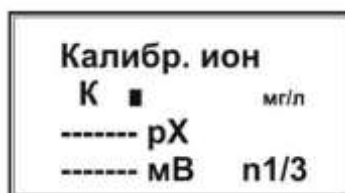


Примечание. Чтобы удалить набранную цифру, нажмите кнопку «←». Каждое нажатие удаляет последнюю набранную цифру. Данная операция применяется в случае необходимости исправлений при вводе численных значений.

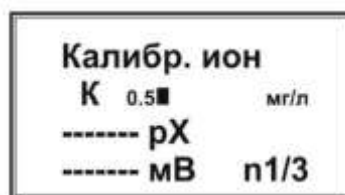
Нажимают кнопку «ВВОД». Набранное значение зафиксировано и на дисплее появится надпись:



При этом анализатор автоматически рассчитает и отобразит на дисплее соответствующее значение массовой концентрации иона калия. В случае, если градуировочные растворы приготовлены в единицах массовой концентрации, пользователь имеет возможность ввести в память анализатора значение концентрации в единицах «мг/л» без пересчета в единицы рХ. Для ввода значения массовой концентрации первого градуировочного раствора нажимают кнопку «мг/л». В месте ввода значения массовой концентрации появится мигающий прямоугольник:



Набирают на клавиатуре число, соответствующее значению массовой концентрации первого градуировочного раствора в мг/л, например, «0,5»:



Нажимают кнопку «ВВОД». Набранное значение зафиксировано и на дисплее появится надпись:



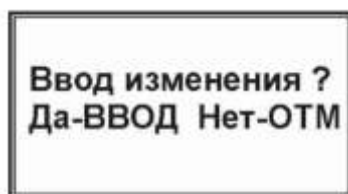
При этом анализатор автоматически рассчитает и отобразит на дисплее соответствующее значение рХ.

Погружают электроды в первый градуировочный раствор и нажимают кнопку «ИЗМ». Начнётся измерение ЭДС, на дисплее появится надпись «Измерение» и показание таймера (время с начала измерения). В левом верхнем углу дисплея появится символ степени заряда аккумулятора:



Значение ЭДС «11.3 мВ» приведено для примера. На дисплей будет выводиться реально измеряемое значение ЭДС электродной системы

После того, как значение ЭДС стабилизируется (дрейф значения ЭДС не более +1,5 мВ/мин, а для модификаций «ЭКСПЕРТ-001-1» и «ЭКСПЕРТ-001-2» при использовании высокостабильных электродов – в соответствии с их документацией), нажимают кнопку «ВВОД». Появится запрос:



Для подтверждения нажимают кнопку «ВВОД». Появится надпись с результатами градуировки для точки «n1»:



Значение ЭДС «11.7мВ» приведено для примера. На дисплей будет выводиться реально измеренное значение ЭДС электродной системы

Извлекают электроды из первого градуировочного раствора, промывают дистиллированной водой, осушают фильтровальной бумагой и погружают во второй градуировочный раствор.

Переходят ко второй точке градуировки n2. Для этого нажимают кнопку «>». На дисплее установится окно градуировки для точки n2 (в правом нижнем углу дисплея «n1» заменится на «n2»).

Градуировка по второму и остальным градуировочным растворам производится так же, как и для первого градуировочного раствора.

Перейти к градуировке по другим ионам можно не выходя из режима «Калибр. ион». Для этого выбирают требуемый ион с помощью кнопок «ИОН» и «Ф2», подсоединяют к ИП соответствующий ионоселективный электрод и выполняют градуировку описанным выше способом.

После окончания градуировки нажимают кнопку «ОТМ».

Примечание. Градуировку следует проводить, начиная с растворов с наименьшей концентрацией, последовательно переходя к более концентрированным растворам, т.е. от больших значений рХ к меньшим.

Выполнение ионометрических измерений

Погружают электроды в анализируемый раствор. Выбирают режим «рН-метр-иономер». Нажимают кнопку «ИОН», кнопками «<» и «>» выбирают из списка ион, измерение содержания которого планируется проводить, например, калий («К»), и нажимают кнопку «ВВОД».

После выхода в режим «рН-метр-иономер» нажимают кнопку «ИЗМ». Прибор перейдёт в состояние измерения выбранного иона (в данном случае иона калия) и на дисплее появится надпись:



В первой строке сверху появится символ состояния заряда аккумулятора и показание таймера. Во второй строке отобразится название текущего режима измерения «рН-метр-иономер». В третьей – определяемый ион, выбранный пользователем (в данном случае калий). В нижней строке – результат измерения.

Для представления результата измерения в разных единицах нажимают соответствующие кнопки: «мВ» - для представления в единицах ЭДС электродной системы (мВ), «рХ» – для представления в единицах отрицательного десятичного логарифма активности (рХ), «М» – в единицах молярной концентрации (моль/л или ммоль/л) или «мг/л» – в единицах массовой концентрации (мг/л):



Стабилизация показаний происходит примерно через 2 - 3 минуты. Для более точной оценки стабилизации показаний выбирают единицы из-

мерения «мВ». Результат изменения фиксируют, когда амплитуда изменения ЭДС не превышает +1,5 мВ/мин для всех модификаций анализаторов при использовании стандартных электродных систем, а для модификаций «ЭКСПЕРТ-001-1» и «ЭКСПЕРТ-001-2» при использовании высокостабильных электродов – в соответствии с их документацией.

Перейти к измерению других ионов можно, не выходя из текущего режима. Для этого выбирают требуемый ион с помощью кнопок «ИОН» и «Ф2», подсоединяют к ИП соответствующий ионоселективный электрод, с которым была предварительно проведена градуировка, и выполняют измерение. Для выхода из режима измерения нажимают кнопку «ОТМ». Прибор вернется в состояние выбора режима работы «рН-метр-иономер».

Внимание! Для получения корректных результатов необходимо регулярно выполнять градуировки со всеми используемыми ионоселективными электродами.

Измерение ЭДС

После включения анализатора с помощью кнопок «←» и «→» устанавливают режим «Вольтметр»:



Погружают электродную систему в раствор и нажимают кнопку «ИЗМ». Прибор перейдет в состояние измерения ЭДС и на дисплее появится надпись:



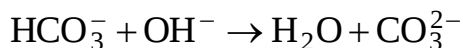
В первой строке сверху появится символ состояния заряда аккумулятора и показание таймера. Во второй строке отобразится название текущего режима измерения «Вольтметр». В нижней строке крупным шрифтом отобразится результат измерения ЭДС электродной системы. После окончания измерения ЭДС нажимают кнопку «ОТМ» для возврата в состояние выбора режима.

Работа № 7

Определение pH и щёлочности природной воды

Цель работы. Освоить методику потенциометрического определения величины pH и щелочности воды; определить pH, общую щелочность анализируемой воды и отдельные виды щелочности.

Основным компонентом щёлочности природных вод при $\text{pH} < 8,35$ являются анионы HCO_3^- , при $\text{pH} > 8,35$ компонентами общей щёлочности могут быть, в зависимости от pH, анионы HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- . Наличие всех трёх компонентов одновременно невозможно, поскольку протекает реакция кислотно-основного взаимодействия:



Значение $\text{pH} = 8,35$, найденное из уравнения:

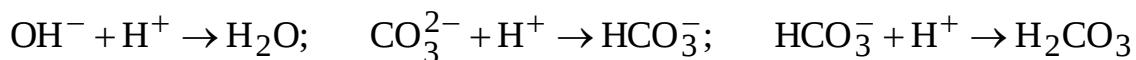
$$\text{pH} = 1/2(\text{pK}_{\text{H}_2\text{CO}_3} + \text{pK}_{\text{HCO}_3^-}) = 1/2(6,4 + 10,3) = 8,35$$

является минимальным граничным для содержания свободных гидроксильных ионов. Минимальное граничное значение pH для содержания ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} (и тем более ионов OH^-) обусловлено концентрацией H_2CO_3 и определяется уравнением:

$$\text{pH} = 1/2(\text{pK}_{\text{H}_2\text{CO}_3} - \lg C_{\text{H}_2\text{CO}_3})$$

Для 10^{-2} М растворов, например, $\text{pH} = 1/2(6,4 + 2) = 4,2$.

Метод определения общей щёлочности воды и её компонентов основан на потенциометрическом титровании анализируемого раствора 0,1 М стандартным раствором HCl с индикаторным стеклянным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения с регистрацией всех возможных скачков pH на кривой титрования. При этом могут протекать следующие реакции:



В зависимости от компонентов щёлочности возможны следующие варианты титрования:

1. На кривой титрования один скачок:
 - а) начальное значение $\text{pH} > 8,35$ – компонентами щёлочности являются ионы OH^- ;
 - б) начальное значение $\text{pH} < 8,35$ – компонентами щёлочности являются ионы HCO_3^- .

2. На кривой титрования два скачка:

а) $V_1 = V_2$ – компонентами щёлочности являются ионы CO_3^{2-} , титруемые ступенчато. Для расчёта карбонатной щёлочности используют объём $V_1 + V_2 = 2V_1 = 2V_2$.

б) $V_1 > V_2$ – компонентами щёлочности являются OH^- и CO_3^{2-} .

Первый скачок (V_1) соответствует реакциям:



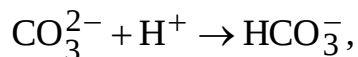
второй скачок (V_2):



Для расчёта карбонатной щёлочности используют объём $2V_2$, щёлочности, обусловленной содержанием ионов OH^- – объём $(V_1 - V_2)$.

в) $V_1 < V_2$ – компонентами щёлочности являются ионы HCO_3^- и CO_3^{2-} .

Первый скачок (V_1) соответствует реакции:



второй скачок (V_2):



Для расчёта щёлочности, обусловленной присутствием карбонатов, используют объём $2V_1$, гидрокарбонатной – $(V_2 - V_1)$. Общую щёлочность воды рассчитывают с учётом $(V_2 + V_1)$.

Реактивы и оборудование:

1. Установка для потенциометрического титрования.
2. Стекланный индикаторный электрод.
3. Хлорсеребряный электрод сравнения.
4. Термометр.
5. Стандартный раствор HCl , 0,01 н.

Ход работы.

Определение pH. Пробу анализируемой воды (50 мл) помещают в ячейку. Перед началом измерения электроды промывают дистиллированной водой, затем анализируемой водой и погружают в анализируемую пробу. Одновременно с электродами в пробу погружают термометр для определения температуры во время измерения. Измерения проводят по шкале pH и повторяют до получения трёх сходящихся результатов (различающихся не более чем на 0,1 pH). По результатам определения рассчиты-

вают концентрацию водородных (24) и гидроксильных (25) ионов (в моль/л):

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} \quad C_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} \quad (24)$$

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{W}}}{C_{\text{H}^+}}, \quad (24)$$

где K_{W} – константа автопротолиза воды, равная 10^{-14} .

Определение щелочности. В ячейку для титрования вносят мерной пипеткой 10 мл анализируемой воды, добавляют 40 мл дистиллированной воды, погружают электроды, включают мешалку и титруют 0,1 н стандартным раствором HCl. Сначала проводят ориентировочное титрование, добавляя титрант порциями по 1 мл, а затем – точное, добавляя титрант вблизи точки эквивалентности по 0,1 мл. После добавления каждой порции титранта дают установиться показаниям прибора и записывают результаты измерения pH.

По достижении первого скачка pH титрование продолжают до получения второго скачка и затем до незначительного изменения pH. По данным точного титрования строят кривые титрования в координатах pH – V и $\Delta\text{pH}/\Delta V$ – V. По кривым находят точки эквивалентности и определяют объёмы титранта, израсходованного на титрование по первому скачку pH (V_1) и по второму скачку pH (V_2).

Проанализировав кривые титрования, делают вывод о составе (качественном и количественном) компонентов щёлочности анализируемой воды. Щёлочность воды Щ (в мг-экв/л) рассчитывают по формуле (26):

$$\text{Щ} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{пробы}}} \quad (26)$$

где Щ – величина щелочности в мг-экв/л (общей или каждого вида в отдельности); V_{HCl} – расход кислоты на титрование, мл; C_{HCl} – нормальная концентрация кислоты, моль экв/л; $V_{\text{пробы}}$ – объем пробы, взятой на титрование, мл.

Контрольные вопросы

1. На чем основан потенциометрический метод анализа?
2. Каким уравнением выражается зависимость между величиной равновесного потенциала и активностью потенциалопределяющих ионов в растворе? Поясните смысл всех входящих в него величин.
3. Как определяется стандартный электродный потенциал?
4. Назначение индикаторного электрода и электрода сравнения.
5. Классификация и устройство электродов, применяемых в потенциометрии.
6. Какие электроды называются ион-селективными?

7. Что входит в состав установки для потенциометрических определений?
8. Методы потенциометрического анализа. В чем принципиальное отличие прямой потенциометрии от потенциометрического титрования?
9. Аппаратура, используемая в потенциометрии. Настройка иономеров?
10. Что такое рН? Как рассчитывается рН?
11. Что характеризует щелочность? В каких единицах измеряется?
12. Какие существуют виды щелочности природных вод? Почему одновременно не могут присутствовать в воде все виды щелочности?
13. Каким методом определяется величина рН и щелочности?
14. Какие электроды применяются при определении рН и щелочности?
15. Опишите методику определения рН и щелочности.

Работа № 8

Определение концентрации ионов аммония с помощью ион-селективного электрода

Цель работы. Освоить методику определения концентрации ионов аммония методом прямой потенциометрии; определить концентрацию ионов аммония в анализируемом растворе.

Определение концентрации ионов аммония основано на измерении ЭДС элемента, составленного из аммоний-селективного электрода и электрода сравнения с последующим расчетом концентрации ионов аммония. При погружении электрода в раствор происходит обмен ионами между поверхностью ионочувствительной мембраны и раствором, вследствие чего возникает разность потенциалов, величина которой пропорциональна $p\text{NH}_4$:

$$p\text{NH}_4 = -\lg[\text{NH}_4^+]$$

Градуировочный график, построенный в координатах $E - p\text{NH}_4$, имеет линейный характер и служит для определения концентрации ионов NH_4^+ в исследуемом растворе.

Реактивы и оборудование.

1. Хлорид аммония, 0,1 М раствор.
2. Колбы мерные на 100 мл.
3. Пипетка Мора на 10 мл.
4. Иономер ЭВ-74 или И-160МИ.
5. Аммоний-селективный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения.

Ход работы.

1. Приготовление стандартных растворов хлорида аммония.

Из 0,1 М раствора хлорида аммония методом последовательного разбавления в колбах вместимостью 100 мл готовят серию стандартных растворов в интервале концентраций от 10^{-1} до 10^{-4} моль/л.

2. Настройка иономера.

Перед измерением ЭДС стандартных растворов настраивают иономер методом последовательных приближений, используя для этой цели растворы с концентрациями $1 \cdot 10^{-1}$ М, $1 \cdot 10^{-3}$ М и $1 \cdot 10^{-4}$ М.

3. Измерение ЭДС стандартных растворов и построение градуировочного графика.

Измерение ЭДС начинают с раствора с наименьшей концентрации. Стандартные растворы помещают в электрохимическую ячейку, погружают в нее электроды и измеряют ЭДС с помощью иономера. Установление постоянного значения потенциала обычно занимает не более 3-5 мин.

