

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Е.А. Магдыч, Т.Н. Замыслова, О.В. Ведищева

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ АНАЛИЗА.
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ**

Учебно-методическое пособие

Севастополь
СевГУ
2018

УДК 543.5 (076.5)
ББК 24.46
М123

Р е ц е н з е н т:

Ю.А. Омельчук - кандидат химических наук, доцент,
директор Института ядерной энергии и промышленности
ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»

Магдыч Е.А.

М123 Физико-химические методы анализа. Лабораторный практикум по дисциплине: учеб.-метод. пособие / Е.А. Магдыч, Т.Н. Замыслова, О.В. Ведищева. – Севастополь: СевГУ, 2018. – 91 с.

В лабораторном практикуме изложены теоретические основы физико-химических методов анализа, описаны аппаратура и техника проведения анализа спектральными, электрохимическими, хроматографическими методами. Даны принципиальные схемы основных установок и приборов, приведены лабораторные работы с ориентацией на их практическое применение.

Практикум является руководством для студентов химических факультетов университетов и химико-технологических институтов, а также для работников исследовательских и производственных аналитических лабораторий.

Предназначен для студентов вузов, обучающихся по направлению 18.03.01 Химическая технология.

УДК 543.5 (076.5)
ББК 24.46

Рассмотрено и утверждено на заседании ученого совета Института ядерной энергии и промышленности, протокол № 4 от 30 марта 2018 г.

© ФГАОУ ВО «Севастопольский
государственный университет», 2018

ВВЕДЕНИЕ

Любой технологический процесс немыслим без современных методов аналитического контроля. Повышение эффективности аналитического контроля требует автоматизации его операций. Решение этих задач возможно лишь на базе физико-химических методов анализа.

Лабораторный практикум является необходимой составной частью учебного процесса и разработан в соответствии с содержанием рабочих программ по дисциплине «Физико-химические методы анализа» для студентов, обучающихся по направлению подготовки Химическая технология.

Теоретические знания и практические навыки позволяют студентам формировать целостную картину возможностей современных методов анализа при определении качественного и количественного состава природных объектов и технологических параметров.

В пособии рассмотрены методы, которые нашли наиболее широкое применение в практике работы лабораторий, ориентированных на решение текущих химико-технологических задач: ионометрия, потенциометрическое титрование, фотометрические методы анализа, ионный обмен как метод разделения и концентрирования.

В практикуме приведены сведения о классификации, сущности, теоретических основах и основных областях применения современных физико-химических методов анализа, описана аппаратура и техника выполнения измерений, даны методические указания по выполнению и оформлению 13 лабораторных работ, а также приведены необходимые сведения для проведения математической обработки результатов анализа.

ГЛАВА 1. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Основные характеристики электромагнитного излучения

Поскольку свет имеет двойственную природу – волновую и корпускулярную, то для его описания используют два вида характеристик – волновые и квантовые. К волновым характеристикам относятся частота колебаний, длина волны и волновое число, к квантовым – квантовое число.

Волновые характеристики. ЭМИ удобно представлять в виде электрического силового поля, колеблющегося перпендикулярно направлению распространения волны (рис. 1.1).

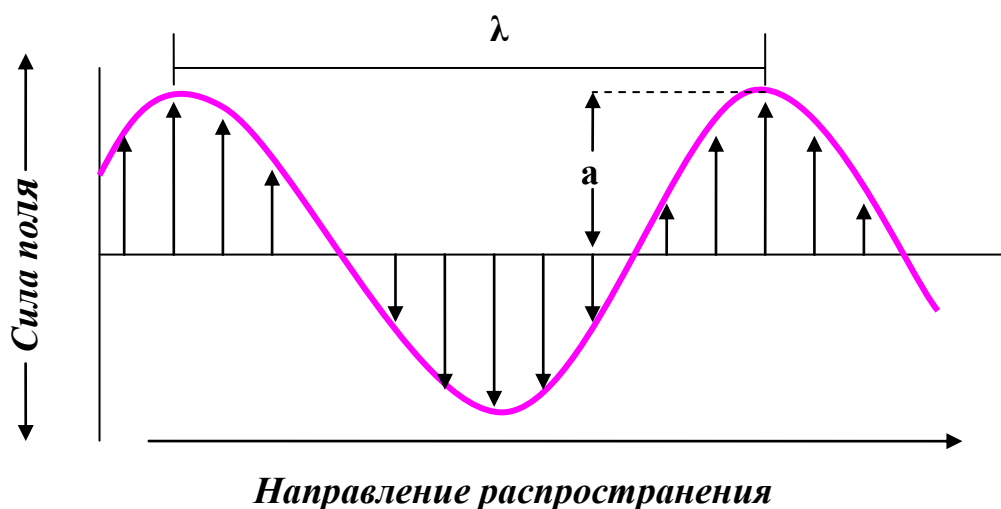


Рис. 1.1. Представление потока монохроматического света

Сила электрического поля – векторная величина, ее можно представить стрелкой, длина которой пропорциональна значению силы, а направление совпадает с ее направлением. Как видно из рисунка, график зависимости этого вектора от расстояния вдоль оси, указывающей направление распространения волны, носит синусоидальный характер.

Частота колебаний ν показывает число колебаний в 1 с, измеряется в герцах (Гц). Высокие частоты измеряются в килогерцах ($1\text{кГц} = 1 \cdot 10^3 \text{ Гц}$), мегагерцах ($1\text{мГц} = 1 \cdot 10^6 \text{ Гц}$) и т.д. Так, например, красный свет характеризуется частотой $4 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$, зеленый $6 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$.

Длина волны λ показывает наименьшее расстояние между точками, колеблющимися в одинаковых фазах. Это линейная единица, измеряется в СИ в метрах (м) и его долях – сантиметрах (см), миллиметрах (мм), нанометрах ($1\text{нм} = 10^{-9} \text{ м}$) и т.д. Например, зеленый свет представляет собой электромагнитные колебания с длиной волны $\lambda = 500 \dots 550 \text{ нм}$. В зависимости от длины волны в электромагнитном спектре обычно выделяют несколько участков (табл. 1.1).

Т а б л и ц а 1.1

Распределение спектра электромагнитного излучения по длинам волн

Интервал длин волн		Участок спектра	Типы переходов, вызванных поглощением	
в нм	в м			
$10^{-4} - 10^{-2}$	$10^{-13} - 10^{-10}$	γ-излучение	Переходы внутренних электронов	
$10^{-2} - 10$	$10^{-11} - 10^{-8}$	Рентгеновское излучение		
$\frac{10}{400}$ $10 - 185$ $185 - 230$ $230 - 400$	$\frac{10^{-8}}{4 \cdot 10^{-7}}$ $10^{-8} - 1,85 \cdot 10^{-7}$ $1,85 \cdot 10^{-7} - 2,3 \cdot 10^{-7}$ $2,3 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-7}$	Ультрафиолетовое излучение вакуумный УФ дальний УФ ближний УФ	Переходы внешних электронов	
$\frac{400}{760}$ $400 - 450$ $450 - 480$ $480 - 490$ $490 - 500$ $500 - 560$ $560 - 575$ $575 - 590$ $590 - 625$ $625 - 760$	$\frac{4 \cdot 10^{-7}}{7,6 \cdot 10^{-7}}$ $4 \cdot 10^{-7} - 4,5 \cdot 10^{-7}$ $4,5 \cdot 10^{-7} - 4,8 \cdot 10^{-7}$ $4,8 \cdot 10^{-7} - 4,9 \cdot 10^{-7}$ $4,9 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-7}$ $5 \cdot 10^{-7} - 5,6 \cdot 10^{-7}$ $5,6 \cdot 10^{-7} - 5,75 \cdot 10^{-7}$ $5,75 \cdot 10^{-7} - 5,9 \cdot 10^{-7}$ $5,9 \cdot 10^{-7} - 6,25 \cdot 10^{-7}$ $6,25 \cdot 10^{-7} - 7,6 \cdot 10^{-7}$	Видимый свет фиолетовый синий зелено-синий сине-зеленый зеленый зелено-желтый желтый оранжевый красный		
$\frac{760}{10^6}$ $760 - 25 \cdot 10^3$ $25 \cdot 10^3 - 10^6$	$\frac{7,6 \cdot 10^{-7}}{10^{-3}}$ $7,6 \cdot 10^{-7} - 2,5 \cdot 10^{-6}$ $2,5 \cdot 10^{-6} - 10^{-3}$	Инфракрасное излучение ближний ИК дальний ИК	Молекулярное колебание Молекулярное вращение	
$10^6 - 10^9$	$10^{-3} - 1$	Микроволны		
$> 10^9$	$> 1 \text{ м}$	Радиоволны	Изменение спинового состояния под действием магнитного поля	Электронны (ЭПР) Ядра (ЯМР)

Длина волны и частота колебаний связаны между собой соотношением:

$$\nu = c / \lambda,$$

где c – скорость света ($3 \cdot 10^{10}$ см/с).

Величину, обратную длине волны, называют волновым числом ν' и выражают обычно в обратных сантиметрах [см^{-1}]:

$$\nu' = 1 / \lambda$$

Квантовые характеристики. При описании квантовых характеристик ЭМИ рассматривают как поток частиц энергии, называемых фотонами или квантами.

Энергия электромагнитного излучения определяется соотношением:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot (c/\lambda) = h \cdot c \cdot \nu' \text{ [Дж]},$$

где h – постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-34}$ [Дж·с].

Так как ν – в Гц (с^{-1}), то

$$E = \text{Дж} \cdot \text{с} \cdot \text{с}^{-1} = \text{Дж}.$$

Чтобы выразить энергию ЭМИ в Дж/моль, необходимо учитывать число Авогадро N_A , т.е.:

$$E_{\text{Дж/моль}} = h \cdot \nu \cdot N_A = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot \nu = 4 \cdot 10^{-10} \cdot \nu$$

В табл. 1.2 приведена классификация спектральных методов анализа.

Т а б л и ц а 1.2

Классификация спектральных методов анализа

Методы спектрального анализа	Измеряемое свойство	Спектральный диапазон	Применение
I. Абсорбционная спектроскопия	Измерение поглощения веществом светового излучения (абсорбция)		
1. МАА – молекулярно – абсорбционный анализ	Измерение интенсивности поглощения светового излучения молекулами и сложными ионами веществ.	В, УФ	
1.1. Фотоколориметрия	Измерение интенсивности поглощения полихроматического (немонохроматического) света фотоэлектрическим методом.	В, УФ	Аналитический контроль загрязнений среды в области экологии. Спектрофотометрия и фотометрия применяются для определения концентрации многих элементов ПС (50), главным образом металлов, а также для определения коэффициентов диффузии.
1.2. Спектрофотометрия	Измерение интенсивности поглощения монохроматического света (определенной длины волн) фотоэлектрическим методом.	УФ, В, ИК	
2. ААА – атомно-абсорбционный анализ	Измерение интенсивности поглощения монохроматического света невозбужденными атомами веществ.	В, УФ	Для определения небольших количеств содержания элементов. Методики атомно-абсорбционного определения разработаны более, чем для 70 элементов ПС. Атомно-абсорбционным методом анализируют металлы, сплавы, руды, минералы, технические материалы и даже сложные лекарства.
3. Турбидиметрия	Измерение интенсивности поглощения света взвешенными частицами суспензии твердого вещества.	В	При анализе взвесей эмульсий, аэрозолей и т.п., изучение гетерогенных систем.
4. Нефелометрия	Измерение интенсивности света, рассеянного взвешенными частицами суспензии твердого вещества.	В	Для определения галогенидов, сульфатов, солей серебра, бария; прозрачности и др.

Методы спектрального анализа	Измеряемое свойство	Спектральный диапазон	Применение
II. Эмиссионная спектроскопия	Измерение интенсивности света, излучаемого веществом в газообразном состоянии (эмиссия).	В, УФ	
1. АЭА – атомно-эмиссионный анализ: пламенная спектрофотометрия или фотометрия пламени	Измерение интенсивности излучения света атомами паров вещества, возникающего под воздействием сильных источников возбуждения (электрической дуги, высоковольтной искры, пламени).	В, УФ	Анализ щелочных и щелочноземельных металлов, а также галлия, индия, таллия, свинца, марганца, меди, фосфора.
2. МЭА – молекулярно-эмиссионный анализ: флуориметрия или люминесценция	Измерение интенсивности излучаемого молекулами или атомами веществ видимого света (флуоресценция) при облучении их УФ лучами.	УФ, В	При анализе соединений урана, комплексных и органических соединений, для маркировки различных сортов стекла, обнаружение ИК, УФ, рентгеновского излучений, регистрация потоков протонов, нейтронов и т.д.
III. Рентгеноспектральный анализ	Измерение интенсивности рентгеновского излучения атомами веществ, возникающего под действием быстролетающих частиц (электронов) и изучение спектров рентгеновского излучения.	Рентгеновское излучение	Определение состава руд, минералов, горных пород и продуктов их переработки; установление состава сталей, сплавов, анализ исходного сырья, продукции в химической промышленности, контроль изменений в составе теплоносителей и замедлителей и т.д.
IV. Другие спектральные методы			
1. Анализ по спектрам комбинационного рассеяния	Изучение спектров комбинационного рассеяния, основанного на явлении, сопровождающемся изменением длины волны света, рассеиваемого данной средой.	В	При анализе смеси парафиновых и ароматических углеводородов, нефтенов, олефинов в органической химии (сложных многокомпонентных систем).
2. Радиоспектральные	Изучение явлений электронного и ядерного магнитных резонансов, основанных на взаимодействии молекул веществ с магнитным полем, на эффекте расщепления спектральных линий.	Микроволны и радиоволны	Исследование механизмов химических реакций, исследование процессов разделения, определение важнейших физико-химических констант и т.д.