По полученным данным, используя метод наименьших квадратов, определяют градуировочную зависимость, проверяя значимость коэффициента a , и строят график зависимости потенциала от pNH_4 .

4. Анализ исследуемого раствора.

10 мл анализируемого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор помещают в электрохимическую ячейку, погружают электроды и измеряют значение ЭДС (E_x). По градуировочной зависимости находят pNH_4 в анализируемом растворе. Рассчитывают $C_x(NH_4^+)$, а затем массу аммония в анализируемом растворе (г/л) (27):

$$m_{NH_4^+} = \frac{C_x \cdot 10 \cdot M_{NH_4^+}}{V_{\text{пробы}}} \quad (27)$$

где C_x – концентрация ионов аммония, определенная по градуировочной зависимости, моль/л; 10 – коэффициент, учитывающий разбавление анализируемого раствора; $V_{\text{пробы}}$ – объем пробы, взятой для анализа, мл; $M_{NH_4^+}$ – молярная масса аммония, 18 г/моль.

Измерения ЭДС анализируемого раствора, определение pNH_4 и концентрации ионов аммония по градуировочной зависимости и расчет массы аммония в анализируемом растворе проводят 3 раза. Проводят статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа.

Контрольные вопросы

1. На чем основан потенциометрический метод анализа?
2. Каким уравнением выражается зависимость между величиной равновесного потенциала и активностью потенциалопределяющих ионов в растворе? Поясните смысл всех входящих в него величин.
3. Как определяется стандартный электродный потенциал?
4. Назначение индикаторного электрода и электрода сравнения.
5. Классификация и устройство электродов, применяемых в потенциометрии.
6. Какие электроды называются ион-селективными?
7. Что входит в состав установки для потенциометрических определений?
8. Методы потенциометрического анализа. В чем принципиальное отличие прямой потенциометрии от потенциометрического титрования?
9. Аппаратура, используемая в потенциометрии. Настройка иономеров?
10. Каким методом определяется концентрация ионов аммония?
11. Какие электроды применяются при определении концентрации ионов аммония?
12. Какой метод определения концентрации используется в данном случае?
13. Опишите методику определения концентрации ионов аммония.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ВОДЫ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Теоретические основы метода

Кондуктометрический метод анализа основан на изучении зависимости между проводимостью раствора и концентрацией ионов в этом растворе.

Электрическая проводимость растворов

Согласно теории Аррениуса некоторые вещества, называемые электролитами, обладают способностью при растворении в различных растворителях распадаться на ионы. Количество ионов, образовавшихся в результате диссоциации одной молекулы, так же как и величина и знак заряда этих ионов, зависит от природы электролита. Ионы в растворе электролитов являются переносчиками электричества. Не все электролиты диссоциируют в одинаковой степени: сильные электролиты практически полностью диссоциированы и поэтому хорошо проводят ток, слабые электролиты диссоциируют незначительно и, вследствие этого, проводят ток хуже. В растворе электролита ионы обладают тепловым движением, т.е. беспорядочно движутся с самыми различными скоростями.

Если раствор поместить в электрическое поле, то ионы, сохраняя свое тепловое движение, начнут смещаться по направлению силовых линий поля. При этом движение катионов будет происходить в направлении, прямо противоположном движению анионов. Так как ионы являются носителями зарядов, то их направленное перемещение представляет собой прохождение электрического тока через электролит. Чем больше зарядов имеет ион, и чем большее количество ионов пройдет в секунду через сечение раствора, перпендикулярное силовым линиям поля, тем больше будет электрическая проводимость раствора. Для раствора электролита количество ионов, прошедших через данное сечение, определяется их концентрацией и скоростью движения по направлению, перпендикулярному этому сечению. Эта скорость пропорциональна при прочих одинаковых условиях градиенту потенциала:

$$v_{+} = U_{+} \cdot E' \quad \text{и} \quad v_{-} = U_{-} \cdot E' \quad (28)$$

где v_{+} – скорость движения катиона, см/с; v_{-} – скорость движения аниона, см/с; U_{+} , U_{-} – коэффициенты пропорциональности; E' – градиент потенциала, см.

При $E' = 1$ см скорость движения катионов v_+ равна U_+ , а скорость движения анионов $v_- = U_-$. Коэффициенты U являются величинами, характерными для каждого вида ионов, и называются подвижностями. В табл. 8 приведены подвижности некоторых ионов.

Таблица 8. Подвижность некоторых ионов (см/с·96485 при $E = 1$ В/см)

Катион	Подвижность	Анион	Подвижность
H^+	362	OH^-	205
K^+	76	Br^-	81
NH_4^+	76	I^-	80
Ag^+	64	Cl^-	79
Na^+	39	NO_3^-	74
$1/2 Ba^{2+}$	66	HCO_3^-	46
$1/2 Ca^{2+}$	62	$1/2 SO_4^{2-}$	83
$1/2 Zn^{2+}$	56	$1/2 CO_3^{2-}$	70

Величины подвижностей зависят от сопротивления, которые испытывают ионы при своем движении в растворе: чем меньше сопротивление, тем больше подвижность. Сопротивление же увеличивается с увеличением размеров сольватированного (гидратированного) иона, электростатического взаимодействия между ионами и вязкостью раствора.

Наиболее высокой подвижностью обладают ионы H^+ и OH^- . Это объясняется способностью указанных ионов двигаться при наложении разности потенциалов, переходя от одной молекулы к другой. Остальные ионы двигаются в растворе вместе с сольватной оболочкой, в связи с чем их скорость движения замедлена и подвижность снижена.

Таким образом, электрическая проводимость является функцией количества зарядов ионов, концентрации ионов и их подвижности.

Удельная и эквивалентная электрические проводимости

Растворы электролитов характеризуются удельной и эквивалентной электрическими проводимостями.

Удельная электрическая проводимость χ – величина, обратная удельному сопротивлению. Электрическое сопротивление проводника R связано с удельным сопротивлением ρ уравнением:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (29)$$

где l – длина проводника; S – площадь поперечного сечения.

Из уравнения (29) следует:

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad (30)$$

Величина, обратная удельному сопротивлению, является удельной электропроводностью.

Единицей электрической проводимости является проводимость проводника сопротивлением 1 Ом. В СИ эта единица получила название *сименс* (См). Удельная электропроводность χ измеряется в См/м и представляет собой электрическую проводимость 1 м³ раствора, заключённого между двумя параллельными инертными электродами площадью 1 м² каждый и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Более удобной единицей объема для практического использования в лаборатории является дольная единица измерения, такая, как кубический сантиметр (см³) или кубический дециметр (дм³). В этом случае удельная электрическая проводимость будет измеряться в См/см и представлять собой электрическую проводимость столба жидкости длиной 1 см и поперечным сечением 1 см².

Эквивалентная электрическая проводимость λ представляет собой электрическую проводимость объёма электролита, содержащего 1 моль эквивалента растворённого вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Ее единицей измерения является См · см²/моль экв.

Удельная и эквивалентная проводимости взаимосвязаны соотношением:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{C_H} \quad (31)$$

где C_H – молярная концентрация эквивалента (моль/л).

Удельная и эквивалентная электрические проводимости растворов электролитов зависят от концентрации и температуры.

Зависимость удельной и эквивалентной электропроводности от концентрации и температуры

Сила тока J , протекающего через электролит, будет прямо пропорциональна приложенной разности потенциалов между электродами E , подвижностям ионов λ^+ и λ^- , которые представляют собой скорости движения ионов, умноженные на число Фарадея, и площади поперечного сечения S . Сила тока будет также пропорциональна концентрации ионов электролита C' , участвующих в переносе электричества, и обратно пропорциональна расстоянию между электродами l :

$$J = \frac{S \cdot E}{l} \cdot \frac{C'}{1000} (\lambda^+ + \lambda^-) \quad (32)$$

Выражая концентрацию ионов через концентрацию электролита и степень его диссоциации: $C' = \alpha \cdot C$, получим:

$$J = \frac{S \cdot E}{l} \cdot \frac{\alpha \cdot C}{1000} (\lambda^+ + \lambda^-) \quad (33)$$

Согласно закону Ома $\frac{J}{E} = \frac{1}{R}$, а величина $\frac{1}{R}$ есть электропроводность раствора, т.е.

$$\frac{1}{R} = \frac{S}{l} \cdot \frac{\alpha \cdot C}{1000} (\lambda^+ + \lambda^-) \quad (34)$$

Для удельной электропроводности χ ($S = 1$, $l = 1$) получим:

$$\chi = \frac{\alpha \cdot C}{1000} (\lambda^+ + \lambda^-) \quad (35)$$

Для эквивалентной электропроводности λ :

$$\lambda = \alpha \cdot (\lambda^+ + \lambda^-) \quad (36)$$

Из уравнений (34), (35), (36) следует, что электропроводность растворов зависит от их концентрации C и степени диссоциации α . Характер этой зависимости определяется природой электролита.

На рис. 11 представлена зависимость удельной электропроводности некоторых электролитов от концентрации.

При увеличении концентрации удельная электрическая проводимость сначала растет, при некоторой достаточно высокой концентрации достигает максимума и затем уменьшается. При этом электрическая проводимость слабых электролитов (например, CH_3COOH) значительно ниже соответствующей величины для растворов сильных электролитов (H_2SO_4 , KOH). Это связано с тем, что у слабых электролитов степень диссоциации $\alpha < 1$, и число ионов, проводящих электрический ток значительно ниже.

Увеличение удельной электропроводности происходит за счёт роста количества ионов, участвующих в переносе электричества. При этом уменьшение подвижности ионов за счёт межионного взаимодействия почти не сказывается на величине удельной электропроводности.

При значительных концентрациях рост электропроводности с увеличением концентрации прекращается. В этом случае прирост электропроводности за счёт увеличения числа ионов, участвующих в переносе электричества, компенсируется увеличением сил межионного взаимодействия.

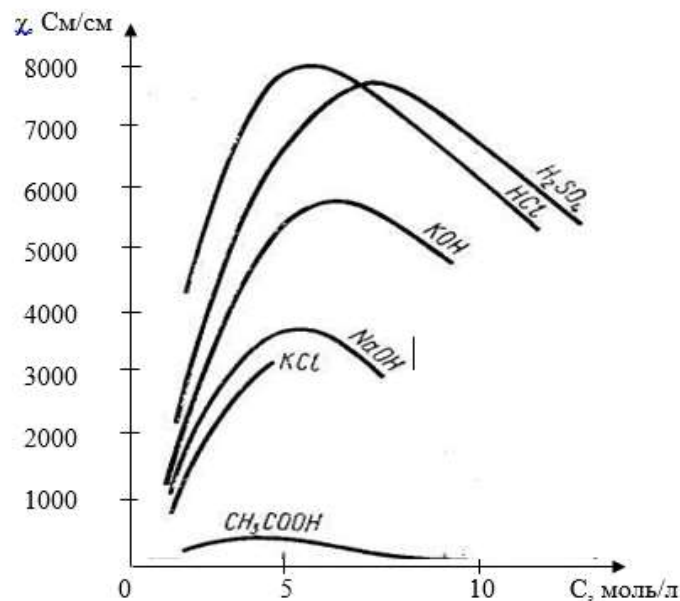


Рис. 11. Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации растворов электролитов

В дальнейшем с ростом концентрации раствора сильного электролита удельная электропроводность уменьшается за счёт значительного увеличения сил межйонного взаимодействия, а слабого электролита – за счёт значительного снижения степени диссоциации.

Исходя из уравнений (35) и (36) выражения удельной и эквивалентной электропроводности для сильных электролитов ($\alpha = 1$) можно записать в виде

$$\chi = \frac{C}{1000}(\lambda^+ + \lambda^-) \quad \lambda = \lambda^+ + \lambda^- \quad (37)$$

При бесконечном разведении ($C \Rightarrow 0$), согласно закону Кольрауша, ионы удалены друг от друга на значительные расстояния, взаимодействие между ними отсутствует, и эквивалентная электропроводность приближается к своему предельному значению ($\lambda \Rightarrow \lambda_0$):

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \quad (38)$$

где λ_0^+ и λ_0^- – ионные электрические проводимости при бесконечном разведении.

Для характеристики сил межионного взаимодействия пользуются коэффициентом электропроводности f_λ , равным отношению эквивалентной электропроводности сильного электролита при данной концентрации к предельной эквивалентной электропроводности:

$$f_\lambda = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{\lambda^+ + \lambda^-}{\lambda_0^+ + \lambda_0^-} \quad (39)$$

В растворах слабых электролитов $f_\lambda \sim 1$, а соотношение (39) позволяет рассчитать степень диссоциации α :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} \quad (40)$$

Эквивалентная электропроводность, как видно на рис. 12, возрастает с увеличением разведения: у слабых электролитов – вследствие изменения степени диссоциации, у сильных электролитов – в результате уменьшения сил взаимодействия между ионами в растворе.

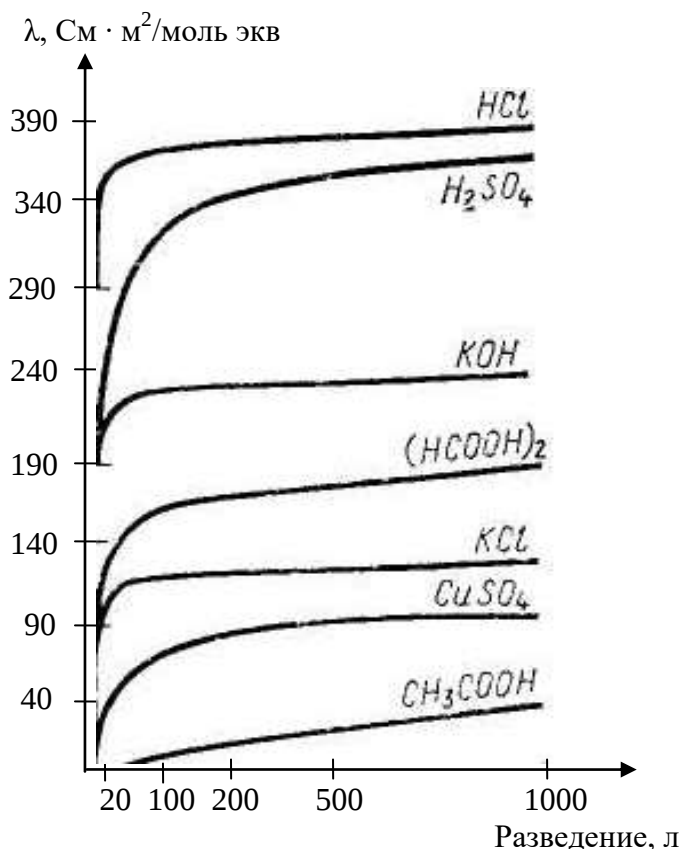


Рис. 12. Зависимость эквивалентной электрической проводимости от концентрации электролитов

Эквивалентная электрическая проводимость сильных электролитов с ростом разведения при $C \rightarrow 0$ стремится к предельному значению λ_0 .