Методы спектрального анализа	Измеряемое свойство	Спектральный диапазон	Применение
2.1. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)	Изучение взаимодействия магнитного момента электрона с магнитным полем.		Для определения веществ в растворах, имеющих высокие концентрации ($> 1,0 \%$). Как метод анализа сложных смесей, исследования свойств веществ.
2.2. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)	Изучение взаимодействия магнитного момента ядра с магнитным полем.		
3. Рефрактометрия	Изучение преломления света через границу раздела прозрачных однородных сред. Определение показателей преломления веществ.	УФ	В технологическом контроле в пищевой промышленности, медицинских исследованиях, для определения веществ в растворах, имеющих высокие концентрации ($> 1,0 \%$); для анализа сложных смесей, исследования свойств веществ в химических исследованиях при определении структуры веществ.
4. Поляриметрия	Измерение угла вращения плоскости поляризации света при исследовании растворов оптически активных веществ.	УФ	Для анализа оптически активных веществ: углеводов, сахара, белков, жиров в пищевой промышленности и при анализе лекарственных препаратов.

Абсорбционная спектроскопия. Молекулярно-абсорбционный анализ

В целом абсорбционная спектроскопия основана на измерении эффектов избирательного поглощения веществом электромагнитного излучения видимого, УФ и ИК диапазонов.

Атом, или молекула, поглощая квант света, переходит в более высокое энергетическое состояние. Вследствие поглощения излучения при прохождении его через слой вещества интенсивность излучения уменьшается тем больше, чем выше концентрация светопоглощающего вещества.

Молекулярно-абсорбционный анализ основан на избирательном поглощении молекулами растворенных веществ ультрафиолетового, видимого и инфракрасного диапазонов.

МАО включает в себя такие методы как:

- колориметрия;
- фотоэлектроколориметрия;
- спектрофотометрия.

Спектрофотометрия основана на измерении степени поглощения монохроматического излучения (излучения определенной длины волны). В фотоэлектроколориметрии и колориметрии используются полихроматические (немонохроматические) излучения преимущественно в видимом участке спектра.

В колориметрии о поглощении света судят визуальным сравнением интенсивности окрасок растворов различных концентраций. В спектрофотометрии и фотоэлектроколориметрии в качестве приемника световой энергии используют фотоэлемент.

Оптические свойства растворов, поглощающих электромагнитное излучение

Основными оптическими характеристиками окрашенных растворов являются интенсивность окраски и цвет раствора.

Интенсивность поглощения растворами электромагнитного излучения неодинакова для светового излучения различных длин волн, составляющего белый свет. Поэтому при освещении раствора белым светом выходящий пучок света часто приобретает окраску. Цвет раствора, воспринимаемый глазом, обусловлен интервалом длин волн той части подающего пучка света, которая прошла через раствор непоглощенной. Визуально наблюдаемый цвет раствора является **дополнительным** к цвету поглощенного излучения. Например, раствор, поглощающий желто-зеленую часть спектра ($\lambda = 560 \div 570$ нм), окрашен в фиолетовый цвет (табл. 1.3).

Цвет раствора в зависимости от поглощенной части спектра

Спектральный диапазон поглощенной части, нм	Цвет поглощенной части света	Кажущийся цвет
400-450	фиолетовый	желто-зеленый
450-480	синий	желтый
480-490	зелено-синий	оранжевый
490-500	сине-зеленый	красный
500-560	зеленый	пурпурный
560-575	желто-зеленый	фиолетовый
575-590	желтый	синий
590-625	оранжевый	зелено-синий
625-750	красный	сине-зеленый

Фотометрические реакции

Фотометрическому определению подвергают вещества, которые обладают функциональными группами, поглощающими в той или иной области спектра.

Если вещества не имеют хромофорной группы (группа атомов в молекуле, обуславливающая окраску соединения), то в этом случае проводят химическую реакцию, в результате которой получают окрашенный продукт, подвергающийся фотометрическому определению. Такие реакции называют фотометрическими.

Фотометрическая реакция – реакция с участием определяемого компонента, продуктом которой является вещество, дающее фотометрический сигнал.

Требования к фотометрическим реакциям

1. При реакции должен получаться окрашенный продукт. Этой цели достигают, применяя комплексообразование, вводя хромофорные группировки, увеличивая количество сопряженных π -связей, и другими способами.

2. Продукт фотометрической реакции должен иметь постоянный состав. Для стабилизации состава, например, комплексных соединений, подбирают условия среды, избыток реагента, оптимальное время проведения реакций.

3. Продукт фотометрической реакции должен иметь высокую интенсивность окраски. Для фотометрических определений пригодны реакции, образующие продукты с молярным поглощением не менее 5000-10000. В этом случае обеспечивается высокая чувствительность реакции.

4. Все фотометрические измерения проводят в абсолютно одинаковых условиях, добавляя необходимые реактивы, как в анализируемый раствор, так и в раствор сравнения, уравнивая pH, температуру, объемы растворов.

5. Фотометрическая реакция должна быть избирательной и проходить, по возможности, только с определяемым компонентом.

В основном для фотометрических реакций используют реакции комплексообразования (реакции, в результате которых образуются комплексные соединения). В комплексных соединениях металл, центральный атом комплекса, координирует вокруг себя молекулы лигандов.

Лигандами могут быть как органические соединения, так и неорганические анионы. Чаще из неорганических лигандов используют галогениды Cl^- , Br^- , I^- , тиоцианат SCN^- (фотометрическое определение Fe, Co, Mo, W, Bi), образующие много экстрагирующихся цветных комплексов, пероксид водорода H_2O_2 (определение V, Ti, Ge). Из органических лигандов применяют амины (определение Fe), фенолы, фенолокислоты – пирокатехин, салициловая, сульфосалициловая кислоты (определение Fe, Ti, Cu), красители – ализарин, алюминон (определение Al, Ga), азосоединения – арсеназо, торон, тиосоединения – тиомочевина, дитизон и ряд других соединений.

Основной закон светопоглощения. Закон Бугера – Ламберта – Бера

Единой теоретической базой всех разновидностей спектрофотометрии является закон Бугера – Ламберта – Бэра, который связывает уменьшение интенсивности света, прошедшего через слой светопоглощающего вещества, с концентрацией вещества (C) и толщиной слоя (l).

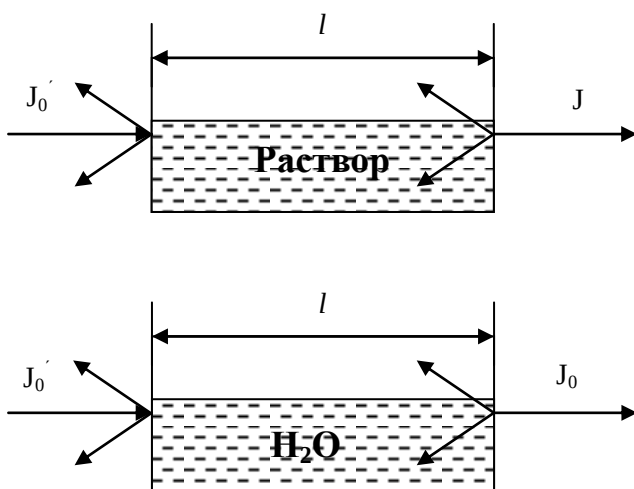


Рис. 1.2. Иллюстрация закона Бугера - Ламберта - Бера (прохождение света через окрашенный раствор и растворитель)

Свет, проходя через слой вещества, может не только поглощаться, но и рассеиваться и отражаться (рис. 1.2). Чтобы учесть потери света на отражение и рассеяние, сравнивают интенсивности света, прошедшего через исследуемый раствор и растворитель.

При одинаковой толщине слоя в кюветах из одинакового материала, содержащих один и тот же растворитель, потери на отражение и рассеяние будут примерно одинаковы у обоих пучков и уменьшение интенсивности света будет зависеть от концентрации вещества.

Уменьшение интенсивности света, прошедшего через раствор, характеризуется коэффициентом пропускания (пропусканием) T:

$$T = \frac{I}{I_0},$$

где I, I_0 – интенсивности света, прошедшего через раствор и растворитель.

Возьмем отрицательный десятичный логарифм T :

$$-\lg T = -\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I} = A.$$

A – оптическая плотность раствора, отрицательный десятичный логарифм коэффициента пропускания.

Уменьшение интенсивности света подчиняется закону Бугера – Ламберта - Бэра:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot C} \quad \text{или} \quad \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot C}.$$

При логарифмировании получаем:

$$-\lg T = A = \varepsilon \cdot l \cdot C,$$

где ε – коэффициент молярного поглощения;

l – толщина поглощающего слоя;

C – концентрация раствора.

Физический смысл ε : если $l = 1$ см и $C = 1$ моль/л, то $A = \varepsilon$, т.е. молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности 1 М раствора при толщине слоя 1 см.

В соответствии с выражением $A = \varepsilon \cdot l \cdot C$ графическая зависимость $A - f(C)$ – прямая, выходящая из начала координат (рис. 1.3).

Однако практика показывает, что линейная зависимость наблюдается не всегда.

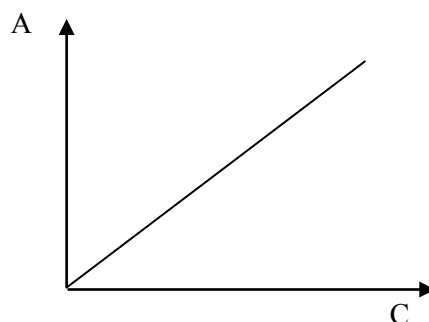


Рис. 1.3. Графическое изображение закона Бугера – Ламберта - Бэра

Причины отклонения от закона Бугера – Ламберта – Бэра

1. Закон справедлив для монохроматического света. Чтобы отметить это ограничение, в уравнение вводят индексы и записывают его в виде:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C.$$

Индекс λ указывает что величины A и ε относятся к монохроматическому излучению с длиной волны λ .

2. Коэффициент ε зависит от показателя преломления среды n :

$$A = \varepsilon \cdot \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \cdot l \cdot C.$$

В разбавленных растворах ($C < 0,01 \text{ M}$) $n_{\text{раствора}} \approx n_{\text{растворителя}}$ и отклонений не наблюдается.

3. Взаимное влияние частиц на способность поглощать излучение данной длины волны. Наблюдается в растворах с $C > 0,01 \text{ M}$, т.к. в концентрированных растворах частицы близко расположены к друг другу.

4. Изменение природы поглощающего вещества в результате процессов диссоциации, кислотно-основного или окислительно-восстановительного взаимодействия, гидролиза и т.д.

Например, при разбавлении раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ происходит не только уменьшение концентрации, но и химическое взаимодействие иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с водой:



$\epsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \neq \epsilon_{\text{CrO}_4^{2-}}$, следовательно, наблюдаются отклонение от закона Бугера – Ламберта – Бера. Чтобы устранить эту причину, надо проводить определение $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в сильноокислой среде, а CrO_4^{2-} – в сильнощелочной.

Спектры поглощения

Свет поглощается раствором избирательно: при некоторых длинах волн светопоглощение происходит интенсивно, а при некоторых – свет не поглощается. Поглощение кванта излучения происходит только в том случае, если энергия кванта совпадает с разностью энергий частицы в возбужденном и невозбужденном состоянии. При частотах (длинах волн), соответствующих этой энергии кванта, молярный коэффициент поглощения достигает больших значений.

Распределение по частотам и длинам волн значений молярного коэффициента поглощения называется **спектром поглощения**.

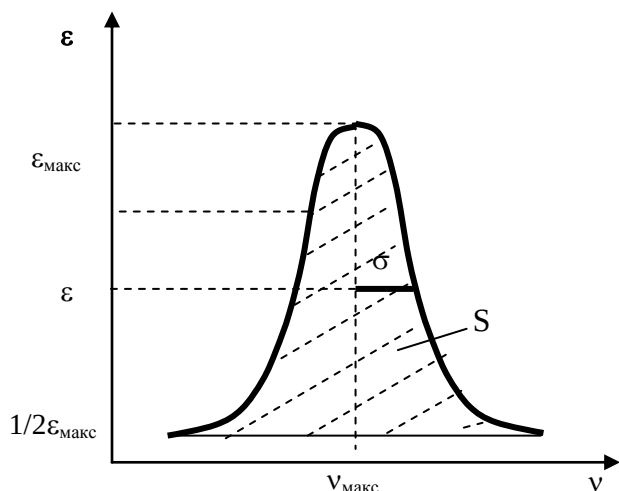


Рис. 1.4. Характеристики максимума поглощения в спектре

Обычно спектр поглощения выражают в виде графической зависимости оптической плотности A или молярного коэффициента поглощения ϵ от частоты ν или длины волны λ падающего света (рис. 1.4).

Характеристики спектра поглощения: $\epsilon_{\text{макс}}$, $\lambda_{\text{макс}}$, ширина полосы поглощения, равная 2σ .

Чем выше молярный коэффициент ϵ и меньше ширина полосы,

тем более ценными химико-аналитическими свойствами обладает соединение, т.к. эти характеристики определяют предел обнаружения и селективность.