Согласно теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля каждый ион полностью диссоциированного электролита окружен ионами, создающими поле противоположного знака. Такое распределение ионов в пространстве называется ионной атмосферой. При наложении внешнего поля центральный ион и ионная атмосфера, как обладающие зарядами, одинаковыми по величине, но обратными по знаку, движутся в противоположные направления. Силы межионного взаимодействия вызывают торможения, растущие с увеличением концентрации, и, следовательно, уменьшающие эквивалентную электрическую проводимость. Движение ионной атмосферы в сторону, противоположную центральному иону, вызывает *электрофоретическое торможение*, обусловленное движением сольватированного иона против потока

сольватированных ионов ионной атмосферы. Второй эффект торможения обусловлен нарушением симметрии расположения ионной атмосферы вокруг центрального иона при его движении под действием поля. Движение приводит к разрушению ионной атмосферы позади иона и образованию ее на новом месте. Для этого требуется время релаксации, и потому позади движущегося иона всегда находится некоторый избыток заряда противоположного знака, тормозящего его движение. Это *торможение* называют *релаксационным*. На скорость движения иона в растворе влияет вязкость среды, создавая дополнительный эффект трения, который учитывается уравнением Стокса:

$$f_T = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v, \quad (41)$$

где f_T – сила трения; η – вязкость растворителя; r – радиус иона; v – скорость движения иона.

Эффект торможения ионов зависит от концентрации электролита, поэтому эквивалентная электрическая проводимость может быть описана уравнением:

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{C}, \quad (42)$$

где $A\sqrt{C}$ – функция обоих торможений. Для бинарного 1 – 1-валентного электролита в разбавленных растворах постоянная A представляет сумму электрофоретического A^* и релаксационного B взаимодействий:

$$A = A^* + B \cdot \lambda_0.$$

Уравнение (42) справедливо только для сильных электролитов и представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, равным A . Эта зависимость может быть использована для определения предельной эквивалентной электропроводности λ_0 путём экстраполяции опытных данных $\lambda = f(\sqrt{C})$ к нулевой концентрации (рис. 13).

В отличие от сильных электролитов, у слабых электролитов линейной зависимости $\lambda = f(\sqrt{C})$ не наблюдается.

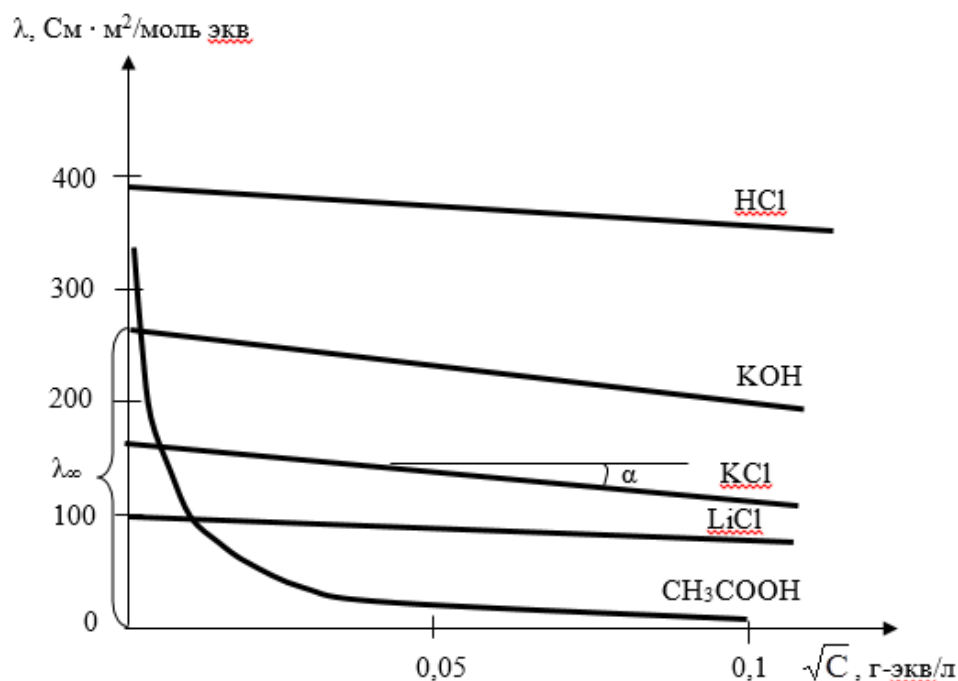


Рис. 13. Зависимость эквивалентной электрической проводимости от корня квадратного из концентрации растворов электролитов

Электропроводность растворов зависит от температуры, увеличиваясь с её ростом за счёт увеличения скорости движения ионов и степени диссоциации. В водных растворах увеличение температуры на 1°C приводит к росту электропроводности на 2-2,5%. Зависимость электропроводности от температуры выражается формулой:

$$\chi_{t_2} = \chi_{t_1} [1 + a(t_2 - t_1)], \quad (43)$$

где a – температурный коэффициент электропроводности, составляющий для солей и щелочей 0,020 – 0,025, для кислот 0,010 – 0,016.

Методы кондуктометрического анализа

Прямая кондуктометрия используется для определения концентрации раствора по калибровочному графику. Для построения калибровочного графика измеряют электрическую проводимость серии растворов с известной концентрацией и строят калибровочный график зависимости электропроводности от концентрации. Затем измеряют электрическую проводимость анализируемого раствора и по графику определяют его концентрацию.

Нужно отметить, что для определения концентрации растворов по калибровочному графику метод прямой кондуктометрии используется сравнительно редко, поскольку регистрируемый аналитический сигнал не избирателен: электропроводность раствора – величина *аддитивная*, опреде-

ляемая наличием всех ионов в растворе. Прямые кондуктометрические измерения успешно используют, например, для оценки чистоты растворителя, определения общего солевого состава морских, речных и минеральных вод, а также для определения таких важных величин, как константы диссоциации электролитов, состав и константы устойчивости комплексных соединений, растворимости малорастворимых электролитов.

Кондуктометрическое титрование основано на использовании химической реакции, в результате которой происходит заметное изменение электропроводности раствора. При кондуктометрическом титровании могут быть использованы химические реакции всех типов.

При кондуктометрическом титровании в ячейку с электродами помещают анализируемый раствор и титруют соответствующим титрантом, добавляя его равными порциями. После добавления каждой порции титранта измеряют электропроводность раствора и строят график зависимости между электропроводностью и объёмом титранта. При добавлении титранта происходят изменения электропроводности раствора. В точке эквивалентности наступает перегиб кривой титрования.

Характер кривых кондуктометрического титрования различен в зависимости от величины подвижности ионов определяемого вещества и титранта. Рассмотрим основные типы кривых кондуктометрического титрования.

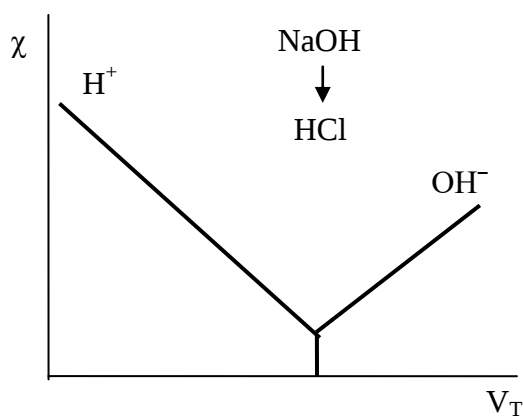


Рис. 14. Кривая титрования HCl раствором NaOH

1. Титруемое вещество и титрант имеют ионы с высокой подвижностью.

При титровании, например, HCl раствором NaOH (рис. 14) в растворе сначала присутствуют H^+ -ионы, имеющие высокую подвижность. По мере титрования их концентрация уменьшается, и электропроводность раствора падает. В точке эквивалентности электропроводность раствора минимальна. При добавлении избытка

NaOH в растворе появляются свободные OH^- -ионы, имеющие высокую подвижность, и электропроводность раствора снова возрастает. Восходящий участок кривой титрования имеет меньший угол наклона вследствие более низкой подвижности ионов OH^- .

2. Титруемое вещество и титрант имеют ионы с низкой подвижностью.

Например, при титровании Na_2SO_4 раствором BaCl_2 (рис. 15) электропроводность раствора до точки эквивалентности практически неизменна, так как малоподвижные SO_4^{2-} -ионы связываются в сульфат бария и заменяются Cl^- -ионами с близкой подвижностью, количество Na^+ остаётся неизменным. После точки эквивалентности вследствие появления избытка ионов Ba^{2+} и Cl^- электропроводность раствора возрастает.

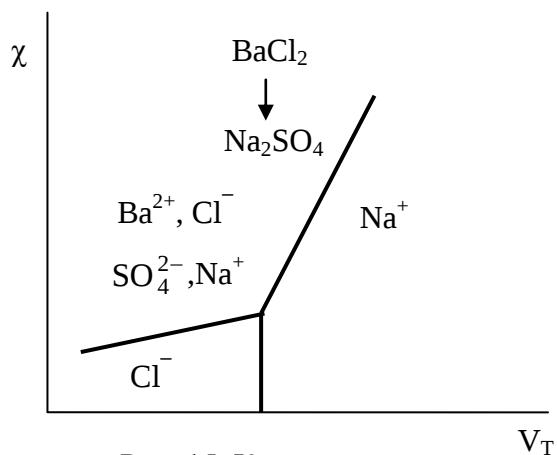


Рис. 15. Кривая титрования Na_2SO_4 раствором BaCl_2

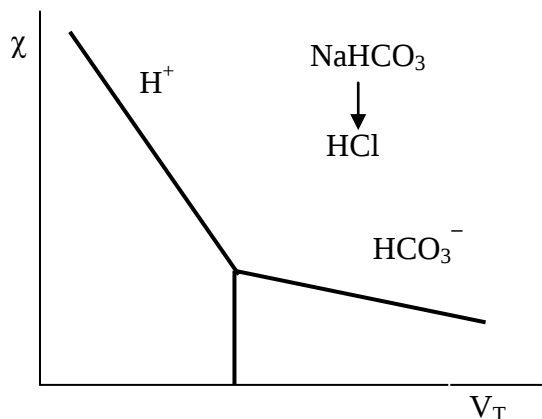


Рис. 16. Кривая титрования HCl раствором NaHCO_3

3. Титруемое вещество имеет ионы с высокой подвижностью, титрант – с низкой.

В этом случае до точки эквивалентности электропроводность раствора снижается, после точки эквивалентности – изменяется незначительно. Примером здесь может служить титрование HCl раствором NaHCO_3 (рис. 16).

4. Титруемое вещество имеет ионы с низкой подвижностью, титрант – с высокой.

Например, при титровании CaCl_2 раствором NaOH (рис. 17) электрическая проводимость раствора сначала несколько уменьшается вследствие замены ионов Ca^{2+} , связываемых в осадок $\text{Ca}(\text{OH})_2$, на Na^+ , затем возрастает при появлении избытка OH^- -ионов.

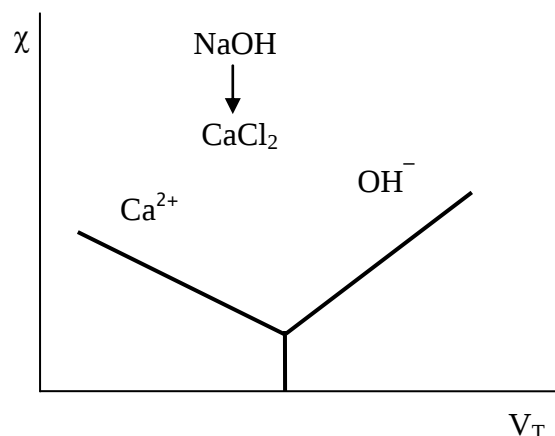


Рис. 17. Кривая титрования CaCl_2 раствором NaOH

Кондуктометрическое титрование обладает рядом преимуществ. Его можно проводить в мутных и окрашенных средах, в отсутствие химических индикаторов. Метод обладает повышенной чувствительностью и позволяет анализировать разбавленные растворы веществ (до 10^{-4} моль/дм³). Кондуктометрическим титрованием анализируют смеси веществ, так как различия в подвижности различных ионов существенны и их можно дифференцированно оттитровать в присутствии друг друга.

Приборы и техника измерений

Для проведения кондуктометрических определений могут быть использованы кондуктометры различных марок и производителей.

Анализаторы многопараметрические настольные EDGE (HANNA) (рис. 18) предназначены для измерения pH, удельной электрической проводимости (УЭП), массовой концентрации растворенных солей (TDS), массовой концентрации растворенного кислорода и температуры воды и водных растворов.

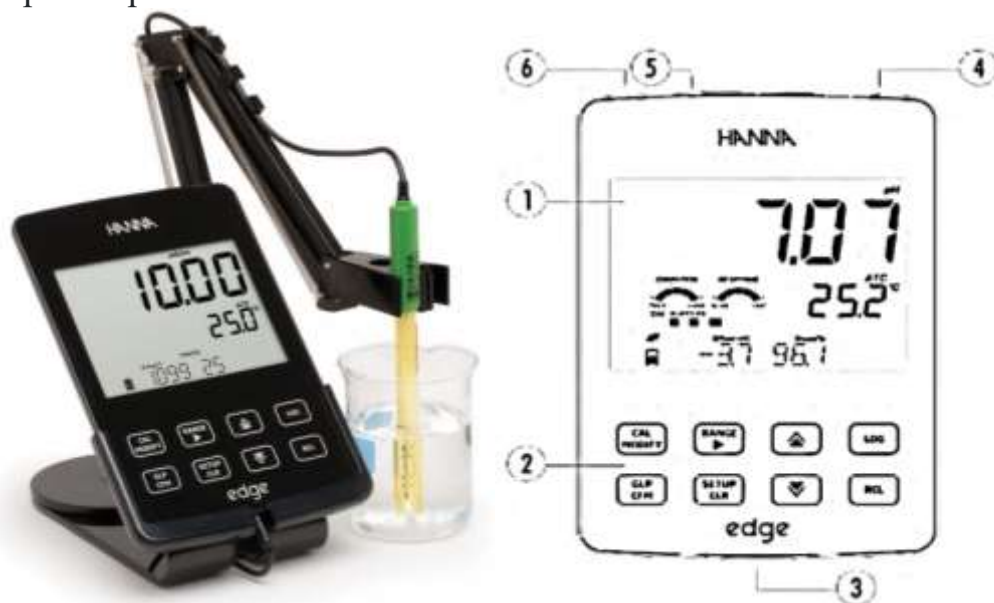


Рис. 18. Внешний вид многопараметрового настольного анализатора:
1 – жидкокристаллический дисплей (LCD); 2 – емкостная сенсорная клавиатура;
3 – 3 мм разъем для подключения цифровых зондов edge™; 4 – кнопка включения /выключения (ON/OFF), сверху; 5 – разъем для микро USB устройства для питания или ПК интерфейса; 6 – стандартный разъем USB для передачи данных на USB флэш-накопитель

Функции клавиатуры

1. CAL/MODIFY – КАЛИБРОВКА / ИЗМЕНЕНИЕ – используется для входа и выхода из режима калибровки. В режиме НАСТРОЙКИ (SETUP) используется для изменения параметров настройки.

2. GLP/CFM – НАДЛЕЖАЩАЯ ЛАБОРАТОРНАЯ ПРАКТИКА / ПОДТВЕРЖДЕНИЕ - используется для отображения настройках GLP. НАСТРОЙКИ (SETUP) используется для подтверждения параметров настройки. В режиме калибровки используется для подтверждения калибровочных точек.

3. RANGE/ ► ДИАПАЗОН / ► – используется для выбора диапазона измерения. В режиме НАСТРОЙКИ (SETUP) используется для перемещения вправо. В журнале выборки (RCL) используется для просмотра точки данных GLP.

4. SETUP/CLR НАСТРОЙКА / КАЛИБРОВКА – используется для входа / выхода из режима НАСТРОЙКИ (SETUP). Во время калибровки используется для удаления предыдущих данных калибровки. В журнале выборки используется для очистки записей.

5. ▼/▲ – Используется для перемещения в меню настроек (SETUP). Используется для изменения выбора при изменении параметров настройки (SETUP).

6. RCL – ВЫБОРКА – используется для просмотра записей журнала или просмотра % используемой памяти журнала.

7. LOG – ЖУРНАЛ – используется для начала записи (по запросу / стабильности) или активации / остановки интервальной записи.

Описание индикаторов



1	Метки режима	9	3-я строка ЖК-дисплея, область сообщений
2	Метка подтверждения	10	Маркировка
3	Состояние подключения USB	11	2-я строка ЖК-дисплея, измерение температуры
4	Диагностика pH электрода	12	Единицы измерения температуры
5	Символ зонда	13	Статус температуры
6	Символ батареи	14	Линия измерения
7	Метки стрелок, отображается, когда они доступны	15	Единицы измерения
8	Применение pH раствора для калибровки	16	Индикатор стабильности

Калибровка анализатора для измерения электропроводности

Калибровку анализатора необходимо выполнять регулярно, особенно при проведении высокоточных измерений. В обязательном порядке анализатор должен пройти повторную калибровку при:

- замене ЕС зонда;
- по крайней мере, один раз в неделю;
- после тестирования агрессивных химических веществ;
- при отображении сообщения «CAL DUE» на 3 строке ЖК-дисплея.

Каждый раз, когда проходит калибровка инструмента, необходимо использовать свежие растворы и выполнять обслуживание электрода.

1. Подготовительные работы

Наливают небольшое количество стандартного раствора в чистые мензурки. Если возможно, используют пластиковые мензурки для соблюдения электромагнитной совместимости. Для точной калибровки и сведения к минимуму перекрёстного загрязнения используют две мензурки для каждого стандартного раствора: один для ополаскивания зонда и один для калибровки.

2. Процедура калибровки

Выбирают стандартный раствор для калибровки. 0,00 мкСм (зонд в воздухе) может использоваться для смещения калибровки. Данный этап необходимо провести в первую очередь. Стандарты проводимости Hanna доступны при 84 мкСм/см, 1413 мкСм/см, 5,00 мСм/см, 12,88 мСм/см, 80,0 мСм/см, 111,8 мСм/см.

При калибровке промывают зонд калибровочным раствором или де-ионизированной водой. Удаляют излишки раствора. Погружают зонд в калибровочный раствор. Отверстия рукава должны быть покрыты раствором. При наличии такой возможности, располагают зонд по центру мензурки. Поднимают и опускают зонд для пополнения центральной полости, постукивают по зонду для удаления воздушных пузырьков, которые могут быть внутри рукава.

Нажимают клавишу CAL для ввода калибровки. Появится знак «CAL» и определённое значение раствора на 3-й строке ЖК-дисплея. При помощи клавиш со СТРЕЛКАМИ выбирают другое значение стандарта.

Инструмент отобразит сообщение «STIR» и знак песочных часов вместе с сообщением «WAIT» до момента снятия стабильных показаний.



Когда показания стабилизируются и совпадают с выбранным стандартом, появится мигающий знак «CFM» и сообщение «СТАНДАРТНЫЙ РАСТВОР» («SOLUTION STANDARD»).



Нажимают клавишу CFM для подтверждения калибровки. В конце калибровки инструмента отобразится сообщение «СОХРАНЕНИЕ» («SAVING»), прибор автоматически сохранит калибровочные значения и перейдет в режим измерения.



Измерения электропроводности

Для изменения проводимости используется клавиша RANGE.

1. Подключают зонд проводимости к инструменту и ждут загрузки параметров зонда. На ЖК-дисплее отобразится следующее «Зонд подключен».



2. Опускают зонд в раствор. Отверстия рукава должны быть покрыты раствором. Для удаления воздушных пузырьков, которые могут быть внутри рукава, допускается легкое постукивание по зонду. Значение проводимости будет отображаться на 1-й строке ЖК-дисплея, температура – на 2-й строке ЖК-дисплея, а калибровка или информация диапазона – на 3-й строке ЖК-дисплея.



3. Для прокрутки данных, отображаемых на 3-й строке ЖК-дисплея, используют клавиши со СТРЕЛКАМИ.

Если показания вышли за границы диапазона, то будет отображаться мигающее значение верхнего предела измерений (500,0 мСм/см для абсолютной проводимости).



Работа № 9

Кондуктометрическое определение содержания хлорида калия в растворе

Цель работы: освоить методику определения концентрации солей методом прямой кондуктометрии.

Хлорид калия является хорошо растворимым в воде соединением, т. е. электролитом. В воде диссоциирует на ионы, которые находятся в беспорядочном движении. Когда в растворе создается электрическое поле, ионы начинают двигаться в определенном направлении, перенося электрические заряды. Чем больше ионов участвует в переносе зарядов, тем больше электролитическая проводимость раствора (до определенной концентрации солей в растворе).

Реактивы и оборудование.

1. Прибор для определения электрической проводимости.
2. Стакан вместимостью 100 мл
3. Мерные колбы вместимостью 100 мл.
4. Стандартный раствор с содержанием КСl 1 мг/мл.

Ход работы

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 мл отбирают 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 мл стандартного раствора КСl, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Затем измеряют электропроводность каждого раствора, начиная с самого разбавленного.

По полученным данным, используя метод наименьших квадратов, определяют градуировочную зависимость, проверяя значимость коэффициента a , и строят график зависимости электрической проводимости от массы КСl в растворе.

Получают у лаборанта контрольный раствор объемом $V_{\text{задачи}}$ в мерной колбе на 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и измеряют электропроводность анализируемого раствора.

Расчет: Концентрацию KCl в анализируемом растворе в мг/л вычисляют по формуле (44):

$$C_{\text{KCl}} = \frac{m_x \cdot 1000}{V_{\text{задачи}}} \quad (44)$$

где m_x – масса KCl, найденная по градуировочной зависимости, мг; V – объем анализируемой пробы, мл; 1000 – коэффициент пересчета содержания KCl в 1 л.

Измерение электрической проводимости, определение концентрации хлорида калия по градуировочной зависимости и расчет его содержания в г/дм³ проводят 3 раза. Проводят статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность кондуктометрического метода анализа?
2. Дайте определение понятиям: а) удельная электрическая проводимость раствора; б) эквивалентная электрическая проводимость раствора. Приведите уравнение, связывающее удельную и эквивалентную электрические проводимости.
3. Как влияют на электрическую проводимость растворов следующие факторы: а) природа электролита и растворителя; б) концентрация электролита (сильного, слабого); в) температура?
4. Сформулируйте закон Кольрауша.
5. Что такое коэффициент электропроводности?
6. Опишите кривые кондуктометрического титрования.
7. Назовите достоинства и недостатки прямой кондуктометрии и кондуктометрического титрования.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ВОДЫ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Теоретические основы метода

Фотометрические методы анализа относятся к группе методов молекулярного абсорбционного анализа и основаны на избирательном поглощении света молекулами анализируемого вещества в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра.

Фотометрический анализ включает:

- *спектрофотометрию* – анализ по поглощению монохроматического света;
- *фотокolorиметрию* – анализ по поглощению полихроматического (немонохроматического) света;
- *colorиметрию* – сравнение окраски анализируемого и стандартного раствора вещества визуальным способом.

Фотометрические методы подразделяют на прямые и косвенные. В прямых методах определяемый ион М с помощью реагента R переводят в светопоглощающее соединение MR, а затем измеряют интенсивность светопоглощения раствора этого соединения. При косвенных определениях используют вспомогательные соединения, которые при взаимодействии с определяемым веществом либо разрушаются сами, либо образуют новые светопоглощающие соединения.

В основе *качественного анализа* по светопоглощению лежит тот факт, что каждое вещество поглощает определенные, характерные только для него длины волн, т.е. длина волны поглощаемого излучения индивидуальна для каждого вещества.

Согласно квантовой механике свет представляет собой поток частиц, называемых квантами или фотонами. Энергия каждого кванта определяется длиной волны излучения. В результате поглощения излучения молекула поглощающего вещества переходит из основного состояния с минимальной энергией E_1 в более высокое энергетическое состояние E_2 . Электронные переходы, вызванные поглощением строго определенных квантов световой энергии, характеризуются наличием строго определенных полос поглощения в электронных спектрах поглощающих молекул. При этом поглощение света происходит только в том случае, когда энергия поглощаемого кванта совпадает с разностью энергий ΔE между квантовыми энергетическими уровнями в конечном (E_2) и начальном (E_1) состояниях поглощающей молекулы:

$$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1 \quad (45)$$

Здесь h – постоянная Планка ($h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); ν – частота поглощаемого излучения, которая определяется энергией поглощенного кванта и выражается отношением скорости распространения излучения C (скорости световой волны в вакууме $C = 3 \cdot 10^{10}$ см/с) к длине волны λ ; $\nu = C/\lambda$. Частота излучения ν измеряется в обратных секундах (с^{-1}), герцах (Гц). $1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$.

Длина волны λ измеряется в ангстремах ($1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-8}$ см), микрометрах или микронах ($1 \text{ мкм} = 1 \text{ мк} = 1 \cdot 10^{-6}$ м), нанометрах или миллимикронах ($1 \text{ нм} = 1 \text{ ммк} = 10 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-9}$ м).

Энергия излучения характеризуется электромагнитным спектром, охватывающим область от километровых радиоволн до десятых долей ангстрема γ -излучения и космических лучей. Для характеристики участка спектра часто используют также волновое число ν' , которое показывает, какое число длин волн приходится на 1 см пути излучения в вакууме, и определяется соотношением: $\nu' = 1/\lambda$.

Природа полос поглощения в ультрафиолетовой (10 – 400 нм) и видимой (400 – 760 нм) областях спектра одинакова и связана главным образом с числом и расположением электронов в поглощающих молекулах и ионах. В инфракрасной области (0,8–1000 мкм) она в большей степени связана с колебаниями атомов в молекулах поглощающего вещества.

Закон Бугера - Ламберта - Бера. В основе количественных определений лежит пропорциональная зависимость между светопоглощением и концентрацией поглощающего вещества. Эта зависимость выражается *законом Бугера - Ламберта- Бера (основным законом светопоглощения)*:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot C} \quad (46)$$

где I_0 и I – интенсивности потоков света, направленного на поглощающий раствор и прошедшего через него; C – концентрация вещества, моль/л; l – толщина светопоглощающего слоя, см; ε – *молярный коэффициент светопоглощения*.

Отсюда

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot C}$$

$$\lg \frac{I}{I_0} = -\varepsilon \cdot l \cdot C \quad \text{или} \quad -\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

где A – *оптическая плотность* раствора, представляющая собой логарифм отношения интенсивностей световых потоков входящего в кювету с раствором вещества (I_0) и выходящего из нее (I).

Закон Бугера - Ламберта - Бера можно также выразить следующим образом:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (47)$$

Часто используют также величину, называемую пропусканием T :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (48)$$

Пропускание связано с оптической плотностью раствора соотношением:

$$-\lg T = -\lg \frac{I}{I_0} = A \quad (49)$$

Графически зависимость оптической плотности от концентрации окрашенного вещества, если выполняется закон Бугера - Ламберта - Бера, выражается прямой, проходящей через начало координат. Эта зависимость соблюдается при выполнении определенных условий (работа с разбавленными растворами, монохроматичность падающего света и т.д.).

Возможности современных измерительных приборов таковы, что позволяют измерять величину A от 0,02 до 3,0. Однако, для получения удовлетворительных по точности результатов значения измеряемой оптической плотности должны находиться в пределах $0,05 \leq A \leq 1,0$.

Методы определения концентрации. Для определения концентрации анализируемого вещества в фотометрическом анализе наиболее часто используют следующие методы: 1) метод градуировочного графика; 2) метод стандартных растворов и 3) метод добавок.

Наиболее распространен метод градуировочного графика.

В этом методе измеряют оптическую плотность нескольких стандартных растворов, строят градуировочный график в координатах $A = f(C)$ (рис. 19) и определяют градуировочный коэффициент. Затем в тех же условиях измеряют оптическую плотность анализируемого раствора и по графику находят концентрацию анализируемого вещества (или рассчитывают, используя градуировочный коэффициент).

Интервал концентраций на градуировочном графике должен охватывать предполагаемую область анализируемых концентраций, а состав стандартного об-

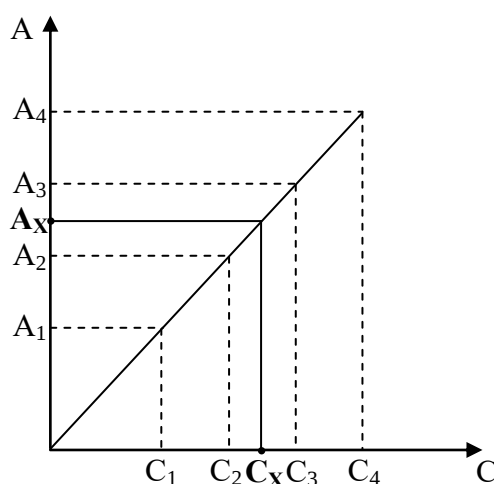


Рис. 19. Градуировочный график

разца должен быть близок к составу анализируемого.

В методе стандартов измеряют оптическую плотность в образце сравнения (эталонном образце) с известным содержанием компонента и в анализируемой пробе. Для расчета применяют соотношение:

$$\frac{A_{\text{ст}}}{A_{\text{х}}} = \frac{C_{\text{ст}}}{C_{\text{х}}},$$

откуда

$$C_{\text{х}} = \frac{A_{\text{х}} \cdot C_{\text{ст}}}{A_{\text{ст}}} \quad (50)$$

Иногда используют два эталонных образца, в которых содержание компонентов отличается от предполагаемого в анализируемой пробе в одном случае в меньшую, в другом – в большую сторону. Этот вариант метода стандартов называют иногда методом ограничивающих растворов. Содержание определяемого компонента рассчитывают по формуле (32):

$$C_{\text{х}} = C_{\text{ст1}} + \frac{(C_{\text{ст2}} - C_{\text{ст1}}) \cdot (A_{\text{х}} - A_{\text{ст1}})}{A_{\text{ст2}} - A_{\text{ст1}}} \quad (51)$$

Метод добавок (расчетный и графический).

При определении содержания расчетным методом берут две аликвоты раствора анализируемой пробы. В одну из них вводят добавку определяемого компонента известного содержания, т.е. определенное количество стандартного раствора. В обеих пробах измеряют оптическую плотность – $A_{\text{х}}$ и $A_{\text{х+доб}}$. Неизвестную концентрацию определяемого компонента рассчитывают по формуле (33):

$$C_{\text{х}} = C_{\text{ст}} \cdot \frac{A_{\text{х}}}{A_{\text{х+доб}} - A_{\text{х}}} \quad (52)$$

где $C_{\text{ст}}$ – концентрация добавки.