Происхождение спектров поглощения

Появление полос поглощения обусловлено дискретностью энергетических состояний поглощающих частиц и квантовой природой электромагнитного излучения. Интенсивно поглощаются кванты света, которые соответствуют энергии возбуждения частицы. При поглощении квантов происходит внутреннее увеличение энергии частицы, которая складывается из энергии вращения частицы как целого, энергии колебаний атомов и движения электронов.

1. Возникновение спектров поглощения в УФ и В областях связаны с переходом внешних электронов атомов при поглощении кванта света на более высокие энергетические уровни. Такие спектры называют электронными.

2. В ИК области поглощают отдельные функциональные группы, атомы которых при этом изменяют энергетические уровни своих колебательных и вращательных движений (колебательные и вращательные спектры).

Практическое применение спектров поглощения – выбор оптимальной длины волны для определений.

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. 1.5) 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 образца должен быть близок к составу анализируемого.

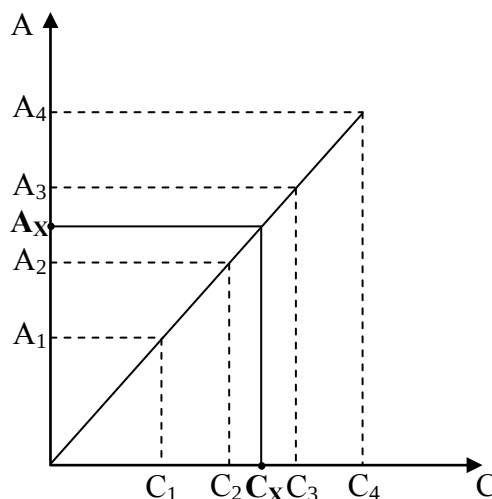


Рис. 1.5. Градуировочный график

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

$$\frac{A_{\text{ст}}}{A_x} = \frac{C_{\text{ст}}}{C_x},$$

откуда

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{\text{ст}}}{A_{\text{ст}}}.$$

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

$$C_x = C_{\text{ст1}} + \frac{(C_{\text{ст2}} - C_{\text{ст1}}) \cdot (A_x - A_{\text{ст1}})}{A_{\text{ст2}} - A_{\text{ст1}}}.$$

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_x и $A_{x+\text{доб}}$. Незвестную концентрацию определяемого компонента рассчитывают по формуле

$$C_x = C_{\text{доб}} \frac{A_x}{A_{x+\text{доб}} - A_x},$$

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

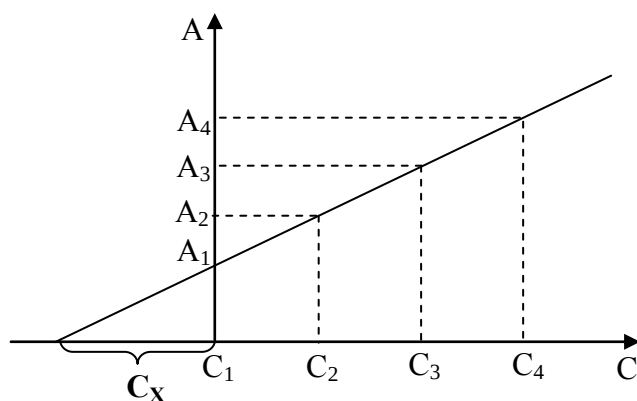


Рис. 1.6. Графическое определение в методе добавок

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. 1.6), приняв за условный нуль содержание определяемого 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.

Основные узлы приборов спектроскопии

Существует достаточно большое количество приборов, с помощью которых проводят абсорбционный анализ. Однако при всем многообразии в каждом из них имеется 5 основных узлов, функции которых примерно одинаковы: источник света, монохроматор, кюветное отделение, детектор, приемник света (рис. 1.7).

Кроме этих основных узлов в приборах имеется:

- **оптическая система**, которая состоит из линз, призм и зеркал и служит для создания параллельного пучка света, изменения направления и фокусировки света;

- **система для уравнивания интенсивности световых потоков** (диафрагмы, оптические клинья и т.д.).

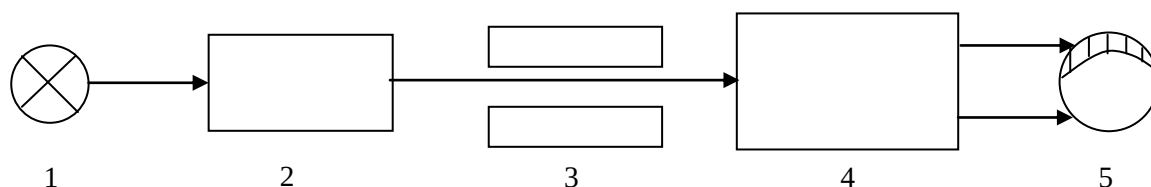


Рис. 1.7. Основные узлы приборов абсорбционной спектроскопии:

- 1 – источник света; 2 – монохроматор; 3 – кюветы с исследуемым веществом и растворителем (раствором сравнения); 4 – приемник света (детектор);
5 – измерительный прибор (приемник сигнала)

Принцип действия приборов: свет от источника излучения проходит через монохроматор и падает на кювету с анализируемым веществом. Прошедший через кювету свет падает на детектор (преобразователь), который превращает энергию излучения в измеряемый сигнал, обычно электрический, и далее этот сигнал фиксируется измерительным прибором.

На рис. 1.8 представлены варианты основных узлов приборов абсорбционной спектроскопии.

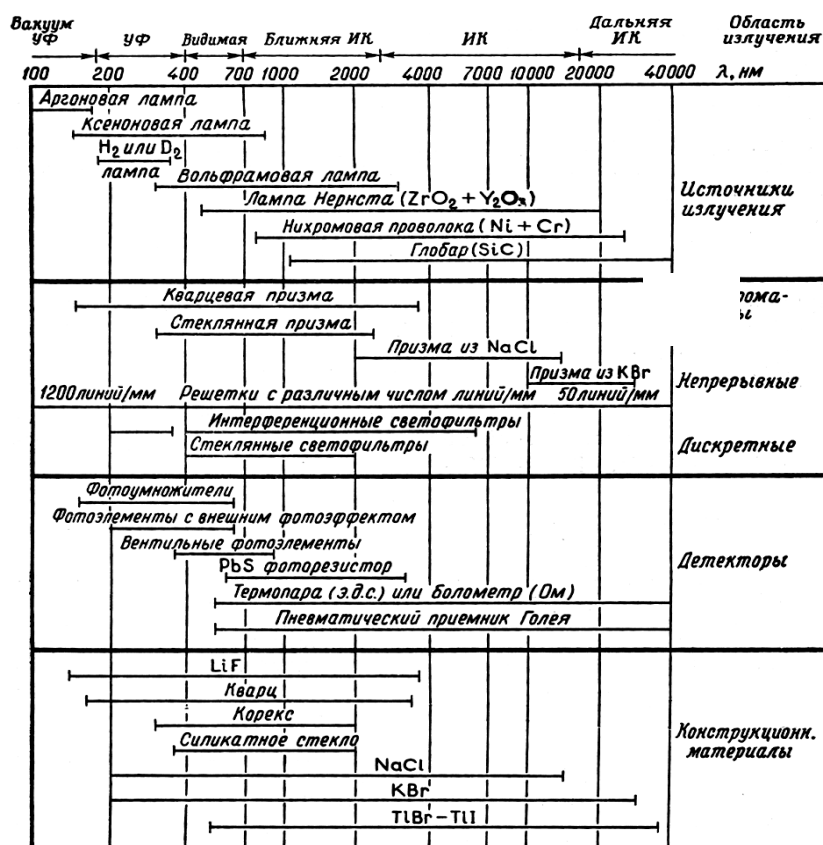


Рис. 1.8. Элементы узлов приборов абсорбционной спектроскопии

Источник излучения выбирается в зависимости от диапазона ЭМИ (рис. 1.8).

Типичными источниками излучения являются лампа накаливания с вольфрамовой нитью, дейтериевая (водородная) лампа или галогенокварцевая лампа (рис. 1.9).



а



б



в

Рис. 1.9. Источники излучения:

а – лампа накаливания с вольфрамовой нитью; б – дейтериевая (водородная) лампа; в – галогенокварцевая лампа

Эти источники излучают в широкой области спектра, поэтому излучение нужно монохроматизировать. Однако стекло у ламп пропускает ограниченный диапазон волн, например, лампа накаливания 359 – 1000 нм, а водородная 200 – 400 нм.

Монохроматорами называют устройства для получения света определенной длины волны. Наиболее часто применяют в качестве монохроматоров светофильтры, призмы и дифракционные решетки.

Призмы. На рис. 1.10 приведена схема призмы Бунзена. Излучение проходит через входную щель 1, сводится линзой 2 в параллельный пучок и затем под углом попадает на поверхность призмы 3. На обеих гранях призмы происходит преломление, разложенное излучение затем фокусируется с помощью линзы 4 на слегка изогнутой поверхности 5, на которой расположена выходная щель 6. Поворотом призмы можно направить в эту щель излучение с требуемой длиной волны.

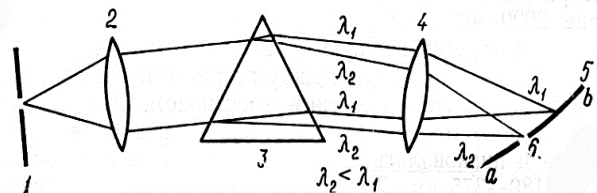


Рис. 1.10. Призма Бунзена

Дифракционные решетки. Принцип действия – разложение излучения на компоненты с различными длинами волн вследствие интерференции.

Дифракционные решетки представляют собой пластины (плоские или вогнутые) с нанесенными на них параллельными штрихами-канавками с постоянным шагом d (от 50 до 3600 штрихов на мм). Каждый штрих представляет собой миниатюрный отражающий элемент. Лучи, отраженные от различных штрихов решетки, интерферируют. Пусть угол падения луча на решетку равен ψ , а угол наблюдения отраженного луча – φ (рис. 1.11). Легко показать, что два луча, отраженные от соседних штрихов, имеют разность хода, равную $d(\sin\psi + \sin\varphi)$. В соответствии с законами интерференции света, при наблюдении отраженных лучей под такими углами ψ , для которых выполняется равенство $d(\sin\psi + \sin\varphi) = m\lambda$ (где m – целое число, называемое порядком отражения), имеет место максимум интенсивности. Таким образом, световые потоки с разными длинами волн будут наблюдаться под разными углами.

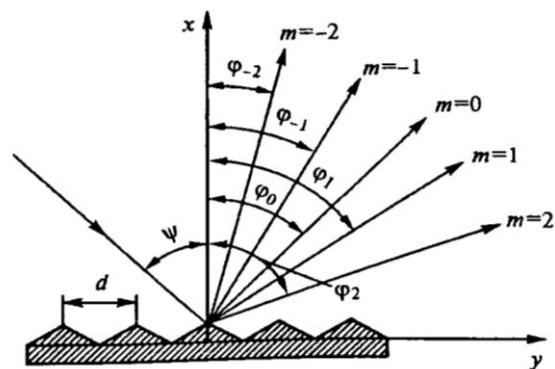


Рис. 1.11. Направления на спектры различных порядков

Дифракционные решетки могут быть:

- а) прозрачные – стекло или другой прозрачный материал, на который на равном расстоянии нанесена линия параллельных штрихов;
- б) отражательные – на отражающей поверхности (металл или пленка Me (Al)) нарезаны щели-канавки (параллельно и на одинаковом расстоянии).

Светофильтры (не дают монохроматического излучения):

- а) адсорбционные – цветные стекла, пленки, окрашенные жидкости. Выделяют пучок излучения $\Delta\lambda = 30 - 250$ нм, поглощая определенную часть спектра.

б) интерференционные – состоят из слоя прозрачного диэлектрика (CaF_2 или MgF_2), помещенного между двумя стеклянными пластинками, внутренняя поверхность которых покрыта полупрозрачными металлическими пленками. Действие основано на получении узких полос излучения ($\Delta\lambda = 5 - 10 \text{ нм}$) вследствие оптической интерференции.

Кювета – оптически прозрачный сосуд для измерения. Поскольку стекло поглощает ультрафиолетовый свет, то для проведения измерений в ультрафиолетовой области спектра используют кварцевые кюветы. Для измерений в видимой области можно использовать пластиковые или стеклянные кюветы. При работе с летучими или химически активными веществами кюветы закрывают крышками.

В качестве **приемников световой энергии** используют главным образом фотоэлементы и фотоумножители. Фотоэлементы преобразуют световую энергию в электрическую. Электрический сигнал затем усиливается и регистрируется.

Применяются следующие типы фотоэлементов:

1) фотоэлементы с запирающим слоем, или вентильные (рис. 1.12).

Состоят из плоского медного или железного электрода 2, на который нанесен слой полупроводникового материала 4, например, оксида меди (I) или селена. Поверхность полупроводника покрыта прозрачной пленкой 3 из золота, серебра или свинца, которая служит вторым улавливающим электродом; вся система защищена прозрачным футляром 1.

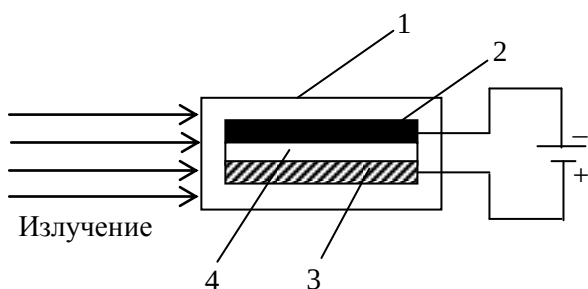


Рис. 1.12. Вентильный фотоэлемент

Внутренняя поверхность между металлической пленкой и полупроводником служит барьером для электронов.