При определении содержания компонента графическим методом берут несколько аликвот анализируемой пробы: 1, 2, 3.....n. В аликвоты 2, 3.....n вводят известные, возрастающие количества определяемого компонента. Во всех аликвотах измеряют оптическую плотность и строят график $A = f(C)$ (рис. 20), приняв за условный нуль содержание опре-

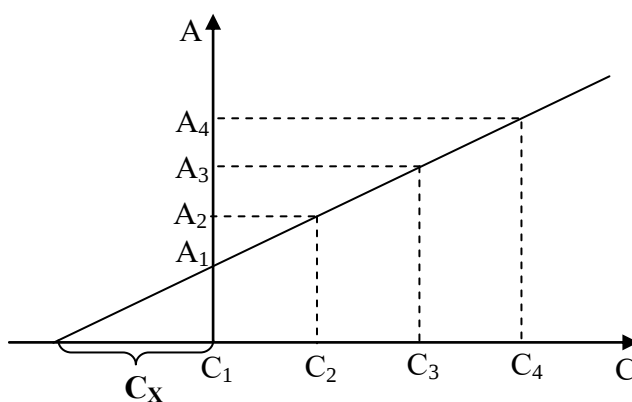


Рис. 20. Графическое определение в методе добавок

деляемого компонента в аликвоте без добавки (аликвота 1). Экстраполяция полученной прямой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок, расположенный влево от условного нуля координат, величина которого в выбранном масштабе и единицах измерения соответствует искомому содержанию (C_x) определяемого компонента.

Приборы и техника измерений

Фотоэлектроколориметры (ФЭК). Эти приборы предназначены для измерения коэффициентов пропускания или оптической плотности растворов. Современные приборы позволяют проводить измерения в видимой области спектра (400 - 760 нм) и в примыкающей к ней ультрафиолетовой (300 - 400 нм) и инфракрасной (760 - 1000 нм) областях. Приемниками излучения являются фотоэлементы разных типов, монохроматорами – светофильтры с шириной полосы пропускания 10 - 15 нм (интерференционные светофильтры) или 30 - 50 нм (абсорбционные светофильтры). Спектральные характеристики светофильтров приводятся либо в виде графической зависимости пропускания от длины волны, либо в виде таблиц с указанием длины волны, соответствующей максимальному пропусканию данного светофильтра. В последних моделях колориметров, например, КФК-3, в качестве монохроматоров применяют дифракционные решетки.

Принцип работы фотоэлектроколориметров состоит в сравнении интенсивности потоков света, прошедшего через растворитель (I_0) и через исследуемый раствор (I).

Фотоэлектроколориметры КФК – колориметры фотоэлектрические концентрационные – являются современными моделями отечественных фотометров. Их основные характеристики приведены в табл. 9.

Особенностью последних моделей таких приборов – КФК-2МП и КФК-3 – является наличие микропроцессорной системы (МПС), предназначенной для обработки аналоговой информации, поступающей от колориметров. Оптические схемы колориметров КФК-2 и КФК-2МП практически одинаковы (рис. 21).

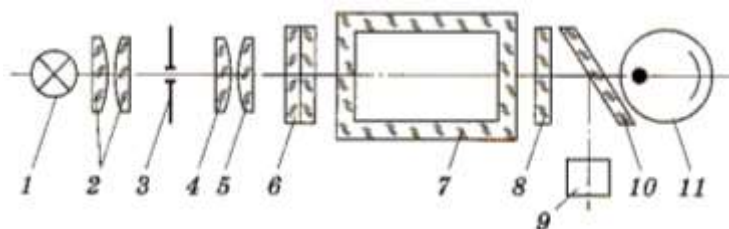


Рис. 21. Оптическая схема фотокolorиметров КФК-2 и КФК-2МП:

- 1 – источник света; 2 – конденсор; 3 – диафрагма; 4, 5 – линзы объектива;
- 6 – светофильтр; 7 – кювета; 8 – защитное стекло; 9 – фотодиод (590-980 нм);
- 10 – пластинка, делящая световой поток на два; 11 – фотоэлемент (315-540 нм)

Таблица 9. Основные характеристики фотоэлектроколориметров типа КФК

Характеристика	КФК-2	КФК-2ПМ	КФК-3
Источник излучения	Галогенная лампа КГМ-6,3-15	Галогенная лампа КГМН-6,3-15	Галогенная лампа КГМ-12-10
Диспергирующий элемент	Светофильтры	Светофильтры	Дифракционная решетка
Спектральная область, нм	315 – 980	315 – 980	315 – 980
Спектральный интервал, выделяемый монохроматором, нм	20 – 45	20 – 45	≤ 7
Приемник излучения	Фотоэлемент Ф-26 (315-540 нм) и фотодиод ФД-7К (ФД-24К)	Фотоэлемент Ф-26 (315-540 нм) и фотодиод ФД-7К (ФД-24К)	Фотодиод ФД-288Б
Регистрирующий прибор	Микроамперметр типа М907 или М907-10	Цифровое табло	Цифровое табло
Измеряемые свойства	Коэффициент пропускания, оптическая плотность	Коэффициент пропускания, оптическая плотность, концентрация (в режиме одиночных измерений и в циклическом режиме с периодом 5 с), изменение оптической плотности во времени	Коэффициент пропускания, оптическая плотность, концентрация (в режиме одиночных измерений), изменение оптической плотности во времени
Дополнительные устройства	—	Микропроцессорная система «Электроника МС-2703»	Микропроцессорная система «Электроника МС-2703», блок проточной кюветы с термостатом $(37,0 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$, печатающее устройство

Оба колориметра оснащены набором из одиннадцати светофильтров, спектральные характеристики которых приведены в табл. 10.

Таблица 10. Спектральные характеристики светофильтров фотоэлектроколориметров КФК-2 и КФК-2МП

№ свето- фильтра	Длина волны, соответствующая максимуму пропускания, нм		Ширина полосы пропускания, нм	
	КФК-2	КФК-2МП	КФК-2	КФК-2МП
1	315 ± 5	315 ± 5	35 ± 15	35 ± 15
2	364 ± 5	340 ± 5	25 ± 10	≤ 45
3	400 ± 5	400 ± 5	45 ± 10	45 ± 10
4	440 ± 10	440 ± 10	40 ± 15	40 ± 15
5	490 ± 10	490 ± 10	35 ± 10	35 ± 10
6	540 ± 10	540 ± 10	25 ± 10	25 ± 10
7	590 ± 10	590 ± 10	25 ± 10	30 ± 10
8	670 ± 5	670 ± 5	20 ± 5	20 ± 5
9	750 ± 5	750 ± 5	20 ± 5	20 ± 5
10	870 ± 5	870 ± 5	25 ± 5	25 ± 5
11	980 ± 5	980 ± 5	25 ± 5	25 ± 5

Внешний вид приборов показан на рис. 22, 23 и 24.

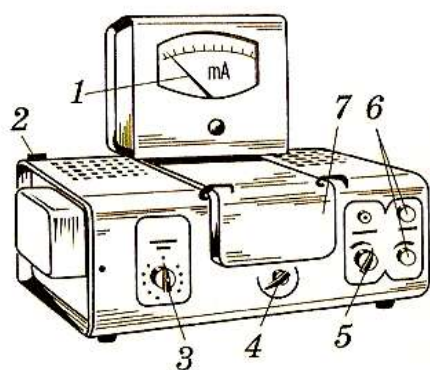


Рис. 22. Внешний вид колориметра КФК-2:
1 – шкала регистрирующего прибора;
2 – кнопка включения прибора в сеть;
3 – ручка переключения светофильтров;
4 – ручка перемещения кювет; 5 – ручка
включения фотоприемников; 6 – ручки установки
100%-го светопропускания; 7 – крышка кюветного
отделения

Подготовка фотоэлектроколориметра КФК-2 к работе и порядок измерений

1. С помощью шнура и выключателя 2 «сеть» включают прибор в сеть за 15 мин до начала измерений и прогревают при открытой крышке кюветного отделения. Если необходимо, корректируют установку стрелки микроамперметра на нуль по шкале коэффициентов пропускания (верхняя шкала) с помощью потенциометра «нуль», выведенного под шлиц (на рисунке не указано).

2. С помощью ручки 3 вводят необходимый светофильтр.

3. Устанавливают минимальную чувствительность прибора. Для этого ручку 5 ставят в положение «1» и ручки 6 – в крайнее левое положение. При этом положения «1», «2», «3», отмеченные на лицевой панели черным цветом, должны использоваться при работе со светофильтрами в области 315-540 нм, а положения «1», «2», «3», отмеченные красным цветом, – при работе со светофильтрами в области 590-980 нм.

4. В кюветное отделение устанавливают кюветы с раствором сравнения (в дальнее гнездо кюветодержателя) и с исследуемым раствором (в ближнее гнездо). Крышку кюветного отделения закрывают.

5. Ручку 4 устанавливают в положение «1» (в световой пучок вводится кювета с раствором сравнения). Ручками 6 и 5 устанавливают отсчет «100» по верхней шкале микроамперметра.

6. Поворотом ручки 4 в положение «2» заменяют кювету с раствором сравнения кюветой с исследуемым раствором и снимают отсчет по шкале коэффициентов светопропускания (верхняя шкала) или в единицах оптической плотности (нижняя шкала).

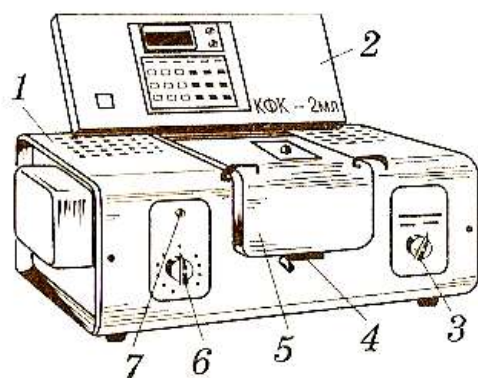


Рис. 23. Внешний вид колориметра КФК-2МП:

- 1 – колориметрический блок; 2 – вычислительный блок с клавиатурой управления;
- 3 – ручка переключения фотоприемников;
- 4 – ручка перемещения каретки с кюветами;
- 5 – крышка кюветного отделения; 6 – ручка переключения светофильтров;
- 7 – сигнальная лампа включения прибора

Подготовка фотоэлектроколориметра КФК-2МП к работе

1. Присоединяют колориметр к сети 220 В с помощью шнура, открывают крышку кюветного отделения 5 и включают тумблер «сеть» (на рисунке не указано). При этом должна загореться сигнальная лампа 7 (на цифровом табло могут появиться различные символы).

2. Нажимают клавишу «пуск» – на цифровом табло появляется мигающая запятая и горит индикатор «Р». Если запятая не появилась, повторно нажимают клавишу «пуск». Выдерживают колориметр во включенном состоянии 15 мин при открытой крышке кюветного отделения.

3. Ручкой 6 устанавливают необходимый светофильтр, ручкой 3 – нужный фотоприемник.

4. При открытой крышке кюветного отделения нажимают клавишу «Ш(0)». На цифровом табло справа от мигающей запятой высвечивается значение p_0 , а слева – символ «0». Значение p_0 должно быть не менее 0,001

и не более 1,000. Если отсчет p_0 не укладывается в указанные пределы, добиваются нужного значения с помощью потенциометра «нуль», доступ к которому осуществляется через отверстие в правой стенке колориметрического блока 1. Установку значений p_0 производят для каждого фотоприемника. Проверку нулевого отсчета производят перед каждым видом измерений.

Порядок измерений на фотоэлектроколориметре КФК-2МП

1. В кюветное отделение устанавливают кюветы с раствором сравнения (в дальнее гнездо кюветодержателя) и с исследуемым раствором (в ближнее гнездо). Крышку кюветного отделения закрывают.

2. Ручку 4 устанавливают в положение «1» (в световой пучок вводится кювета с раствором сравнения) и нажимают клавишу «К(1)». На цифровом табло слева от мигающей запятой должен загореться символ «1».

3. Ручку 4 устанавливают в положение «2» (в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором).

4. Дальнейшая работа зависит от того, что требуется измерить: коэффициент пропускания, оптическую плотность или концентрацию.

Для измерения коэффициента пропускания нажимают клавишу «τ(2)». На цифровом табло слева от мигающей запятой появляется символ «2», означающий, что произошло измерение коэффициента светопропускания. Отсчет на табло справа от запятой показывает коэффициент пропускания исследуемого раствора в процентах.

Для измерения оптической плотности нажимают клавишу «Д(5)». На цифровом табло слева от мигающей запятой появляется цифра «5» – произошло измерение оптической плотности, значение которой отсчитывается справа от мигающей запятой.

Операции по п. 4 проводят 3-5 раз и определяют измеряемую величину как среднее из полученных значений.

Чтобы в результате измерения получить непосредственно концентрацию вещества в растворе, необходимо определить коэффициенты градуировочной характеристики и ввести их в память вычислительного блока.

Для построения градуировочного графика готовят ряд растворов данного вещества с известными концентрациями, охватывающими область возможных концентраций этого вещества в исследуемом растворе. Измеряют оптическую плотность этих растворов, как указано выше, и строят градуировочный график в координатах оптическая плотность – концентрация. Из графика или методом наименьших квадратов находят коэффициенты a и b : $a = A_0$ – значение оптической плотности при концентрации, равной нулю (отрезок, отсекаемый градуировочной прямой на оси ординат); $b = \operatorname{tg} \alpha = (A_i - A_0)/c_i$ (где α – угол наклона градуировочной прямой; c_i и A_i –

текущие значения концентрации и оптической плотности). Вычислив коэффициенты a и b , после подготовки прибора приступают к измерению концентрации вещества.

Вводят в память вычислительного блока константы a и b . Для этого нажимают клавиши «с» (отвечает за ввод коэффициента a) или «b» (отвечает за ввод коэффициента b) и «СБР» – на цифровом табло слева от мигающей запятой высвечивается символ «с» (или «b»). Набирают на клавиатуре значение соответствующего коэффициента, которое высвечивается на табло справа от мигающей запятой. После набора нажимают клавишу «УТВ» – информация на цифровом табло исчезает. Если $a = 0,000$ или $b = 1,000$, то соответствующий коэффициент не вводится.

В процессе измерения можно контролировать значения констант a и b . Для этого нажимают клавишу «с» или «b» – на табло высвечиваются их значения.

После введения коэффициентов производят операции, указанные в п. 1 – 3, и нажимают клавишу «с(4)». На табло слева от запятой появляется символ «4», означающий, что произошло измерение концентрации. Отсчет на цифровом табло справа от мигающей запятой соответствует значению концентрации исследуемого раствора. Измерения концентрации проводят 3-5 раз, и значение измеренной величины определяют как среднее арифметическое.

При нелинейной зависимости оптической плотности от концентрации измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и находят концентрацию по градуировочному графику.