При освещении некоторые электроны в слое полупроводника приобретают достаточную энергию для преодоления барьера и проникают в металлическую пленку. Если пленку внешней цепью соединить с пластинкой по другую сторону полупроводника, возникает электрический ток.

2) фотоэлементы с внешним фотоэффектом (рис. 1.13).

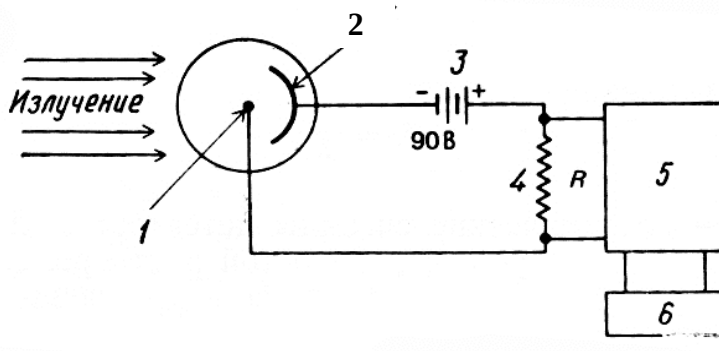


Рис. 1.13. Фотоэлемент с внешним фотоэффектом:

1 – проволочный анод; 2 – фотоочувствительный катод; 3 – батарея (90 В);
4 – резистор; 5 – усилитель; 6 – индикатор

Состоят из полуцилиндрического катода и проволочного анода, смонтированных внутри баллона, из которого выкачан воздух. Вогнутая поверхность катода покрыта слоем светочувствительного материала. Фотоны, бомбардируя поверхность катода, выбивают из него электроны, количество которых пропорционально интенсивности света. Если к электродам приложить разность потенциалов (с помощью батарейки), испускаемые электроны направляются к катоду, в результате чего возникает фототок. При одинаковой освещенности возникающий ток примерно в четыре раза меньше тока, возникающего в вентильном фотоэлементе, однако ток можно усилить с помощью усилителя.

Фотоумножители обычно более чувствительны, чем фотоэлементы. Это происходит из-за того, что электроны, вылетевшие с светочувствительного слоя, ускоряются высоким напряжением, а из-за соударений в газе возникают вторичные электроны, что приводит к возрастанию тока.

Приборы и техника измерений

Для фотометрических измерений используют две большие группы приборов: фотоэлектроколориметры (КФК-2, КФК-2МП, КФК-3) и спектрофотометры (СФ-26, СФ-46).

Фотоэлектроколориметры. Эти приборы предназначены для измерения коэффициентов пропускания или оптической плотности растворов. Принцип работы фотоэлектроколориметров состоит в сравнении интенсивности потоков света, прошедшего через растворитель (I_0) и через исследуемый раствор (I).

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). В последних моделях колориметров, например, КФК-3, в качестве монохроматоров применяют дифракционные решетки.

Фотоэлектроколориметры КФК – колориметры фотоэлектрические концентрационные – являются современными моделями отечественных фотометров. Их основные характеристики приведены в таблице 1.4.

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. 1.14).

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 ($37,0 \pm 0,2$) °С, печатающее устройство

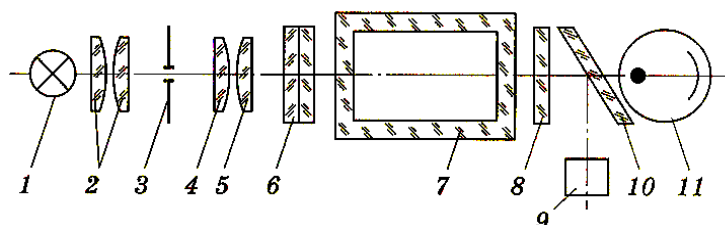


Рис. 1.14. Оптическая схема фотоколориметров КФК-2 и КФК-2МП:

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)

Оба прибора оснащены набором из одиннадцати светофильтров, спектральные характеристики которых приведены в табл. 1.5.

Т а б л и ц а 1.5

**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. 1.15, 1.16 и 1.17.

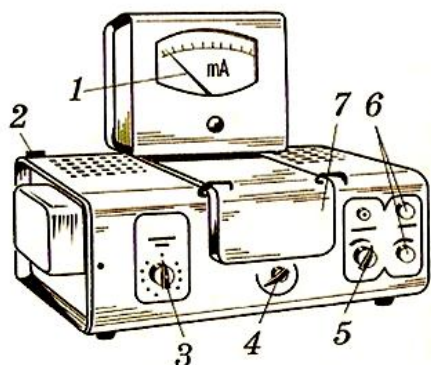


Рис. 1.15. Внешний вид колориметра КФК-2:
1 – шкала регистрирующего прибора;
2 – кнопка включения прибора в сеть;
3 – ручка переключения светофильтров;
4 – ручка перемещения кювет; 5 – ручка включения
фотоприемников; 6 – ручки установки 100%-го
светопропускания; 7 – крышка кюветного
отделения

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 по-

ложения «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).

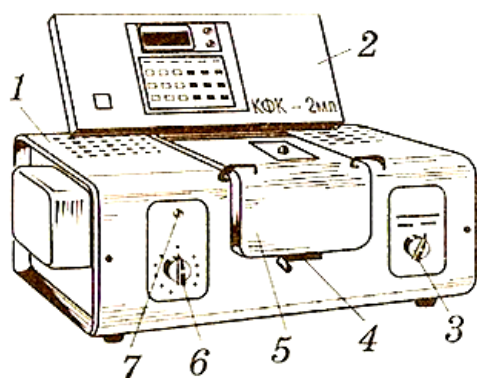


Рис. 1.16. Внешний вид колориметра КФК-2МП:

- 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 «т(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.

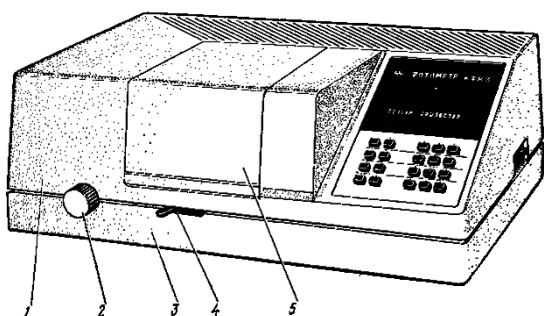


Рис 1.17. Внешний вид фотометра КФК-3:
1 – кожух; 2 – ручка переключения длин волн;
3 – металлическое основание; 4 – ручка
перемещения каретки с кюветами; 5 – крышка
кюветного отделения

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 дальнее 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», « $\tau = 100,0 \pm 0,2 \%$ » («A = 0,000 $\pm$ 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_f ;
- ввести значение K_f 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

$$K_{\phi} = \frac{C}{A}.$$

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 « C_{ϕ} – КОНЦЕНТРАЦИЯ ПО ФАКТОРУ».

Нажимают клавишу «В». На индикаторе отображается надпись «ВВЕДИТЕ: $K_{\phi} = 0.000$ ». При этом курсор находится в первом разряде значения K_{ϕ} .

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 K_{ϕ} .

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

Примечания.

1. Введенное значение K_{ϕ} сохраняется в памяти МПС при выключении фотометра.

2. Если в память МПС предварительно было введено значение K_{ϕ} , то в первоначальный момент данное значение отображается на индикаторе, т.е. « $K_{\phi} = X.XXX$ ».

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» («С») выбирают режим измерения концентрации по одному стандартному раствору, при этом на индикаторе отображается надпись «С_{ст} – КОНЦЕНТРАЦИЯ ПО 1 СТ. Р-РУ».

Нажимают клавишу «В», при этом на индикаторе отображается надпись: «А_{ст} = 0.000 С_{ст} = 0.000».

При помощи нажатий клавиши «В», перемещающей курсор вправо, либо «А», 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. «С_{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 А_{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 «А_{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.

1.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа № 1

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТ-ИОНА

Цель работы: определить концентрацию MnO_4^- в анализируемом растворе спектрофотометрическим методом по величине коэффициента молярного поглощения.

Сущность работы. Так как для спектрофотометрических измерений используется свет высокой степени монохроматичности, то определение концентрации вещества можно выполнить по закону Бугера – Ламберта – Бера. При этом необходимо знать величину коэффициента молярного поглощения ϵ при длине волны максимального поглощения. Для расчета коэффициента молярного поглощения в лабораторной работе измеряют оптическую плотность стандартного раствора KMnO_4 .

Реактивы, посуда и оборудование:

1. Стандартный 0,01 М раствор KMnO_4 .
2. 2 н раствор H_2SO_4 .
1. Мерные колбы вместимостью 100,0 мл.
2. Пипетки градуированные вместимостью 5,0 мл.
3. Мерный цилиндр вместимостью 5 мл.
4. Фотоэлектроколориметр.
5. Кюветы длиной 1,0 см.

Выполнение работы

Перед выполнением анализа необходимо включить фотоэлектроколориметр в сеть и прогреть в течение 30 мин.

1. *Приготовление разбавленного стандартного раствора KMnO_4 .* В мерную колбу вместимостью 100,0 мл пипеткой вносят 5,0 мл исходного 0,01 М раствора перманганата калия и с помощью мерного цилиндра добавляют 5 мл раствора серной кислоты. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

2. Рассчитывают молярную концентрацию приготовленного раствора перманганата калия $C(\text{MnO}_4^-)$, моль/л, по формуле (1):

$$C(\text{MnO}_4^-) = \frac{C_{\text{ст.р-ра}} \cdot V_{\text{ст.р-ра}}}{V_{\text{мерн. колбы}}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{ст. р-ра}}$ – концентрация стандартного раствора KMnO_4 (моль/л);

$V_{\text{ст. р-ра}}$ – объем стандартного раствора KMnO_4 (мл);

$V_{\text{мерн. колбы}}$ – объем мерной колбы (мл).

3. Для приготовления раствора сравнения в мерную колбу вместимостью 100,0 мл добавляют 5 мл раствора H_2SO_4 , доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

4. Получение спектров поглощения.

Готовят кюветы к работе. Далее заполняют одну кювету раствором сравнения, вторую – приготовленным стандартным раствором KMnO_4 .

Кюветы помещают в кюветное отделение прибора, крышку плотно закрывают.

Рукояткой выбора длин волн устанавливают длину волны 400 нм.

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

Пользуясь инструкцией к прибору или указаниями преподавателя, измеряют величину оптической плотности.

Аналогичным образом проводят измерения оптической плотности в диапазоне длин волн 400 – 600 нм (400, 440, 490, 540, 590 нм).

Результаты измерения записывают в таблицу.

Данные для построения спектра поглощения KMnO_4

λ , нм	400	440	490	540	590
A					

5. Расчет коэффициента молярного поглощения при λ_{max} .

По полученным данным строят график в координатах $A = f(\lambda)$. По графику определяют длину волны, соответствующую максимальному поглощению λ_{max} и рассчитывают значение коэффициента поглощения ϵ по формуле (2):

$$\epsilon = \frac{A}{C(\text{MnO}_4^-) \cdot l}, \quad (2)$$

где A – оптическая плотность при длине волны λ_{max} ;

$C(\text{MnO}_4^-)$ – концентрация стандартного раствора KMnO_4 (моль/л);

l – длина кюветы (см).

6. Проведение анализа.

Получают анализируемый раствор KMnO_4 в мерной колбе (100,0 мл). К полученному раствору добавляют 5 мл раствора H_2SO_4 и доводят до метки дистиллированной водой.

Заполняют кювету анализируемым раствором и измеряют его оптическую плотность A_x при выбранной длине волны λ_{max} относительно раствора сравнения. Используя измеренную величину оптической плотности и рассчитанное значение коэффициента поглощения, находят концентрацию перманганат-иона в анализируемом растворе $C_x(\text{MnO}_4^-)$, моль/л по формуле (3):

$$C_x(\text{MnO}_4^-) = \frac{A_x}{\epsilon \cdot l}, \quad (3)$$

где A_x – оптическая плотность анализируемого раствора при длине волны $\lambda_{\max}$;
 ε – молярный коэффициент поглощения KMnO_4 при длине волны $\lambda_{\max}$;
 l – длина кюветы (см).

Измерения оптической плотности анализируемого раствора и расчет концентрации проводят 3 раза.

Проводят статистическую обработку результатов (приложение 2), определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа. Результаты представляют в виде: $\bar{C}_{\text{MnO}_4} \pm \varepsilon_p$.

Лабораторная работа № 2

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ В РАСТВОРЕ

Цель работы: определить концентрацию и массу никеля и железа в анализируемом растворе при их совместном присутствии.

Сущность работы. Растворы солей никеля и тиоцианатного комплекса железа имеют различную окраску. Это позволяет выделить участки спектра, где поглощает только раствор соли никеля (λ_1) или только тиоцианат железа (λ_2). Построив градуировочные графики для никеля при λ_1 и для тиоцианата железа при λ_2 , можно, измерив при этих длинах волн оптическую плотность раствора, содержащего железо и никель, определить отдельно содержание обоих компонентов.

Реактивы, посуда и оборудование:

1. Железо-аммонийные квасцы – раствор с содержанием железа 0,067 мг/мл, подкисленный 2 М раствором соляной кислоты.
2. Сульфат никеля, титрованный раствор с содержанием никеля 8 мг/мл.
3. Тиоцианат калия (аммония), 10 % раствор.
4. Соляная кислота, 2 М раствор.
5. Мерные колбы вместимостью 50,0 и 100,0 мл.
6. Пипетки градуированные вместимостью 1,0, 5,0, 10,0 мл.
7. Фотоэлектроколориметр.
8. Кюветы длиной 5,0 см.

Выполнение работы

Перед выполнением анализа необходимо включить фотоэлектроколориметр в сеть и прогреть в течение 30 мин.

1. Выбор длин волн (светофильтров).

Для выбора оптимальных длин волн (светофильтров) снимают кривые светопоглощения растворов соли никеля и тиоцианатного комплекса железа.

В мерную колбу вместимостью 100,0 мл помещают 20 мл стандартного раствора железо-аммонийных квасцов и доводят дистиллированной водой до метки (раствор 1). Аликвоту раствора 1 объемом 10 мл помещают в мерную

колбу на 50,0 мл, подкисляют 1 мл соляной кислоты, добавляют 5 мл раствора тиоцианата калия (аммония) и доводят до метки дистиллированной водой. Приготовленный раствор фотометрируют при различных длинах волн (светофильтрах) относительно раствора сравнения, приготовленного следующим образом: в мерную колбу вместимостью 50,0 мл добавляют 1 мл соляной кислоты, 5 мл раствора тиоцианата калия (аммония), доводят до метки водой дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Затем фотометрируют неразбавленный раствор соли никеля, помещая его непосредственно в кювету, используя дистиллированную воду в качестве раствора сравнения.

По полученным данным строят графики в координатах оптическая плотность – длина волны. На основании кривых светопоглощения выбирают 2 длины волны (светофильтра), соответствующие максимальному поглощению каждого из компонентов – соли никеля (λ_1) и тиоцианатного комплекса железа (λ_2).

Затем строят 2 градуировочных графика: для никеля при длине волны (λ_1) и для железа при длине волны (λ_2).

2. Построение градуировочного графика для железа.

Готовят 5 растворов железозамонийных квасцов. В мерные колбы вместимостью 50,0 мл отбирают точно отмеренные объемы от 2 до 10 мл раствора 1, добавляют по 1 мл соляной кислоты и по 5 мл тиоцианата калия (аммония). Доводят растворы до метки дистиллированной водой и измеряют оптическую плотность при λ_2 .

Результаты определения оптической плотности приготовленных растворов железа записывают в таблицу по форме:

Данные для построения градуировочного графика

№ раствора					
$C_{Fe^{3+}}$, мг/мл					
A					

По полученным данным, используя метод наименьших квадратов, определяют градуировочную зависимость, проверяя значимость коэффициента a (см. приложение 1), и строят градуировочный график в координатах $A - f(C_{Fe^{3+}})$.

3. Построение градуировочного графика для никеля.

Готовят 5 растворов соли никеля. Для этого в мерные колбы вместимостью 50,0 мл помещают разные объемы (от 10 до 50 мл) раствора соли никеля, доводят до метки дистиллированной водой и и измеряют оптическую плотность при длине волны λ_1 .

Результаты определения оптической плотности приготовленных растворов никеля записывают в таблицу по форме:

Данные для построения градуировочного графика

№ раствора					
$C_{Ni^{2+}}$, мг/мл					
A					

По полученным данным, используя метод наименьших квадратов, определяют градуировочную зависимость, проверяя значимость коэффициента a (см. приложение 1), и строят градуировочный график в координатах $A - f(C_{Ni^{2+}})$.

4. Приготовление и анализ исследуемого раствора.

Исследуемый раствор, представляющий собой смесь солей железа и никеля, доводят до метки дистиллированной водой в колбе вместимостью 100,0 мл. Отсюда берут аликвоту для определения компонентов смеси.

5. Определение железа.

Для определения железа в мерную колбу вместимостью 50 мл отбирают пипеткой 20 мл разбавленного раствора анализируемой смеси, добавляют 1 мл соляной кислоты и 5 мл раствора тиоцианата калия (аммония). Раствор доводят до метки водой, измеряют оптическую плотность при длине волны λ_2 и определяют концентрацию железа по градуировочному графику ($C_{гр}$).

Измерение оптической плотности и определение концентрации по градуировочному графику (с использованием градуировочного коэффициента) проводят 3 раза. Затем рассчитывают массу (по формуле 1) и концентрацию (по формуле 3) железа в анализируемом растворе.

Проводят статистическую обработку результатов (приложение 2), определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа. Результаты представляют в виде: $\bar{m}_{Fe} \pm \varepsilon_p$ и $\bar{C}_{Fe} \pm \varepsilon_p$.

6. Определение никеля.

Анализируемый раствор, находящийся в колбе вместимостью 100,0 мл, наливают в кювету, измеряют оптическую плотность при длине волны λ_1 и определяют концентрацию никеля по градуировочному графику ($C_{гр}$).

Измерение оптической плотности и определение концентрации по градуировочному графику (с использованием градуировочного коэффициента) проводят 3 раза. Затем рассчитывают массу (по формуле 2) и концентрацию (по формуле 4) никеля в анализируемом растворе.

Проводят статистическую обработку результатов (приложение 2), определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа. Результаты представляют в виде: $\bar{m}_{Ni} \pm \varepsilon_p$ и $\bar{C}_{Ni} \pm \varepsilon_p$.

7. Расчеты:

Массу железа и никеля в исследуемом растворе определяют по формулам:

$$m_{Fe^{3+}} = \frac{C_{гр}(Fe^{3+}) \cdot V_{колбы\ 2} \cdot V_{колбы\ 1}}{V_{аликвоты}} ; \quad (1)$$

$$m_{Ni^{2+}} = C_{гр}(Ni^{2+}) \cdot V_{колбы\ 1} . \quad (2)$$

Концентрацию железа и никеля в анализируемом растворе определяют по формулам:

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{C_{\text{гр}}(\text{Fe}^{3+}) \cdot V_{\text{колбы 2}} \cdot V_{\text{колбы 1}}}{V_{\text{аликвоты}} \cdot V_{\text{пробы}}}; \quad (3)$$

$$C_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{C_{\text{гр}}(\text{Ni}^{2+}) \cdot V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пробы}}}, \quad (4)$$

где $C_{\text{гр}}$ – концентрация, определенная по градуировочному графику, мг/мл;

$V_{\text{пробы}}$ – объем полученного исследуемого раствора, мл;

$V_{\text{колбы 1}}$ – объем мерной колбы, в которой готовится исследуемый раствор (100 мл);

$V_{\text{колбы 2}}$ – объем мерной колбы, в которой готовится раствор для определения железа (50 мл);

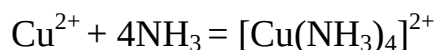
$V_{\text{аликвоты}}$ – объем разбавленного исследуемого раствора, отобранного для определения железа (20 мл).

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ (II) В ВИДЕ АММИАЧНОГО КОМПЛЕКСА МЕТОДОМ ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА

Цель работы: определить концентрацию и массу меди в анализируемом растворе, используя фотометрический метод анализа.

Сущность работы. Водные растворы солей меди (II) окрашены в голубой цвет за счет образования аквакомплексов. Однако интенсивность окраски таких растворов недостаточна для проведения фотометрического анализа. Поэтому для аналитических целей следует проводить фотометрическую реакцию. Определение основано на получении интенсивно окрашенного комплексного соединения – аммиаката меди (II), интенсивность окраски которого находится в прямой зависимости от концентрации Cu^{2+} :



Максимум светопоглощения этого соединения соответствует длине волны $\lambda = 620$ нм. Определение неизвестной концентрации проводится методом градуировочного графика.

Реактивы, посуда и оборудование:

1. Стандартный раствор CuSO_4 , содержащий 1 мг/мл меди (II).
2. 5 %-ный водный раствор аммиака.
3. Мерные колбы вместимостью 100,0 мл.
4. Градуированные пипетки вместимостью 10,00 мл.

5. Мерный цилиндр вместимостью 25 мл.
6. Фотоэлектроколориметр.
7. Кюветы длиной 3,0 – 5,0 см.

Выполнение работы

Перед выполнением анализа необходимо включить фотоэлектроколориметр в сеть и прогреть в течение 30 мин.

1. Приготовление градуировочных растворов.

В мерную колбу (100,0 мл) отбирают пипеткой 3,0 мл стандартного раствора CuSO_4 ($C(\text{Cu}^{2+}) = 1$ мг/мл). В эту же колбу добавляют 20 мл 5 %-ного водного раствора аммиака, который отмеряют мерным цилиндром. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Аналогичным образом готовят еще четыре градуировочных раствора. Для их приготовления надо отбирать в мерные колбы объемом 100,0 мл соответственно 5,0; 7,0; 10,0 и 15,0 мл стандартного раствора CuSO_4 . В каждую колбу добавляют 20 мл раствора аммиака, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Рассчитывают концентрацию каждого из полученных градуировочных растворов $C(\text{Cu}^{2+})$, мг/мл, по формуле (1):

$$C(\text{Cu}^{2+}) = \frac{C_{\text{ст.р-ра}} \cdot V_{\text{ст.р-ра}}}{V_{\text{мерн.колбы}}} \quad (1)$$

где $C_{\text{ст. р-ра}}$ – концентрация исходного раствора Cu^{2+} , мг/мл; $V_{\text{ст. р-ра}}$ – отобранный объем раствора Cu^{2+} , мл; $V_{\text{мерн. колбы}}$ – объем мерной колбы, мл.

2. Приготовление раствора сравнения.

В качестве раствора сравнения используют раствор, содержащий все компоненты, кроме соли меди (II). Для его приготовления в мерную колбу (100,0 мл) мерным цилиндром отбирают 20 мл раствора аммиака. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

3. Измерение оптической плотности.

Пользуясь инструкцией к прибору или указаниями преподавателя, последовательно определяют величину оптической плотности (A) для каждого градуировочного раствора относительно раствора сравнения при $\lambda = 620$ нм. При этом раствор сравнения из кюветы выливать не следует. Один и тот же раствор используется при всех измерениях. Результаты измерений записывают в таблицу.

Данные для построения градуировочного графика

№ раствора					
$C_{Cu^{2+}}$, мг/мл					
A					

По полученным данным, используя метод наименьших квадратов, определяют градуировочную зависимость, проверяя значимость коэффициента a (см. приложение 1), и строят градуировочный график в координатах $A - f(C_{Cu^{2+}})$.

4. Проведение анализа.

Получают анализируемый раствор в мерной колбе (100,0 мл). В колбу добавляют 20 мл раствора аммиака. Объем раствора доводят до метки колбы дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность анализируемого раствора A_x . Далее по градуировочной зависимости (по градуировочному графику) находят концентрацию анализируемого раствора $C_x(Cu^{2+})$, мг/мл, и рассчитывают массу меди в пробе $m(Cu^{2+})$, мг:

$$m(Cu^{2+}) = C_x(Cu^{2+}) \cdot V_{\text{мерн. колбы}},$$

где $V_{\text{мерн. колбы}}$ – объем мерной колбы, мл.

Измерения оптической плотности и определение концентрации по градуировочной зависимости (по градуировочному графику) проводят 3 раза.

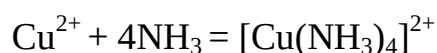
Проводят статистическую обработку результатов (приложение 2), определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа. Результаты представляют в виде: $\bar{C}_{Cu} \pm \varepsilon_p$ и $m_{Cu} \pm \varepsilon_p$.

Лабораторная работа № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ (II) В ВИДЕ АММИАЧНОГО КОМПЛЕКСА МЕТОДОМ ДОБАВОК

Цель работы: определить концентрацию и массу меди в анализируемом растворе, используя фотометрический метод анализа.

Сущность работы. Водные растворы солей меди (II) окрашены в голубой цвет за счет образования аквакомплексов. Однако интенсивность окраски таких растворов недостаточна для проведения фотометрического анализа. Поэтому для аналитических целей следует проводить фотометрическую реакцию. Определение основано на получении интенсивно окрашенного комплексного соединения – аммиаката меди (II), интенсивность окраски которого находится в прямой зависимости от концентрации Cu^{2+} :



Максимум светопоглощения этого соединения соответствует длине волны $\lambda = 620$ нм. Определение неизвестной концентрации проводится методом добавок.

Реактивы, посуда и оборудование:

1. Стандартный раствор CuSO_4 , содержащий 1 мг/мл меди (II).
2. 5 %-ный водный раствор аммиака.
3. Мерные колбы вместимостью 100,0 мл.
4. Градуированные пипетки вместимостью 10,00 мл.
5. Мерный цилиндр вместимостью 25 мл.
6. Фотоэлектроколориметр.
7. Кюветы длиной 3,0 – 5,0 см.

Выполнение работы

Перед выполнением анализа необходимо включить фотоэлектроколориметр в сеть и прогреть в течение 30 мин.

1. *Приготовление исследуемых растворов.* Получают у преподавателя три мерных колбы вместимостью 100 мл с исследуемым раствором, содержащим ионы меди (II). Во вторую колбу вносят 5,0 мл, а в третью – 10,0 мл стандартного раствора Cu (II), добавляют в каждую колбу по 20 мл 5 %-ного раствора аммиака, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают и выдерживают 10 минут.