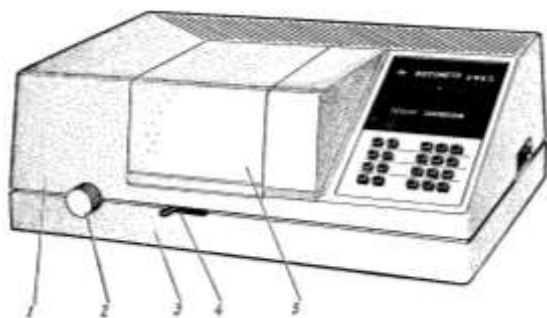


Рис. 24. Внешний вид фотометра КФК-3:
1 – кожух; 2 – ручка переключения длин волн;
3 – металлическое основание; 4 – ручка перемещения каретки с кюветами; 5 – крышка кюветного отделения

Подготовка фотометра КФК-3 к работе

1. Устанавливают прибор на рабочем месте, следя за тем, чтобы на него не попадали прямые солнечные лучи. Тумблер «СЕТЬ» устанавливают в выключенном положении, закрывают крышку кюветного отделения.
2. Подсоединяют прибор к сети 220 В, включают тумблер «СЕТЬ».
3. Подготовка фотометра к работе осуществляется в автоматическом режиме:

– на индикаторе отображается символ завода-изготовителя «ОАО «ЗОМЗ», сообщение «ПРОГРЕВ ПРИБОРА» и показания времени (обратный отсчет);

– по истечении 1 минуты на индикаторе отображается надпись «АВТОГРАДУИРОВКА». При этом автоматически учитывается «нулевой отсчет», включается источник излучения; на индикаторе отображается значение длины волны в нм и показания таймера;

– по истечении 10 минут фотометр выдает звуковой сигнал готовности к работе, и на индикаторе отображается надпись «ГОТОВ К РАБОТЕ. ВВЕДИТЕ РЕЖИМ».

4. Для установления рабочего режима и обеспечения стабильной работы фотометр необходимо выдержать не менее 30 минут с момента включения.

5. При работе в диапазоне длин волн 315 – 450 нм перед измерениями фотометр необходимо выдержать не менее 5 минут при закрытой крышке кюветного отделения.

Порядок измерений на фотометре КФК-3

1. Измерение коэффициента пропускания или оптической плотности.

1.1. После подготовки прибора к работе ручкой 2 устанавливают необходимую длину волны.

1.2. В кюветное отделение устанавливают кюветы с раствором сравнения (в дальнейшем гнездо кюветодержателя) и с исследуемым раствором (в ближнее гнездо). Ручку перемещения кювет 4 устанавливают в крайнее левое положение, при этом в световой пучок вводится кювета с раствором сравнения. Крышку кюветного отделения закрывают.

1.3. Клавишей выбора режима «D» («C») выбирают режим измерения «τ – КОЭФФИЦИЕНТ ПРОПУСКАНИЯ» («A – ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ»). Нажимают клавишу «#». На индикаторе должно отобразиться «ГРАДУИРОВКА», через 3 – 5 с данная надпись исчезает и вместо нее отображается «ИЗМЕРЕНИЕ», «τ = 100,0 ± 0,2 %» («A = 0,000 ± 0,002»). Если значение «100,0» («0,000») отобразилось с большим отклонением, повторно нажимают клавишу «#».

1.4. Ручку перемещения кювет 4 устанавливают вправо до упора. При этом в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. На индикаторе отображается значение коэффициента пропускания в % (оптической плотности) исследуемого раствора.

2. Измерение концентрации вещества в растворе по фактору.

Для измерения концентрации вещества в растворе по фактору необходимо предварительно выполнить ряд подготовительных операций в следующей последовательности:

- выбрать длину волны измерений;
- выбрать кювету;
- построить градуировочный график и определить значение коэффициента факторизации K_{ϕ} ;
- ввести значение K_{ϕ} в память МПС;
- измерить концентрацию вещества.

2.1. Выбор длины волны.

Измеряют оптические плотности исследуемого раствора в диапазоне длин волн поглощения излучения данным раствором. Строят график зависимости оптической плотности данного раствора от длины волны излучения, откладывая по горизонтальной оси значения длин волн в нм, по вертикальной – измеренные значения оптической плотности.

Выбирают такой участок, где выполняются следующие условия:

- оптическая плотность имеет максимальную величину;
- ход кривой примерно параллелен горизонтальной оси, т.е. оптическая плотность слабо зависит от длины волны.

Длина волны, соответствующая этому участку, выбирается для измерения. Если второе условие не выполняется, то рабочая длина волны выбирается по первому условию.

2.2. Выбор кюветы.

Погрешность измерения оптической плотности зависит от измеряемой величины и достигает минимума при оптической плотности 0,4. Поэтому при работе на фотометре рекомендуется путем соответствующего выбора длины рабочего слоя – рабочей длины кюветы – работать вблизи указанного значения оптической плотности, т.е. в диапазоне от 0,3 до 0,6.

2.3. Построение градуировочного графика и определение коэффициента факторизации.

Готовят ряд растворов исследуемого вещества с известными концентрациями, охватывающими область возможных изменений концентраций. Для выбранной длины волны измеряют оптические плотности всех растворов и строят градуировочный график, откладывая по горизонтальной оси известные концентрации, а по вертикальной – соответствующие им измеренные значения оптической плотности.

По градуировочному графику для среднего значения концентрации C определяют значение оптической плотности A .

Рассчитывают коэффициент факторизации K_{ϕ} по формуле (53):

$$K_{\phi} = \frac{C}{A} \quad (53)$$

Примечание. Следует убедиться, что зависимость концентрации от оптической плотности выражается прямой линией, проходящей через начало координат, т.е. линейная. В противном случае коэффициент факторизации определять не требуется, а концентрацию определяют по градуировочному графику или в режиме измерения концентраций по шести стандартным растворам.

Измерение концентрации по фактору. Нажатием клавиши "О" ("С") выбирают режим измерений концентрации по фактору. При этом на индикаторе должно отобразиться "С_ф – КОНЦЕНТРАЦИЯ ПО ФАКТОРУ".

Нажимают клавишу "В". На индикаторе отображается надпись "ВВЕДИТЕ: К_ф = 0.000". При этом курсор находится в первом разряде значения К_ф.

При помощи нажатий клавиши "В", перемещающей курсор вправо, либо "А", перемещающей курсор влево, и нажатия соответствующей цифровой клавиши вводят в память МПС значения коэффициента факторизации К_ф.

Если при наборе была допущена ошибка, устанавливают курсор в нужном разряде и нажимают соответствующую цифровую клавишу.

Примечания.

1. Введенное значение К_ф сохраняется в памяти МПС при выключении фотометра.
2. Если в память МПС предварительно было введено значение К_ф, то в первоначальный момент данное значение отображается на индикаторе, т.е. "К_ф = Х.ХХХ".

Нажимают клавишу "Б" ("С"). Выбирают режим "С_ф – КОНЦЕНТРАЦИЯ ПО ФАКТОРУ".

Нажимают клавишу "#". На нижнем индикаторе отображается надпись "ГРАДУИРОВКА". По окончании градуировки на индикаторе отображается "ИЗМЕРЕНИЕ: С_ф = 0.000 ± 0.002". Если значение "0.000" отобразилось с большим отклонением, повторно нажимают клавишу "#".

Ручку перемещения кювет устанавливают в крайнее правое положение, при этом в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. На индикаторе отображается отсчет, соответствующий концентрации исследуемого раствора.

Операцию повторяют три раза. Определяют концентрацию исследуемого раствора как среднее арифметическое из полученных отсчетов.

Далее, заменяя кюветы с исследуемыми растворами, аналогично определяют их концентрации.

Если при измерении концентрации по фактору в память МПС не было введено значение К_ф, (К_ф = 0.000), то при нажатии клавиши "#" (градуировка по «холостой пробе») на индикаторе отобразится надпись "ВВЕДИТЕ К_ф" и через 3 – 5 с фотометр возвратится в режим измерения концентрации по фактору с отображением надписи "С_ф – КОНЦЕНТРАЦИЯ ПО ФАКТОРУ".

3. Измерение концентрации вещества в растворе по стандарту.

3.1. Измерение концентрации вещества в растворе по одному стандартному раствору.

В дальнее гнездо кюветодержателя устанавливают кювету с "холостой пробой", а в ближнее гнездо – кювету со стандартным раствором.

Нажатием клавиши "D" ("C") выбирают режим измерения концентрации по одному стандартному раствору, при этом на индикаторе отображается надпись " C_{cl} – КОНЦЕНТРАЦИЯ ПО 1 СТ. Р-РУ".

Нажимают клавишу "B", при этом на индикаторе отображается надпись: " $A_{ст} = 0.000$ $C_{ст} = 0.000$ ".

При помощи нажатий клавиши "B", перемещающей курсор вправо, либо "A", перемещающей курсор влево, и нажатия соответствующей цифровой клавиши вводят в память МПС значение концентрации стандартного раствора. Введенное значение концентрации стандартного раствора отображается на индикаторе, т.е. " $C_{ст} = X.XXX$ ".

Измеряют оптическую плотность стандартного раствора. Для этого нажимают клавишу "#" – градуировка по "холостой пробе" (ручка перемещения кювет в крайнем левом положении). На индикаторе отображается надпись "ГРАДУИРОВКА". По окончании градуировки на нижнем индикаторе отображается: "ИЗМЕРЕНИЕ $A_{ст} = 0.000$ ".

Ручку перемещения кювет устанавливают в крайнее правое положение – в световой пучок вводится кювета со стандартным раствором. На индикаторе отображается значение оптической плотности стандартного раствора " $A_{ст} = X.XXX$ ".

Нажимают клавишу "D" – на индикаторе отобразится значение измеренной оптической плотности стандартного раствора и значение концентрации стандартного раствора " $A_{ст} = X.XXX$ $C_{ст} = X.XXX$ ".

Повторно нажимают клавишу "D". МПС фотометра выходит на режим измерения концентрации по одному стандартному раствору с отображением на индикаторе " C_{cl} – КОНЦЕНТРАЦИЯ ПО 1 СТ. Р-РУ".

Кювету со стандартным раствором заменяют на кювету с исследуемым раствором. Ручку перемещения кювет переводят в крайнее левое положение – в световой пучок вводится кювета с "холостой пробой". Нажимают клавишу "#". На индикаторе отображается "ГРАДУИРОВКА". По окончании градуировки – надпись "ИЗМЕРЕНИЕ $C_{cl} = 0.000 \pm 0.002$ ". Если значение "0.000" отобразилось с большим отклонением, повторно нажимают клавишу "#".

Ручку перемещения кювет переводят в крайнее правое положение – в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. На индикаторе отображается значение концентрации исследуемого раствора "ИЗМЕРЕНИЕ " $C_{cl} = X.XXX$ ".

Операцию повторяют три раза. Определяют концентрацию исследуемого раствора как среднее арифметическое из полученных отсчетов.

Далее, заменяя кюветы с исследуемыми растворами, аналогично определяют их концентрации.

3.2. Измерение концентрации по шести стандартным растворам.

Измерение концентрации вещества по шести стандартным растворам проводится, как правило, при нелинейной зависимости концентрации от оптической плотности.

В дальнейшем гнездо кюветодержателя устанавливают кювету с "холостой пробой", а в ближнее – с первым стандартным раствором. Ручку перемещения кювет устанавливают в крайнее левое положение – в световой пучок вводится кювета с "холостой пробой".

Нажатием клавиши "D" ("C") выбирают режим измерения по шести стандартным растворам с отображением на индикаторе надписи "C_{с6} – КОНЦЕНТРАЦИЯ ПО 6 СТ. Р-РАМ".

Нажимают клавишу "B" – на нижнем индикаторе отображается надпись "A_{ст1} = 0.000 C_{ст1} = 0.000".

Примечание. Если в память МПС предварительно были введены значения указанных параметров, то при нажатии клавиши "B" их значения и отображаются на индикаторе.

При помощи нажатий клавиши "B", перемещающей курсор вправо, либо "A", перемещающей курсор влево, и нажатия соответствующей цифровой клавиши вводят в память МПС значение концентрации первого стандартного раствора. При этом на индикаторе отображается вводимое значение концентрации "C_{ст1} = X.XXX".

Нажимают клавишу "#", на индикаторе отображается надпись "ГРАДУИРОВКА". По окончании градуировки на индикаторе отображается надпись "ИЗМЕРЕНИЕ – 1 СТ.Р. A_{ст} = 0.000".

Ручку перемещения кювет устанавливают в крайнее правое положение – в световой пучок вводится кювета с первым стандартным раствором. На индикаторе отображается измеренное значение оптической плотности первого стандартного раствора "A_{ст} = X.XXX".

Нажимают клавишу "D". На индикаторе отображается значение оптической плотности и введенное значение концентрации первого стандартного раствора "A_{ст1} = X.XXX C_{ст1} = X.XXX". Градуировка по первому стандартному раствору завершена.

Кювету с первым стандартным раствором заменяют на кювету со вторым стандартным раствором. Ручку перемещения кювет устанавливают в крайнее левое положение – в световой пучок вводится кювета с "холостой пробой".

Нажимают клавишу "D". На нижнем индикаторе отображается "A_{ст2} = 0.000 C_{ст2} = 0.000".

Аналогично проводят градуировку по второму, третьему, четвертому, пятому и шестому стандартным растворам.

Кювету с последним стандартным раствором заменяют на кювету с исследуемым раствором. Ручку перемещения кювет переводят в крайнее левое положение – в световой пучок вводится кювета с "холостой пробой".

Нажимают клавишу "#", на индикаторе отображается надпись "ГРАДУИРОВКА". После завершения градуировки на индикаторе отображается "ИЗМЕРЕНИЕ $C_{с6} = 0,000 \pm 0.002$ ". Если значение "0.000" отобразилось с большим отклонением, повторно нажимают клавишу "#".

Ручку перемещения кювет переводят в крайнее правое положение – в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. На индикаторе отображается значение концентрации исследуемого раствора "ИЗМЕРЕНИЕ $C_{с6} = X.XXX$ ".

Операцию повторяют три раза. Концентрацию исследуемого раствора определяют как среднее арифметическое из полученных отсчетов.

Далее, заменяя кюветы с исследуемыми растворами, аналогично определяют их концентрации.

Примечания.

1. Если концентрация исследуемого раствора не удовлетворяет условию $C_{ст.min} > C_{исс} > C_{ст.max}$, то на индикаторе отобразится "ВНЕ ДИАПАЗОНА ", что говорит о неправильном выборе стандартных растворов.

2. Введенные значения концентраций стандартных растворов и соответствующие им измеренные оптические плотности сохраняются в памяти МПС после выключения фотометра.

Вывод на индикатор введенных ранее значений концентраций $C_{ст1} - C_{ст6}$ и соответствующих им измеренных оптических плотностей $A_{ст1} - A_{ст6}$ производится с помощью нажатия клавиши "В" и последовательного нажатия клавиши "D".

3. Градуировку по шести стандартным растворам можно проводить в любой последовательности, а не только от меньшей концентрации к большей.

Работа № 10

Фотометрическое определение содержания кремния в растворе

Цель работы: Освоить методику фотометрического определения содержания кремния; определить содержание кремния в анализируемом растворе.