При этом концентрацию добавки (мг/мл) в растворах во второй и третьей колбе рассчитывают по формуле (1):

$$C_{\text{доб}} = \frac{C_{\text{ст.р-ра}} \cdot V_{\text{ст.р-ра}}}{V_{\text{мерн.колбы}}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{ст.р-ра}}$ – концентрация стандартного раствора Cu (II), мг/мл; $V_{\text{ст.р-ра}}$ – объем стандартного раствора (объем добавки), мл; $V_{\text{мерн.колбы}}$ – объем мерной колбы, мл.

2. *Приготовление раствора сравнения.*

В качестве раствора сравнения используют раствор, содержащий все компоненты, кроме соли меди (II). Для его приготовления в мерную колбу (100,0 мл) мерным цилиндром отбирают 20 мл раствора аммиака. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

3. *Измерение оптической плотности.* При длине волны 620 нм измеряют оптическую плотность всех исследуемых растворов относительно раствора сравнения. Каждое измерение повторяют до получения трех воспроизводимых результатов, данные заносят в таблицу.

Результаты измерений

$C_{\text{доб. Cu (II), мг/мл}}$	A_1	A_2	A_3	$A(\text{ср})$

4. *Обработка результатов.* Содержание ионов меди в растворе находят расчетным и графическим способами.

а) расчетный способ (формула 2):

$$C_x = C_{\text{доб}} \frac{A_x}{A_{x+\text{доб}} - A_x} \quad (2)$$

где C_x – концентрация вещества в исследуемом растворе, мг/мл; $C_{\text{доб}}$ – концентрация добавки в исследуемом растворе, мг/мл; A_x – оптическая плотность исследуемого раствора; $A_{x+\text{доб}}$ – оптическая плотность исследуемого раствора с добавкой.

б) графический способ: строят график $A = f(C)$, приняв за условный нуль содержание определяемого компонента в аликвоте без добавки (колба 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.

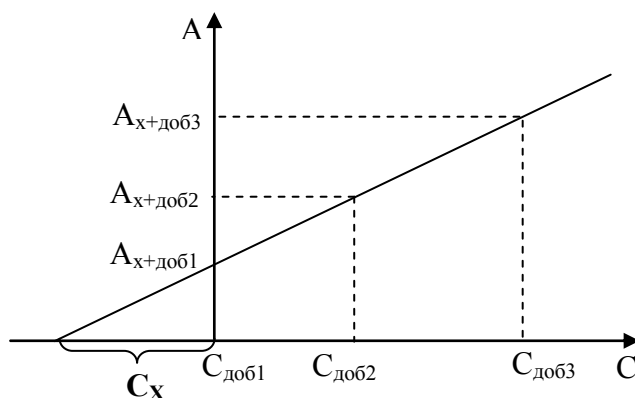


Рис. 1. Градуировочный график для определения вещества по методу добавок

Лабораторная работа № 5

ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ

Цель работы: определить концентрацию и массу кальция в анализируемом растворе, используя турбидиметрический метод анализа.

Сущность работы. Турбидиметрический метод анализа основан на измерении изменения интенсивности потока световой энергии, прошедшего через

дисперсную систему. Изменение потока световой энергии вызвано как поглощением, так и его рассеянием дисперсной системой. Метод аналогичен колориметрическому методу, но в ряде случаев измерение может происходить в потоке «белого света» без применения фильтров.

Преимущество турбидиметрического анализа заключается в том, что измерения могут быть выполнены практически на любом колориметре или фотометре. Повышение чувствительности турбидиметрических исследований может быть достигнуто за счет использования приборов с высококачественными детекторами.

Достоинством турбидиметрического метода является его высокая чувствительность, что особенно ценно в случае определения элементов, у которых не наблюдается цветных реакций. Однако погрешность определения в турбидиметрическом методе несколько больше, чем в фотометрическом, что связано с трудностями получения суспензий, обладающих одинаковыми размерами частиц, стабильностью во времени и т. п.

Определение кальция основано на его осаждении в виде оксалата и измерении интенсивности света, прошедшего через суспензию CaC_2O_4 . Присутствие этанола повышает чувствительность метода. Определение выполняют методом градуировочного графика.

Реактивы, посуда и оборудование:

1. Карбонат кальция, высушенный при 110°C с концентрацией 1 мг/мл.
2. Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0,125 М раствор.
3. Соляная кислота, 2 М раствор.
4. Спирт этиловый.
5. Колбы мерные вместимостью 100,0 и 50,0 мл.
6. Пипетка градуированная вместимостью 10,0 мл.
7. Фотоэлектроколориметр.
8. Кюветы длиной 3,0 см.

Выполнение работы

Перед выполнением анализа необходимо включить фотоэлектроколориметр в сеть и прогреть в течение 30 мин.

1. Приготовление градуировочных растворов.

Готовят разбавленный стандартный раствор кальция с концентрацией 0,1 мг/мл разбавлением исходного раствора водой в 10 раз (раствор 2).

В пять мерных колб вместимостью 50,0 мл приливают пипеткой по 10 мл раствора оксалата аммония, градуированной пипеткой добавляют различные (2, 4, 6, 8, 10 мл) объемы разбавленного стандартного раствора соли кальция (раствора 2), приливают пипеткой по 5 мл этилового спирта и доводят содержимое колб до метки водой. Растворы рекомендуется готовить с интервалом в 5 мин. Через 5 мин после приготовления измеряют оптическую плотность относительно дистиллированной воды при зеленом светофильтре ($\lambda = 540 \text{ нм}$) в кювете толщиной 3,0 см.

Результаты измерений записывают в таблицу.

Данные для построения градуировочного графика

№ раствора					
C_{Ca} , мг/мл					
A					

По полученным данным, используя метод наименьших квадратов, определяют градуировочную зависимость, проверяя значимость коэффициента a (см. приложение 1), и строят градуировочный график в координатах $A - f(C_{Ca}^{2+})$.

2. Проведение анализа.

Исследуемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. В мерную колбу вместимостью 50,0 мл пипеткой переносят 10 мл полученного раствора, добавляют из бюретки 10 мл раствора оксалата аммония, этиловый спирт (если его добавляли при построении градуировочного графика) и доводят раствор до метки водой. Через 5 мин после приготовления измеряют оптическую плотность.

Рассчитывают концентрацию кальция в анализируемом растворе по формуле (1):

$$C_{Ca} = \frac{C_{гр} \cdot V_{колбы2} \cdot V_{колбы1}}{V_{пробы} \cdot V_{аликвоты}} \quad (1)$$

Массу кальция (г) в анализируемом растворе рассчитывают по формуле (2):

$$m_{Ca} = C_{Ca} \cdot V_{пробы} \quad (2)$$

где $C_{гр}$ – концентрация кальция, определенная по градуировочной зависимости, мг/мл; $V_{колбы1}$ – объем мерной колбы, в которой получена проба анализируемого раствора (100 мл); $V_{пробы}$ – объем пробы анализируемого раствора; $V_{колбы2}$ – объем мерной колбы, в которой готовится раствор для определения оптической плотности (50 мл); $V_{аликвоты}$ – объем аликвоты, взятой для приготовления раствора для определения оптической плотности (10 мл).

Измерения оптической плотности и определение концентрации по градуировочной зависимости (по градуировочному графику) проводят 3 раза.

Проводят статистическую обработку результатов (приложение 2), определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа. Результаты представляют в виде: $\bar{C}_{Ca} \pm \varepsilon_p$ и $m_{Ca} \pm \varepsilon_p$.

ГЛАВА 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

2.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Электрохимические методы – это методы качественного и количественного анализа веществ, основанные на электрохимических явлениях в исследуемой среде или на границах соприкасающихся фаз и связанных с изменением структуры, химического состава или концентрации.

В соответствии с областями электрохимических измерений ЭХМА делят на 4 группы (табл. 2.1).

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

Вольтамперометрический метод анализа основан на зависимости величины тока, протекающего через ячейку, от значения потенциала, приложенного к электродам.

Кулонометрический метод анализа основан на измерении количества электричества, затрачиваемого на электрохимическое превращение вещества.

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

Потенциометрический метод анализа

Электродный потенциал

Потенциометрические методы анализа основаны на измерении разности потенциалов, возникающей между двумя разнородными электродами, опущенными в анализируемый раствор (на измерении электродвижущей силы):

$$E = E_1 - E_2$$

где E – электродвижущая сила; E_1 E_2 – потенциалы электродов исследуемой цепи.

Потенциал электрода E связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox] \cdot f_{ox}}{[red] \cdot f_{red}}$$

где E_0 – стандартный потенциал редокс-системы; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль; n – число электронов, принимающих участие в электродной реакции; a_{ox} , a_{red} – активности соответственно окисленной и восстановленной форм редокс системы; $[ox]$, $[red]$ – их молярные концентрации; f_{ox} , f_{red} – коэффициенты активности.

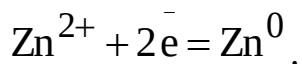
Т а б л и ц а 2.1

Классификация электрохимических методов анализа

Методы анализа	Измеряемое свойство	Чувствит. в пробе (г)	Применение
1. Потенциометрия: – прямая потенциометрия (ионометрия) – потенциометрическое титрование.	разность потенциалов, возникающая между двумя разнородными электродами, опущенными в анализируемый раствор	$10^{-5} - 10^{-12}$ (разные электроды) 10^{-8}	– определение стандартных потенциалов, изучение процессов коррозии; – определение pH, концентрации (активности) ионов; – титрование кислот, оснований, солей и др. веществ в мутных или окрашенных растворах, когда нет индикатора; – возможность титрования некоторых веществ без предварительного разделения.
2. Полярография или вольтамперометрия: – прямая (амперометрия) – амперометрическое титрование	сила диффузного тока, протекающего через ячейку, изменяющаяся в зависимости от потенциала, приложенного к электродам, при ОВР на электродах	$1 \cdot 10^{-8}$ до 10^{-5}	– для определения многих металлов; – определение нескольких элементов без предварительного разделения (при различающихся потенциалах полуволны); – для определения анионов и катионов в различных средах для большинства элементов ПС; – в анализе органических веществ.
3. Кулонометрия – прямая кулонометрия – кулонометрическое титрование	количество электричества, затрачиваемого на электрохимическое превращение вещества.	до 10^{-9} 10^{-6}	– для определения нескольких элементов при их совместном присутствии; – для определения малых концентраций Cd в присутствии Cu, что является сложной аналитической проблемой. – кулонометрическое титрование позволяет использовать неустойчивые вещества (Cu^+ , Cr^{2+} , Ti^{3+} и др) и летучие вещества, что является ценной особенностью.
4. Кондуктометрия – прямая кондуктометрия – кондуктометрическое титрование	электропроводность анализируемых растворов, изменяющаяся в результате химических реакций и зависящая от природы электролита, его температуры и концентрации раствора.	$10^{-2} - 10^{-3}$ $10 - 10^{-4}$	– является методом контроля качества воды (дистиллированной, технической); в технологии водоочистки и оценке загрязненных сточных вод, теплотехнике (питание котлов) и др; – титрование смеси слабых кислот, оснований; – определение Fe^{3+} ; Ca^{2+} ; Ni^{2+} ; Co^{2+} ; Zn^{2+} (ЭДТА), преимущественным образом, малых концентраций.

$E = E_0$ при $a_{\text{ox}} = a_{\text{red}} = 1$, причем имеется в виду гипотетический стандартный раствор, в котором коэффициент активности каждого растворенного вещества равен 1, а чистые вещества находятся в более устойчивом состоянии при данной температуре и нормальном атмосферном давлении.

Окислительно-восстановительную систему представляют также многие металлы (Ag, Zn, Cd, Sn, Pb и др.), погруженные в раствор их солей, например, металлический цинк в растворе:



Электродный потенциал металла в такой системе также подчиняется уравнению Нернста:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^0}}.$$

Активность свободного металла постоянна, она принимается равной единице, и уравнение упрощается:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 + \frac{RT}{2F} c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot f_{\text{Zn}^{2+}}.$$

В зависимости от той роли, которую выполняет электрод при потенциометрических измерениях, различают индикаторные электроды и электроды сравнения. Гальваническая ячейка должна включать два электрода: индикаторный электрод изменяет свой потенциал с изменением активности с потенциалопределяющих ионов, в то время как потенциал электрода сравнения остается постоянным и относительно него ведут отсчет потенциала индикаторного электрода. Выбор индикаторного электрода определяется природой анализируемого вещества и типом химической реакции, используемой при потенциометрическом титровании.

Электродвижущая сила исследуемого элемента выражается как разность между потенциалом электрода сравнения ($E_{\text{ср}}$) и потенциалом индикаторного электрода ($E_{\text{инд}}$):

$$E = E_{\text{ср}} - E_{\text{инд}} + E_{\text{д}},$$

где $E_{\text{д}}$ – диффузионный потенциал, или потенциал жидкостного соединения.

Диффузионный потенциал или потенциал жидкостного соединения возникает на границе между растворами двух разных электролитов или растворов разной концентрации одного электролита. Возникновение диффузионного потенциала обусловлено неравномерным распределением катионов и анионов вдоль границы раздела растворов вследствие различия в скоростях диффузии ионов через поверхность раздела. Различие в скоростях диффузии вызывается разницей в подвижностях ионов или градиентом концентраций. В зависимости

от заряда ионов, их подвижностей, концентрации раствора, природы растворителя и других факторов диффузионный потенциал изменяется в очень широких пределах: от долей милливольт до десятков милливольт и более.

Классификация электродов

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:

1) его потенциал должен быть воспроизводим и устанавливался достаточно быстро;

2) электрод должен обладать 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 (18). Например, медный электрод, опущенный в раствор соли меди Cu^{2+} , составляет электродную пару Cu^{2+}/Cu^0 , потенциал которой зависит от концентрации Cu^{2+} :

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

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. 2.1 приведены электроды сравнения (а, б) и индикаторные электроды (в, г, д).

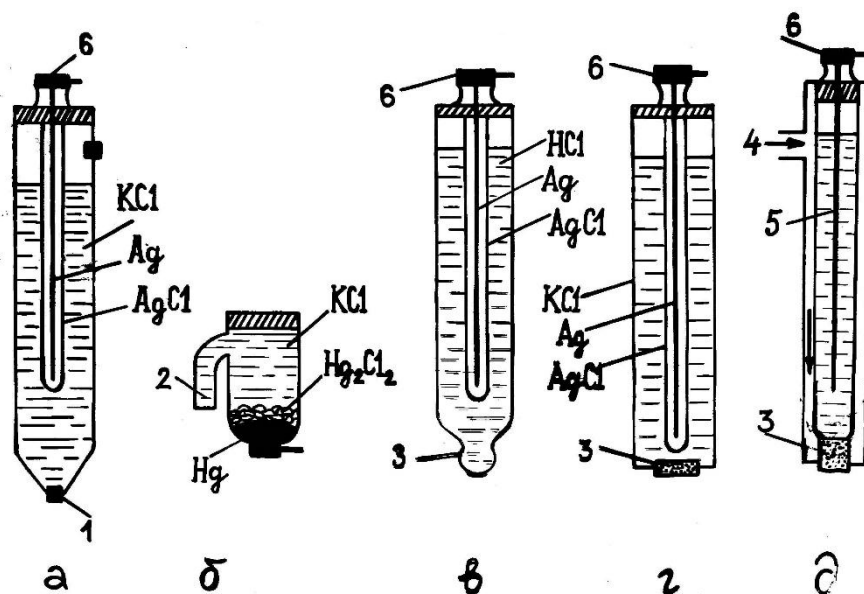


Рис. 2.1. Электроды для электрохимических измерений:
а – хлорсеребряный электрод; б – каломельный электрод;
в, г, д – мембранные электроды.

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

Хлорсеребряный электрод (рис. 2.1, а) состоит из стеклянной трубки, в которой находится серебряная проволока, покрытая слоем AgCl и опущенная в раствор KCl ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$). Контакт электрода с раствором осуществляется через мостик из асбестовой нити, смоченной раствором KCl , с потенциометром – через серебряную проволоку. Потенциал хлорсеребряного электрода рассчитывают следующим образом:

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

$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]}.$$

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

Каломельный электрод (рис. 2.1, 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 трудно-окисляемых 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. 2.1, 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. 2.2).

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 стек-

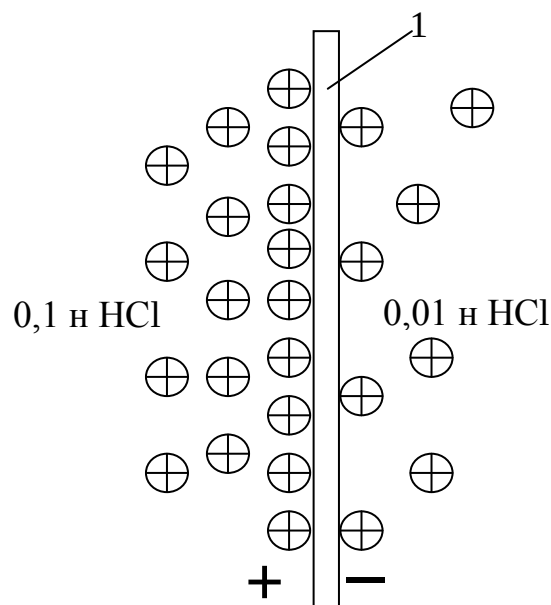


Рис. 2.2. Мембранный потенциал

лянные 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. 2.1, 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 заниматься ионом 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. 2.1, 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 металлосодержащих 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. 2.3) – это датчики, объединяющие индикаторный электрод и электрод сравнения и имеющие газопроницаемую мембрану, отделяющую внутренний стандартный раствор от анализируемого раствора.

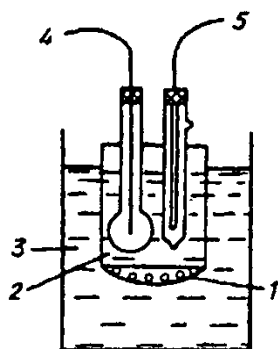
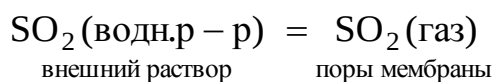
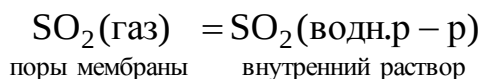


Рис. 2.3. Газочувствительный электрод:
1 – мембрана; 2 – внутренний стандартный раствор;
3 – анализируемый раствор

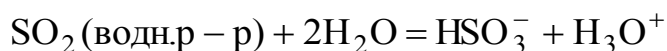
Микропористая мембрана из гидрофобного пластика обладает водоотталкивающими свойствами. Поры мембраны заполнены только воздухом или другими газами. Растворенные газы при контакте раствора с мембраной переходят в поры. Например, растворенный диоксид серы переходит в поры в виде газа:



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 pH 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.

Методы потенциометрического анализа

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. Раздел прямой потенциометрии, где индикаторным электродом служит ионоселективный электрод, называют ионометрией.

К области ионометрии относится рН-метрия, катионометрия и анионометрия.

рН-метрия включает методы, применяющиеся для измерения концентрации ионов водорода в растворах. Понятие рН введено в науку в 1909 г. Зеренсеном, который под водородным показателем понимал отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$. Он же разработал экспериментальный метод измерения рН.

Катионометрия и анионометрия объединяют методы прямого определения концентрации или активности ионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.; F^- , Cl^- , NO_3^- и др.). Измерения в этих методах производится с использованием как стеклянных электродов, обладающих водородной, натриевой и калиевой функциями, так и ионоселективных электродов с мембранами из твердых и жидких ионитов, с гетерогенными мембранами и мембранами с монокристаллами.

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. 2.4).

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 эквивалентности. После добавления каждой порции титранта записывают показания прибора либо в единицах рН, либо в милливольтках (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 2.5, а).

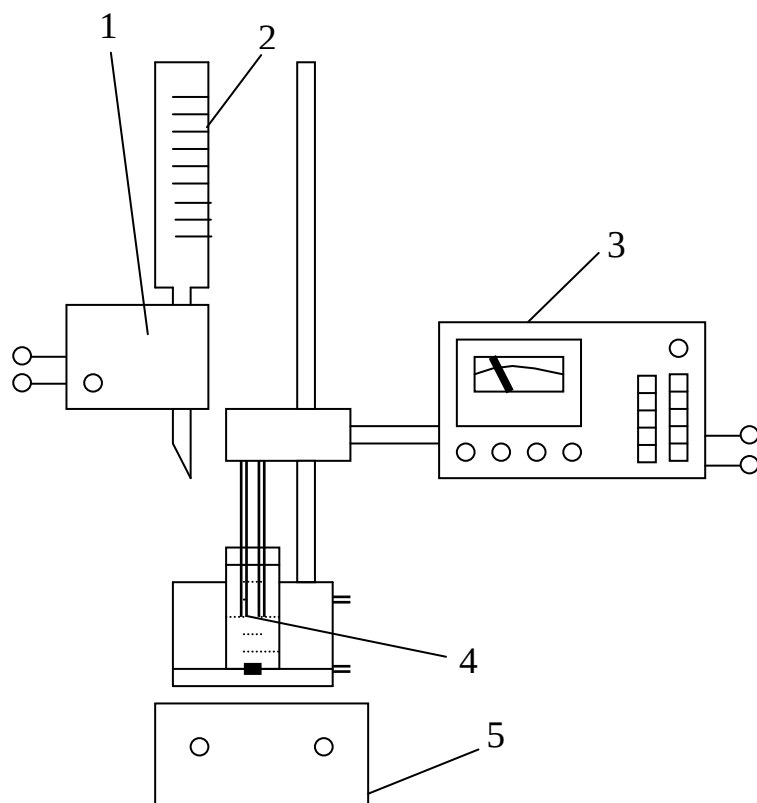


Рис. 2.4. Схема установки для потенциометрического титрования:
 1 – автоматический блок для титрования; 2 – бюретка; 3 – потенциометр;
 4 – ячейка; 5 – мешалка

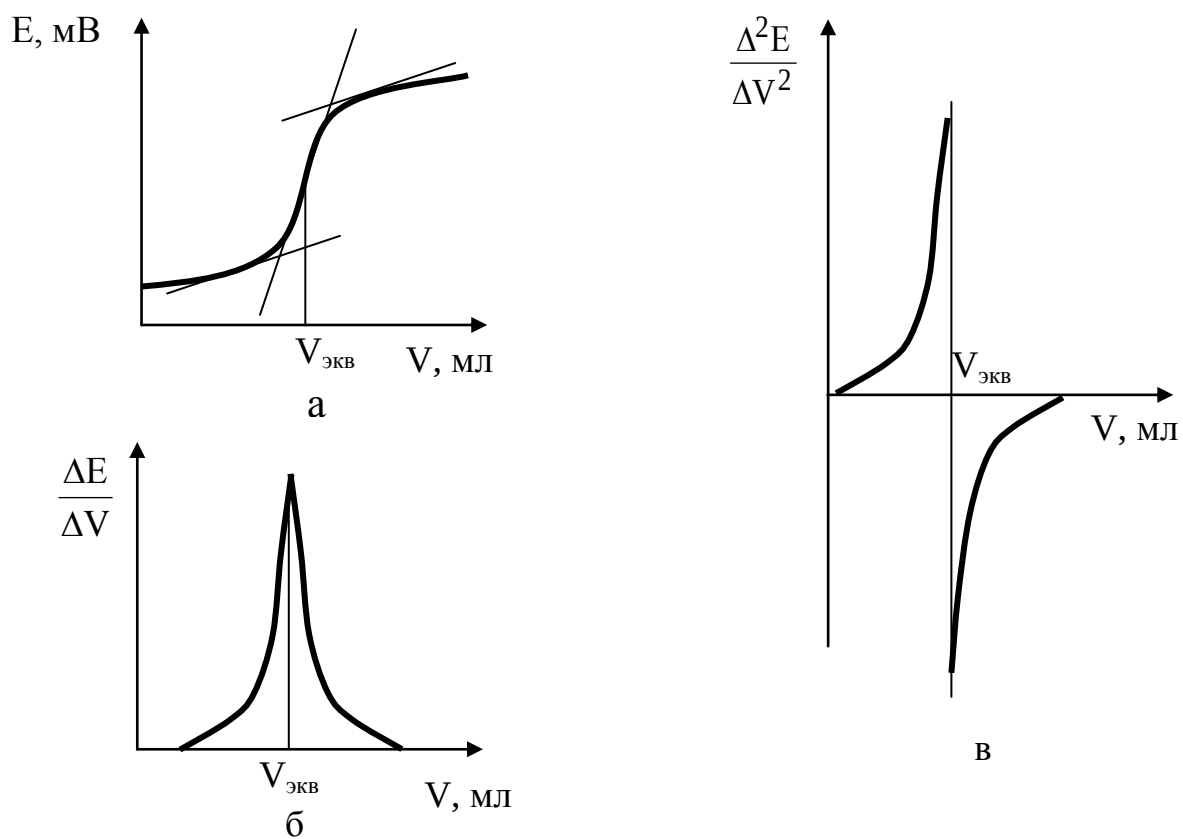


Рис. 2.5. Кривые потенциометрического титрования

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. 2.5, 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.

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 pH по объёму $\Delta^2 pH / \Delta V^2$ равна нулю (рис. 2.5, в).

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

$$P = \frac{V_{\text{к.т.т.}} \cdot C_{\text{н}} \cdot M_{\text{eq}} \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{ал}} \cdot 1000},$$

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

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 электрод 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 И-102, ЭВ-74, И-160МИ, 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.

Универсальный иономер ЭВ-74. Иономер ЭВ-74 предназначен для определения активности одно- и двухвалентных катионов и анионов (величины рН) в водных растворах, а также величины окислительно-восстановительных потенциалов (Е, mV). В комплекте с ионоселективными электродами на приборе определяют концентрацию ионов: K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Br^- , NO_3^- и др.

Пределы измерений величины рХ от -1 до $+19$ рХ с диапазонами: « $-1 - 4$ »; « $4 - 9$ »; « $9 - 14$ »; « $14 - 19$ » рХ и по всей шкале « $-1 - 19$ ».

Иономер состоит из преобразователя и подставки, на которой крепятся электроды, и устанавливается сосуд с исследуемым раствором. Принципиальная схема включает измерительную схему и три блока: преобразователь, усилитель и блок стабилизации.

На лицевой панели (рис. 2.6) располагается показывающий прибор 1.