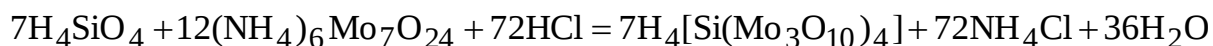
Кремний встречается в водах в виде оксида ($mSiO_2 \cdot nH_2O$) в разной степени гидратированности, а также в ионизированной форме в виде ортосиликат-ионов SiO_4^{2-} . Количество ионизированной и неионизированной форм определяется величиной рН.

Большое значение имеет определение растворенной ортокремниевой кислоты и всех растворенных силикатов. Для определения их в водах при-

меняется фотометрический метод с молибдатом аммония. Результаты определения выражают в мг SiO_2 на 1 л воды.

Фотометрический метод определения кремнекислот основан на определении кремнемолибденового комплекса (КМК), образующегося в кислых растворах при $\lambda = 410$ нм.

При действии молибденово-кислого аммония на раствор, содержащий реакционно-способную кремнекислоту, образуется кремнемолибденовый комплекс (КМК), водные растворы которого окрашены в желтый цвет. КМК – комплексная гетерополикислота*.



*Реакционно-способная кремнекислота – определяемая часть кремния (в отличие от общего растворенного Si) в виде мономолекулярной орто-кремневой кислоты H_4SiO_4 .

Реактивы и оборудование:

1. Молибдат аммония, 10%-й раствор.
2. Соляная кислота (ч.д.а.) 1:1.
3. Щавелевая кислота, 10%-й раствор.
4. Силикат натрия, стандартный раствор: а) основной раствор: концентрация SiO_2 1 мг/мл: сплавляют 3,0 г Na_2CO_3 с 0,2 г SiO_2 ч.д.а. в платиновом тигле. Горячий сплав растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 500 мл. Содержание SiO_2 в растворе определяют весовым методом; б) рабочий раствор: $[\text{SiO}_2] = 0,05$ мг/мл: 10 мл основного раствора разбавляют дистиллированной водой до 200 мл.
5. Фотоколориметр любой марки.
6. Кюветы с толщиной слоя 2 см (20 мм).
7. Мерные колбы на 100 мл, пипетки градуированные.

Ход работы. В мерные колбы емкостью 100 мл пипеткой вносят следующие объемы рабочего стандартного раствора: 0, 1, 2, 5, 10, 15, 20 мл, что соответствует концентрациям: 0; 0,0005; 0,0010; 0,0025; 0,0050; 0,0075; 0,0100 мг/мл.

Отобранные пробы стандартного раствора разбавляют небольшим количеством дистиллированной воды и перемешивают.

В каждую колбу приливают при перемешивании по 2 мл молибдата аммония, 1 мл соляной кислоты. Через 5 минут прибавляют по 1,5 мл щавелевой кислоты, разбавляют водой до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность приготовленных растворов относительно раствора из первой колбы (раствор сравнения).

По полученным данным, используя метод наименьших квадратов, определяют градуировочную зависимость, проверяя значимость коэффициента a , и строят график зависимости оптической плотности от концентрации SiO_2 .

Получают у лаборанта контрольный раствор в мерной колбе на 100 мл, добавляют те же количества реагентов, что и при приготовлении эталонных растворов и доводят до метки водой. Тщательно перемешивают и определяют оптическую плотность. Определение концентрации кремния производят по ранее определенной градуировочной зависимости.

Расчет: Содержание растворенных ортосиликатов (C_{SiO_2}) в анализируемом растворе в мг/л вычисляют по формуле (54):

$$C_{\text{SiO}_2} = \frac{C_x \cdot 100 \cdot 1000}{V}, \quad (54)$$

где C_x – концентрация SiO_2 , найденная по градуировочной зависимости, мг/мл; 100 – объем, до которого разбавлена проба, мл; V – объем анализируемой пробы, мл; 1000 – коэффициент пересчета содержания SiO_2 в 1 л.

Измерение оптической плотности, определение концентрации SiO_2 по градуировочной зависимости и расчет содержания растворенных ортосиликатов в мг/л проводят 3 раза. Проводят статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа.

Контрольные вопросы

1. К какой группе методов анализа относится фотометрический метод?
2. На чем основан фотометрический метод анализа? Какие методы относятся к фотометрическим, и чем они отличаются друг от друга?
3. С помощью каких приборов проводится фотометрический анализ, и какая величина определяется экспериментально?
4. Каким законом описывается зависимость оптической плотности раствора от концентрации вещества? Сформулируйте этот закон и приведите его графическое выражение.
5. Спектр поглощения вещества. Чем он характеризуется?
6. Как выбирается длина волны для проведения фотометрического анализа?
7. Молярный коэффициент поглощения. Его физический смысл.
8. Назовите основные узлы приборов для проведения фотометрического анализа. Каково их назначение?
9. Как проводится определение оптической плотности на приборах КФК?
10. Способы определения концентрации в фотометрическом методе анализа.
11. Что такое раствор сравнения?
12. На чем основано определение кремния фотометрическим методом? При какой длине волны проводят определение кремния?
13. Приведите реакцию образования кремнемолибденового комплекса.
14. Что такое реакционно-способная кремнекислота?
15. Методика определения кремния фотометрическим методом.

Работа № 11

Фотометрическое определение содержания железа в растворе

Цель работы: Освоить методику фотометрического определения содержания железа; определить содержание железа в анализируемом растворе.

Железо (III) образует с сульфосалициловой кислотой ряд комплексных соединений в зависимости от кислотности раствора.

При $\text{pH} = 1,8 - 2,5$ образуется комплексное соединение фиолетового цвета, имеющее состав 1 : 1. Моносульфосалицилат железа имеет максимальный коэффициент поглощения $1,8 \cdot 10^3$ при $\lambda = 510$ нм.

При увеличении pH до 4 – 8 образуется комплексное соединение, имеющее состав 1 : 2.

При $\text{pH} = 9,0 - 11,5$ образуется комплекс состава 1 : 3, растворы которого окрашены в желтый цвет. Трисульфосалицилат железа имеет максимальный коэффициент поглощения $5,8 \cdot 10^3$ при $\lambda = 416$ нм.

При $\text{pH} > 12$ происходит разложение комплексного соединения с выделением в осадок гидроксида железа.

Железо (II) не дает с сульфосалициловой кислотой интенсивной окраски, но вследствие легкой окисляемости Fe (II) в Fe (III) в щелочной среде можно определять сумму Fe (II) и Fe (III).

Комплексные соединения железа с сульфосалициловой кислотой более устойчивы, чем роданидные комплексы железа, что позволяет применять данную методику для определения железа в присутствии фосфатов, ацетатов и боратов. В присутствии магния, алюминия, марганца и некоторых других элементов более применим способ определения железа в кислой среде.

Реактивы и оборудование:

1. Стандартный раствор соли железа, содержащий 0,1 мг железа в 1 мл (готовят растворением 0,864 г не выветренных железо-аммонийных квасцов в мерной колбе на 1 л с добавлением 5 мл концентрированной серной кислоты).
2. Сульфосалициловая кислота, 10 %-ный раствор.
3. Серная кислота, 2 н раствор.
4. Аммиак, 10 %-ный раствор.
5. Азотная кислота, 1:1.
6. Фотоколориметр любой марки.
7. Кюветы с толщиной слоя 5 см (50 мм).
8. Мерные колбы на 50 мл, пипетки градуированные.

Ход работы.

Методика определения железа в виде моносulfосалицилата

В шесть мерных колб ёмкостью 50 мл вводят 10 мл воды, стандартный раствор соли железа от 0,05 мг до 0,3 мг, увеличивая содержание железа в каждом растворе на 0,05 мг. Добавляют во все растворы 1 мл HNO_3 (1:1), 1 мл 2 н раствора H_2SO_4 , 5 мл 10 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты и объём доводят водой до метки колбы. Измеряют оптическую плотность стандартных растворов по отношению к раствору сравнения при $\lambda = 510$ нм. Раствор сравнения готовят аналогично стандартным в колбе вместимостью 50 мл без раствора железа.

По полученным данным, используя метод наименьших квадратов, определяют градуировочную зависимость, проверяя значимость коэффициента a , и строят график зависимости оптической плотности от массы железа в растворе.

Получают у лаборанта контрольный раствор в мерной колбе на 50 мл, добавляют те же количества реагентов, что и при приготовлении эталонных растворов и доводят до метки водой. Тщательно перемешивают и определяют оптическую плотность.

Расчет: Содержание железа (C_{Fe}) в анализируемом растворе в мг/л вычисляют по формуле (55):

$$C_{\text{Fe}} = \frac{m_x \cdot 1000}{V}, \quad (55)$$

где m_x – масса железа, найденная по градуировочной зависимости, мг; V – объём анализируемой пробы, мл; 1000 – коэффициент пересчета содержания железа в 1 л.

Измерение оптической плотности, определение массы железа по градуировочной зависимости и расчет его содержания в мг/л проводят 3 раза. Проводят статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа.

Методика определения железа в виде трисульфосалицилата

В шесть мерных колб ёмкостью 50 мл вводят по 10 мл воды, стандартный раствор соли железа от 0,05 мг до 0,3 мг, увеличивая содержание железа в каждом растворе на 0,05 мг, добавляют по 5 мл 10 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты и аммиака и объём доводят до метки водой. Измеряют оптическую плотность стандартных растворов по отношению к раствору сравнения при $\lambda = 416$ нм. Раствор сравнения готовят аналогично стандартным в колбе вместимостью 50 мл без раствора железа.

По полученным данным, используя метод наименьших квадратов, определяют градуировочную зависимость, проверяя значимость коэффициента a , и строят график зависимости оптической плотности от массы железа.

Расчет: Содержание железа (C_{Fe}) в анализируемом растворе в мг/л вычисляют по формуле (56):

$$C_{\text{Fe}} = \frac{m_x \cdot 1000}{V}, \quad (56)$$

где m_x – масса железа, найденная по градуировочной зависимости, мг; V – объем анализируемой пробы, мл; 1000 – коэффициент пересчета содержания железа в 1 л.

Измерение оптической плотности, определение массы железа по градуировочной зависимости и расчет его содержания в мг/л проводят 3 раза. Проводят статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа.

Контрольные вопросы

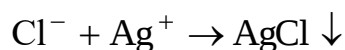
1. К какой группе методов анализа относится фотометрический метод?
2. На чем основан фотометрический метод анализа? Какие методы относятся к фотометрическим, и чем они отличаются друг от друга?
3. С помощью каких приборов проводится фотометрический анализ, и какая величина определяется экспериментально?
4. Каким законом описывается зависимость оптической плотности раствора от концентрации вещества? Сформулируйте этот закон и приведите его графическое выражение.
5. Спектр поглощения вещества. Чем он характеризуется?
6. Как выбирается длина волны для проведения фотометрического анализа?
7. Молярный коэффициент поглощения. Его физический смысл.
8. Назовите основные узлы приборов для проведения фотометрического анализа. Каково их назначение?
9. Как проводится определение оптической плотности на приборах КФК?
10. Способы определения концентрации в фотометрическом методе анализа.
11. Что такое раствор сравнения?
12. На чем основано определение железа фотометрическим методом? При какой длине волны проводят определение железа?
13. При каких условиях железо определяется в виде моносulfосалицилата и трисульфосалицилата?
14. Методика определения железа фотометрическим методом.

Работа № 12

Турбидиметрическое определение содержания хлоридов в растворе

Цель работы: Освоить методику турбидиметрического определения содержания хлоридов; определить содержание хлоридов в анализируемом растворе.

В работе используют реакцию образования тонкодисперсной системы малорастворимого в азотнокислых растворах хлорида серебра ($ПР = 1,78 \cdot 10^{-10}$).



Для обеспечения избирательности реакцию проводят при $\text{pH} < 1$. Комплексообразователи препятствуют образованию осадка и потому мешают определению.

Реактивы и оборудование:

1. Раствор хлорида калия, содержащий 0,1 мг/мл Cl^- (0,2099 г прокаленного хч KCl растворяют в 1000 мл раствора).
2. Рабочий раствор хлорида калия, содержащий 0,01 мг/мл Cl^- , готовят разбавлением раствора KCl в 10 раз.
3. Азотная кислота, 25 %-й раствор.
4. Раствор нитрата серебра, 0,1 М.
5. Фотоколориметр любой марки.
6. Кюветы с толщиной слоя 5 см (50 мм).
7. Мерные колбы на 100 мл, пипетки градуированные.

Ход работы. В мерные колбы емкостью 100 мл пипеткой вносят 2; 5; 10; 15; 20 мл рабочего раствора хлорида калия, что соответствует 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,20 мг хлорид-иона. В каждую колбу приливают по 2 мл раствора азотной кислоты и дистиллированную воду до объема 80 мл. Затем приливают по 1 мл раствора нитрата серебра и перемешивают круговым вращением колбы. Доводят объем раствора дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и оставляют в темном месте на 20 мин. Измеряют оптическую плотность стандартных растворов по отношению к раствору сравнения (в порядке возрастания концентрации) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см при $\lambda = 440$ нм. Раствор сравнения готовят аналогично стандартным в колбе вместимостью 100 мл без хлорида калия.

По полученным данным, используя метод наименьших квадратов, определяют градуировочную зависимость, проверяя значимость коэффициента a , и строят график зависимости оптической плотности от концентрации.

Получают у лаборанта контрольный раствор в мерной колбе на 100 мл, добавляют те же количества реагентов, что и при приготовлении эталонных растворов и доводят до метки водой. Тщательно перемешивают и определяют оптическую плотность.

Расчет: Содержание хлоридов (C_{Cl^-}) в анализируемом растворе в мг/л вычисляют по формуле (57):

$$C_{Cl^-} = \frac{m_x \cdot 1000}{V}, \quad (57)$$

где m_x – масса Cl^- , найденная по градуировочной зависимости, мг; V – объем анализируемой пробы, мл; 1000 – коэффициент пересчета содержания хлоридов в 1 л.

Измерение оптической плотности, определение массы хлоридов по градуировочной зависимости и расчет их содержания в мг/л проводят 3 раза. Проводят статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа.

Контрольные вопросы

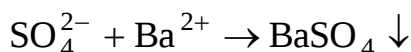
1. К какой группе методов анализа относится фотометрический метод?
2. На чем основан фотометрический метод анализа? Какие методы относятся к фотометрическим, и чем они отличаются друг от друга?
3. С помощью каких приборов проводится фотометрический анализ, и какая величина определяется экспериментально?
4. Каким законом описывается зависимость оптической плотности раствора от концентрации вещества? Сформулируйте этот закон и приведите его графическое выражение.
5. Спектр поглощения вещества. Чем он характеризуется?
6. Как выбирается длина волны для проведения фотометрического анализа?
7. Молярный коэффициент поглощения. Его физический смысл.
8. Назовите основные узлы приборов для проведения фотометрического анализа. Каково их назначение?
9. Как проводится определение оптической плотности на приборах КФК?
10. Способы определения концентрации в фотометрическом методе анализа.
11. Что такое раствор сравнения?
12. В чем сущность турбидиметрического метода анализа?
13. На чем основан метод турбидиметрический определения хлоридов? При какой длине волны проводится измерение хлоридов?
14. Какие условия должны быть выполнены для получения стабильной суспензии при определении хлоридов?
15. Методика определения хлоридов турбидиметрическим методом.

Работа № 13

Турбидиметрическое определение содержания сульфатов в растворе

Цель работы: Освоить методику турбидиметрического определения содержания сульфатов; определить содержание сульфатов в анализируемом растворе.

В работе используют реакцию образования дисперсной системы малорастворимого в кислых растворах сульфата бария ($IP = 1,1 \cdot 10^{-10}$)



Для обеспечения избирательности определения сульфатов относительно карбонатов, фосфатов, хроматов реакцию проводят в кислой среде.

Реактивы и оборудование:

1. Хлорид бария $BaCl_2 \cdot H_2O$ 10 %-ный раствор.
2. Раствор электролита: 240 г хч $NaCl$ + 20,5 мл хч HCl плотностью 1,17 г/мл в 1000 мл раствора.
3. Раствор сульфата натрия с концентрацией SO_4^{2-} -ионов 0,2 мг/мл (0,2958 г прокаленного хч Na_2SO_4 растворяют в 1000 мл раствора).
4. Рабочий раствор сульфата натрия, содержащий 0,010 мг SO_4^{2-} -ионов в 1 мл, готовят разбавлением полученного раствора в 20 раз.
5. Фотоколориметр любой марки.
6. Кюветы с толщиной слоя 5 см (50 мм).
7. Мерные колбы на 100 мл, пипетки градуированные.

Ход работы. В мерные колбы емкостью 100 мл пипеткой вносят 2; 4; 8; 12; 20 мл рабочего раствора сульфата натрия, что соответствует 0,02; 0,04; 0,08; 0,12; 0,20 мг SO_4^{2-} . В каждую колбу приливают по 20 мл раствора электролита и соответственно 38, 36, 32, 28, 20 мл дистиллированной воды, перемешивают круговым вращением колбы. Затем приливают 15 мл раствора хлорида бария, перемешивают, доводят объем раствора до метки и снова тщательно перемешивают. Через 5 мин измеряют оптическую плотность стандартных растворов по отношению к раствору сравнения в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см при $\lambda = 440$ нм. Раствор сравнения готовят аналогично стандартным в колбе вместимостью 100 мл без сульфата натрия.

По полученным данным, используя метод наименьших квадратов, определяют градуировочную зависимость, проверяя значимость коэффи-

циента a , и строят график зависимости оптической плотности от концентрации.

Получают у лаборанта контрольный раствор в мерной колбе на 100 мл, добавляют те же количества реагентов, что и при приготовлении стандартных растворов и доводят до метки водой. Тщательно перемешивают и определяют оптическую плотность.

Расчет: Содержание сульфатов ($C_{\text{SO}_4^{2-}}$) в мг/л вычисляют по формуле (58):

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{m_x \cdot 1000}{V}, \quad (58)$$

где m_x – масса SO_4^{2-} , найденная по градуировочной зависимости, мг; V – объем анализируемой пробы, мл; 1000 – коэффициент пересчета содержания сульфатов в 1 л.

Измерение оптической плотности, определение массы сульфатов по градуировочной зависимости и расчет их содержания в мг/л проводят 3 раза. Проводят статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа.

Контрольные вопросы

1. К какой группе методов анализа относится фотометрический метод?
2. На чем основан фотометрический метод анализа? Какие методы относятся к фотометрическим, и чем они отличаются друг от друга?
3. С помощью каких приборов проводится фотометрический анализ, и какая величина определяется экспериментально?
4. Каким законом описывается зависимость оптической плотности раствора от концентрации вещества? Сформулируйте этот закон и приведите его графическое выражение.
5. Спектр поглощения вещества. Чем он характеризуется?
6. Как выбирается длина волны для проведения фотометрического анализа?
7. Молярный коэффициент поглощения. Его физический смысл.
8. Назовите основные узлы приборов для проведения фотометрического анализа. Каково их назначение?
9. Как проводится определение оптической плотности на приборах КФК?
10. Способы определения концентрации в фотометрическом методе анализа.
11. Что такое раствор сравнения?
12. В чем сущность турбидиметрического метода анализа?
13. На чем основан метод турбидиметрический определения сульфатов? При какой длине волны проводится измерение?
14. Почему определение сульфатов проводят в кислой среде?
15. Методика определения сульфатов турбидиметрическим методом.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Построение градуировочного графика с использованием метода наименьших квадратов

В физико-химических методах анализа для определения концентрации часто используют *градуировочный график*. Существенные затруднения при построении градуировочного графика возникают, когда графическая обработка данных становится ненадежной из-за значительного разброса результатов. Построение графика «на глаз» может в таких случаях привести к увеличению погрешности анализа. Для получения корректных результатов следует использовать *метод наименьших квадратов (МНК)*, сущность которого заключается в следующем.

В общем виде зависимость аналитического сигнала Y от концентрации (*уравнение связи*) имеет вид:

$$Y = a + bC, \quad (1)$$

где a и b – постоянные.

Вместо C в уравнении связи может фигурировать $\lg C$.

В уравнении связи многих методов (адсорбционная спектроскопия, полярография и т.д.) постоянная a настолько мала, что может быть приравнена нулю, тогда уравнение (1) упрощается:

$$Y = b'C, \quad (2)$$

Коэффициенты a и b находят по экспериментальным значениям Y у стандартных образцов (растворов).

Расчет коэффициентов a и b проводят по формулам (3) и (4):

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n C_i^2 \sum_{i=1}^n Y_{i \text{ эксп}} - \sum_{i=1}^n C_i \sum_{i=1}^n C_i Y_{i \text{ эксп}}}{n \sum_{i=1}^n C_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n C_i \right)^2} \quad (3)$$

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n C_i Y_{i \text{ эксп}} - \sum_{i=1}^n C_i \sum_{i=1}^n Y_{i \text{ эксп}}}{n \sum_{i=1}^n C_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n C_i \right)^2} \quad (4)$$

где C_i – концентрация i -того стандартного раствора; $Y_{i \text{ эксп}}$ – измеренное значение аналитического сигнала для i -го стандартного раствора

Итак, при построении градуировочного графика с использованием метода наименьших квадратов придерживаются следующей методики.

1. Экспериментальные и расчетные данные представляют в виде таблицы 1:

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные данные для оценки оптимальных параметров по методу наименьших квадратов

Номер анализа	C_i	C_i^2	$Y_{i \text{ эксп}}$	$C_i Y_{i \text{ эксп}}$
1				
2				
....				
n				
	$\sum_{i=1}^n C_i =$	$\sum_{i=1}^n C_i^2 =$	$\sum_{i=1}^n Y_{i \text{ эксп}} =$	$\sum_{i=1}^n C_i Y_{i \text{ эксп}} =$

2. Рассчитав все величины, определяют коэффициенты a и b в зависимости $Y = a + bC$, рассчитывают значения $Y_{i \text{ расч}}$. Результаты расчета заносят в таблицу 2:

Таблица 2. Расчетные данные для построения градуировочного графика

Номер анализа	C_i	$Y_{i \text{ расч}}$
1		
2		
....		
n		

3. По данным таблицы строят градуировочный график, содержание вещества определяют либо по графику, либо по градуировочной зависимости.

В ряде случаев значение коэффициента a настолько мало, что им можно пренебречь. При зависимости $Y = b'C$ вычисления значительно упрощаются.

В этом случае вычисляют только коэффициент b' по формуле

$$b' = \frac{\sum_{i=1}^n C_i Y_{i \text{ эксп}}}{\sum_{i=1}^n C_i^2} \quad (5)$$

В ситуации, когда значение a уравнения $Y = a + bC$ мало отличается от нуля и возникает предположение, что уравнение может иметь вид $Y = b'C$, осуществляют проверку константы a по следующей схеме.

1. Составляют таблицу необходимых для вычислений данных.

Таблица 3. Данные для проверки значимости коэффициента a

Номер анализа	C_i	C_i^2	$Y_{i \text{ эксп}}$	$Y_{i \text{ эксп}}^2$	$C_i Y_{i \text{ эксп}}$
1					
2					
....					
n					
	$\sum_{i=1}^n C_i =$	$\sum_{i=1}^n C_i^2 =$	$\sum_{i=1}^n Y_{i \text{ эксп}} =$	$\sum_{i=1}^n Y_{i \text{ эксп}}^2 =$	$\sum_{i=1}^n C_i Y_{i \text{ эксп}} =$

2. Рассчитывают коэффициенты a и b для зависимости $Y = a + bC$ по формулам (3) и (4), и коэффициент b' для зависимости $Y = b'C$ по формуле (5).

3. Вычисляют сумму квадратов SQ и SQ' соответственно со степенями свободы $f = n - 2$ и $f = n - 1$ по формулам (6) и (7):

$$SQ = \sum_{i=1}^n Y_{i \text{ эксп}}^2 - a \sum_{i=1}^n Y_{i \text{ эксп}} - b \sum_{i=1}^n C_i Y_{i \text{ эксп}} \quad (6)$$

$$SQ' = \sum_{i=1}^n Y_{i \text{ эксп}}^2 - b' \sum_{i=1}^n C_i Y_{i \text{ эксп}} \quad (7)$$

При этом всегда $SQ' > SQ$.

4. Затем находят соотношение:

$$F = \frac{(SQ' - SQ)}{s_{YC}^2} \quad (8)$$

где s_{YC}^2 – дисперсия, характеризующая рассеяние результатов относительно прямой, вычисляется по формуле (9):

$$s_{YC}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n Y_{i \text{ эксп}}^2 - a \sum_{i=1}^n Y_{i \text{ эксп}} - b \sum_{i=1}^n C_i Y_{i \text{ эксп}}}{(n - 2)} \quad (9)$$

5. Сравнивают значения F и $F(\bar{P}, f_1 = n - 1, f_2 = n - 2)$ (таблица 4).

Если $F < F(\bar{P}, f_1, f_2)$, то имеются основания для перехода к уравнению $Y = b'C$.

Таблица 4. Значения F-распределения в зависимости от числа степеней свободы f_1 и f_2 для $\bar{P} = 0,95$

f_2	f_1								
	1	2	3	4	6	8	10	12	20
1	161	200	216	225	234	239	242	244	248
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,33	19,37	19,39	19,41	19,44
3	10,13	9,55	9,28	9,12	8,94	8,84	8,78	8,74	8,66
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,16	6,04	5,96	5,91	5,80
5	6,61	5,79	5,41	5,19	4,95	4,82	4,74	4,68	4,56
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,28	4,15	4,06	4,00	3,87
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,87	3,73	3,63	3,57	3,44
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,58	3,44	3,34	3,28	3,15
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,37	3,23	3,13	3,07	2,93
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,22	3,07	2,97	2,91	2,77
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,09	2,95	2,86	2,79	2,65
12	4,75	3,88	3,49	3,26	3,00	2,85	2,76	2,69	2,54
13	4,67	3,80	3,41	3,18	2,92	2,77	2,67	2,60	2,46
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,85	2,70	2,60	2,53	2,39
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,79	2,64	2,55	2,48	2,33
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,74	2,59	2,49	2,42	2,28
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,70	2,55	2,45	2,38	2,23
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,66	2,51	2,41	2,34	2,19
19	4,40	3,52	3,13	2,90	2,63	2,48	2,38	2,31	2,15
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,60	2,45	2,35	2,28	2,12

2. Статистическая обработка результатов анализа

Обработку результатов проводят по следующему алгоритму.

1. Определяют среднее арифметическое значение $\bar{C}$ из n определений:

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n} \quad (10)$$

2. Находят дисперсию S^2 и стандартное отклонение S , характеризующие рассеяние отдельных измеренных значений или результатов относительно среднего $\bar{X}$.

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1} \quad S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \quad (11)$$

3. Находят стандартное отклонение среднего результата:

$$S_{\bar{C}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (12)$$

4. Вычисляют доверительный интервал, внутри которого с заданной доверительной вероятностью P лежит истинное значение определяемой величины:

$$\varepsilon_P = t_{P,f} \cdot S_{\bar{C}}, \quad (13)$$

где $t_{P,f}$ – коэффициент Стьюдента при заданной доверительной вероятности и числе степеней свободы $f = n - 1$ (таблица 5).

Таблица 5. Коэффициенты нормированных отклонений (коэффициенты Стьюдента) при доверительной вероятности $P = 0,95$

Число степеней свободы f	$t_{P,f}$	Число степеней свободы f	$t_{P,f}$
1	12,706	6	2,447
2	4,303	7	2,365
3	3,182	8	2,306
4	2,776	9	2,262
5	2,571	10	2,228

5. Рассчитывают относительную ошибку анализа Δ :

$$\Delta = \frac{\varepsilon_P \cdot 100}{\bar{X}}, \% \quad (14)$$

Результаты расчетов заносят в таблицу 4.

Таблица 6. Данные расчетов при статистической обработке результатов анализа

Опыт	C_i	$\bar{C}$	$C_i - \bar{C}$	$(C_i - \bar{C})^2$	S	$S_{\bar{X}}$	ε_P	Δ
1								
2								
...								
n								
	$\sum_{i=1}^n C_i =$			$\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{X})^2 =$				

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: Пособие для вузов / Васильев В.П., Морозова Р.П. Кочергина Л.А.; под ред. Васильева В.П. – М.: Дрофа, 2004. – 415 с.
2. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – 5-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа: учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. – М.: Дрофа, 2005. – 366 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2: Физико-химические методы анализа: учеб. для студ. ВУЗов, обучающихся по химико-технол. спец. – М.: Дрофа, 2005. – 383 с.
5. Водоподготовка: Методические указания к выполнению лабораторных работ. – СПб: СЗТУ, 2003. – 28 с.
6. Водоподготовка: Справочник / Под ред. д.т.н., действительного члена Академии промышленной экологии С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
7. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учебник для вузов/ Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. – М.: Высш. шк., 2004. – 361 с.
8. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн 2. Методы химического анализа: Учебник для вузо в/ Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. – М.: Высш. шк., 2004. – 503 с.
9. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа: Учеб. пособие для вузов. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ВОДЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	4
Теоретические основы метода	4
Работа 1. Определение кислотности воды	13
Работа 2. Определение щелочности воды	14
Работа 3. Определение жесткости воды и содержания ионов кальция и магния в воде	17
Работа 4. Определение перманганатной окисляемости воды	21
Работа 5. Определение содержания растворенного в воде кислорода	23
Работа 6. Определение хлоридов в природной воде методом Мора	26
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ВОДЫ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	29
Теоретические основы метода	29
Приборы и техника измерений	37
Работа 7. Определение рН и щелочности природной воды	55
Работа 8. Определение концентрации ионов аммония с помощью ион-селективного электрода	58
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ВОДЫ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	61
Теоретические основы метода	61
Приборы и техника измерений	71
Работа 9. Кондуктометрическое определение содержания хлорида калия в растворе	75
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ВОДЫ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	77
Теоретические основы метода	77
Приборы и техника измерений	81
Работа 10. Фотометрическое определение содержания кремния в растворе	92
Работа 11. Фотометрическое определение железа в растворе	95
Работа 12. Турбидиметрическое определение хлоридов в растворе	98
Работа 13. Турбидиметрическое определение сульфатов в растворе	100
ПРИЛОЖЕНИЯ	102
1. Построение градуировочного графика с использованием метода наименьших квадратов	102
2. Статистическая обработка результатов анализа	105
ЛИТЕРАТУРА	107