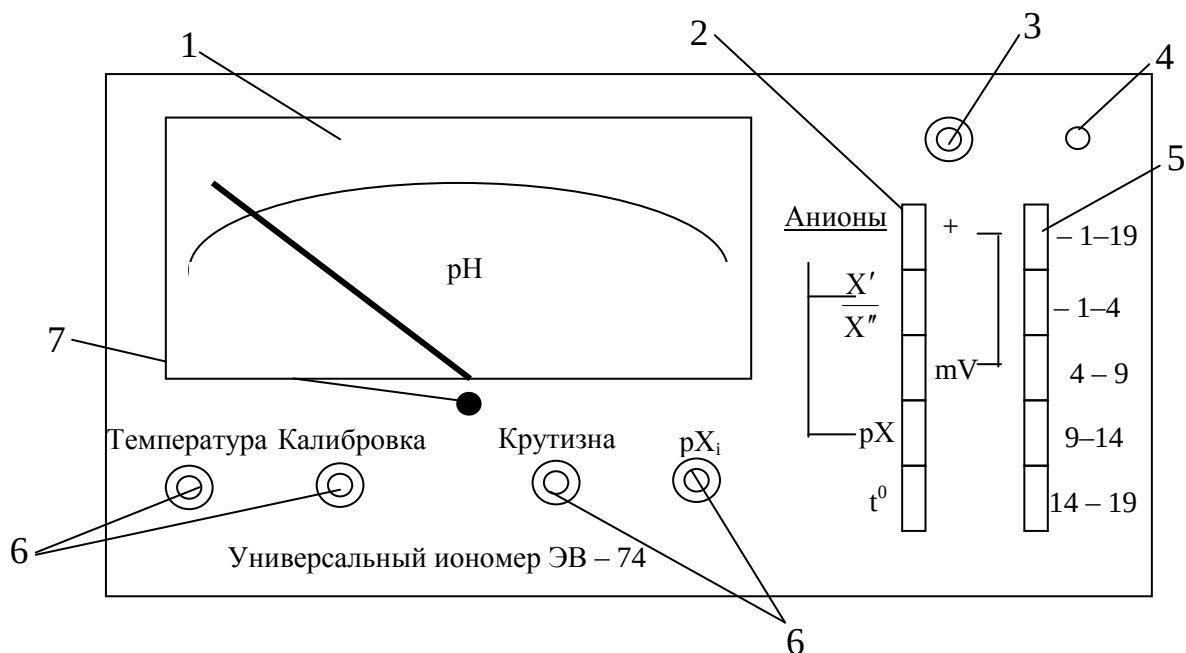


Рис. 2.6. Лицевая панель иономера ЭВ-74:

1 – показывающий прибор; 2 – кнопки выбора рода работы; 3 –включатель сети; 4 – индикация включения; 5 – кнопки выбора диапазона измерения; 6 – ручки оперативного управления прибором; 7 – корректор нуля

На шкале диапазонов 5 имеется оцифровка – 1 ÷ 19 для измерений в широком диапазоне и оцифровки в узких диапазонах (показания прибора суммируются со значением, соответствующим началу диапазона: 4, 9 или 14). Ручки 6 (КАЛИБРОВКА), (КРУТИЗНА) и pX_i служат для настройки прибора. К прибору полагается магнитная мешалка; прибор и мешалку включают в сеть 220 В после надежного заземления. На приборе работают при температуре воздуха $20 \pm 5^\circ\text{C}$; температура раствора может быть от 0 до 100°C .

На шкале 2 располагаются кнопки выбора рода работы (табл. 2.2).

Т а б л и ц а 2.2

Кнопки выбора рода работ иономера ЭВ-74

Кнопка	Режим и измеряемый параметр
«Анионы/катионы» (+/-) (отжатое положение)	Активность анионов или положительные потенциалы
«Анионы/катионы» (+/-) (нажатое положение)	Активность катионов или отрицательные потенциалы
« X^I/X^{II} » (отжатое положение)	Активность одновалентных ионов
« X^I/X^{II} » (нажатое положение)	Активность двухвалентных ионов
«mV»	Режим милливольтметра
«pX»	Режим иономера
«t»	Установка температуры раствора при ручной компенсации

Порядок работы на иономере ЭВ-74

1. Проверить заземление прибора и мешалки, если она используется.
2. Проверить и при необходимости установить механический нуль прибора.
3. Переключатели прибора установить в положения «t» и « $-1 \div 19$ », после чего прибор включить в сеть и прогреть в течение 30 мин.
4. В зависимости от вида измерения выбрать необходимые электроды. Подготовку электродов произвести в соответствии с указаниями, изложенными в паспортах на электроды.
5. Измерительный электрод подключить к гнезду «ИЗМ» прибора (на задней панели) непосредственно или с помощью переходного штекера, а электрод сравнения (вспомогательный электрод) – к гнезду «ВСП». Электроды поместить в исследуемый раствор.
6. Установить температуру раствора. Для этого: а) переключатель «ТЕРМОКОМПЕНСАТОР» установить в положение «РУЧН»; б) нажать кнопку одного из диапазонов измерения, кроме « $-1 \div 19$ »; в) нажать кнопку «t» и ручкой «ТЕМПЕРАТУРА РАСТВОРА» установить стрелку показывающего прибора на значение по шкале «0 – 100» в соответствии с измеренной температурой раствора.
7. Выбрать род работы нажатием соответствующих кнопок на шкале 2.
8. Произвести настройку прибора. Для этого необходимы три стандартных раствора: раствор А с минимально возможным значением рХ, раствор В с максимально возможным значением рХ и раствор С с промежуточным значением рХ. Возможны два варианта настройки.

Вариант 1:

- а) опустить электроды в раствор А и ручкой 6 («КАЛИБРОВКА») установить стрелку показывающего прибора на начальную отметку на диапазоне « $-1 - 4$ »;
- б) промыть электроды водой и удалить с них воду фильтровальной бумагой; опустить электроды в раствор В и ручкой 6 («КРУТИЗНА») установить стрелку показывающего прибора на отметку, соответствующую разности значений рХ растворов А и В на соответствующем диапазоне;
- в) ручкой 6 («КАЛИБРОВКА») установить стрелку показывающего прибора на значение, соответствующее рХ раствора В.

Вариант 2 (метод последовательных приближений):

- а) опустить электроды в раствор А и ручкой 6 («КАЛИБРОВКА») установить стрелку показывающего прибора на отметку, соответствующую рХ раствора А на соответствующем диапазоне;
- б) промыть электроды водой и удалить с них воду фильтровальной бумагой; опустить электроды в раствор В и ручкой 6 («КРУТИЗНА») установить стрелку показывающего прибора на отметку, соответствующую рХ раствора В на соответствующем диапазоне;
- в) снова промыть электроды водой, опустить их в раствор С и определить величину рХ; если измеренное значение соответствует заданному рХ раствора

С, то прибор считается настроенным. В противном случае все операции повторяют снова.

9. Измерение рХ производят после настройки иономера.

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. 2.7, а в табл. 2.3 дано описание кнопок управления прибором.

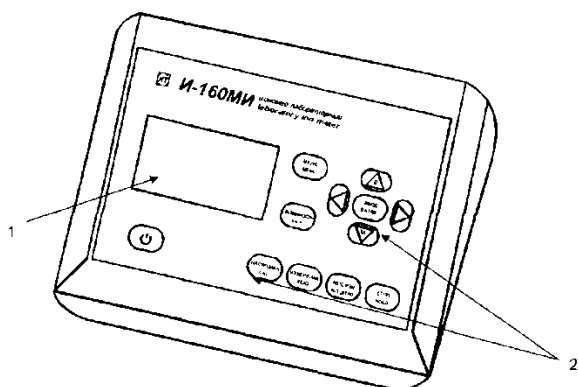


Рис. 2.7. Общий вид преобразователя иономера И-160МИ:

1 – матричный дисплей; 2 – кнопки управления

Т а б л и ц а 2.3

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. 2.8.

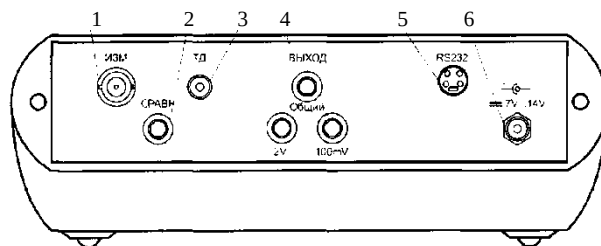


Рис. 2.8. Задняя панель преобразователя иономера И-160МИ:

- 1 – разъем «ИЗМ» для подключения измерительного или комбинированного электрода;
2 – гнездо «СПАВН» 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 «СПАВН» 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. Подготовка 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 pH

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

В качестве градуировочных растворов рекомендуется применять рабочие эталоны pH: 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 pH, наиболее близким к значению pH_i , второго – наиболее отдаленный от значения pH_i , но находящийся в диапазоне предполагаемых измерений. Разница в значениях pH 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 pH используемого раствора.

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

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 превышают 3 мин с момента погружения электродной системы в анализируемую среду. Однако при измерениях pH сильноокислых и сильнощелочных растворов, а также при температурах, близких к 0 °С время установления показаний может достигать 10 мин.

Измерение окислительно-восстановительного потенциала

Для измерений E_h 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 E_h 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 дли-

тельностью, 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 кнопок ▲ 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». Раздастся 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».

2.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ИОНОВ НАТРИЯ

Цель работы: определить концентрацию ионов натрия методом прямой потенциометрии с индикаторным электродом на ионы натрия.

Реактивы, посуда и оборудование:

1. NaCl, 1 М раствор.
2. Мерные колбы вместимостью 100,0 мл.
3. Пипетки вместимостью 10,0 мл.
4. Иономер любой марки, ячейка, индикаторный электрод – селективный к ионам Na^+ , электрод сравнения – хлорсеребряный. Перед проведением эксперимента ИСЭ (ионселективный электрод) выдерживают в течение суток в 0,1 М растворе NaCl.

Выполнение работы

1. Приготовление стандартных растворов хлорида натрия.

Из исходного 1 М раствора NaCl в мерных колбах на 100 мл готовят серию стандартных растворов с концентрациями: 0,5 М; 0,1 М; 0,01 М; 0,001 М. Каждый последующий раствор готовят путем разведения предыдущего.

2. Настройка иономера и калибровка электрода.

Перед работой рабочую мембрану электрода помещают в 0,01 М раствор хлорида натрия и выдерживают в нем в течение 24 часов.

Настройку иономера и калибровку электрода проводят методом последовательных приближений с использованием растворов хлорида натрия известной концентрации. При этом следует пользоваться зависимостью $p\text{Na}$ от концентрации хлорида натрия, приведенной в таблице.

$C(\text{NaCl})$, моль/л	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
$p\text{Na}$	4,00	3,01	2,02	1,05	0,09

3. Измерение величины $p\text{Na}$

Приготовленные растворы, начиная с раствора с наименьшей концентрацией, поочередно заливают в ячейку, погружают в них электроды, подключенные к иономеру, и измеряют величину $p\text{Na}$, предварительно выбрав соответ-

вующий режим работы иономера. При смене раствора электроды и стакан ячейки обязательно ополаскивают небольшим количеством очередного стандартного раствора.

Результаты измерений записывают в таблицу.

Результаты измерения рNa

№ раствора					
C(Na ⁺), моль/л					
рNa					

По полученным данным, используя метод наименьших квадратов, определяют градуировочную зависимость, проверяя значимость коэффициента a (см. приложение 1), и строят градуировочный график в координатах $pNa - f(C_{Na^+})$.

4. Анализ исследуемого раствора.

Получив контрольный раствор с неизвестным содержанием ионов натрия, заливают его в ячейку, погружают в них электроды, подключенные к иономеру, и измеряют величину рNa.

Далее по градуировочной зависимости (по градуировочному графику) находят концентрацию анализируемого раствора C_{Na^+} , моль/л.

Измерение рNa и определение концентрации по градуировочной зависимости (по градуировочному графику) проводят 3 раза.

Проводят статистическую обработку результатов (приложение 2), определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа. Результаты представляют в виде: $\bar{C}_{Na^+} \pm \varepsilon_p$.

5. Расчет активности ионов натрия.

Расчет проводят по формуле

$$a_{Na^+} = \bar{C}_{Na^+} \cdot f_{Na^+}$$

Величины коэффициентов активности Na^+ при различных значениях ионной силы приведены в таблице.

Ион	Ионная сила раствора						
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
Na ⁺	0,975	0,964	0,947	0,928	0,902	0,86	0,82

Ионная сила раствора рассчитывается по формуле

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot (C_1 \cdot Z_1^2 + C_2 \cdot Z_2^2 + \dots + C_n \cdot Z_n^2),$$

где C – концентрация иона;

Z – заряд иона.

В сильно разбавленных растворах $f = 1$, $a = C$.

Лабораторная работа № 2

ПРЯМАЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА

Цель работы: определить концентрацию ионов водорода в анализируемом растворе, используя метод прямой потенциометрии.

Сущность работы. Определение концентрации ионов водорода основано на измерении ЭДС элемента, составленного из стеклянного электрода и электрода сравнения с последующим расчетом концентрации ионов водорода. При погружении электрода в раствор вследствие разности концентраций ионов водорода по обе стороны мембраны возникает разность потенциалов, величина которой пропорциональна рН:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

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

Реактивы, посуда и оборудование:

1. Соляная кислота, 0,1 М раствор (готовят из фиксанала).
2. Колбы мерные вместимостью 100,0 мл.
3. Пипетка Мора вместимостью 10,0 мл.
4. Иономер.
5. Стеклянный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения.

Выполнение работы

1. Приготовление стандартных растворов соляной кислоты.

Из 0,1 М раствора HCl методом последовательного разбавления в колбах вместимостью 100,0 мл готовят серию стандартных растворов в интервале концентраций от 10^{-1} до 10^{-5} моль/л.

2. Настройка иономера.

Перед измерением ЭДС стандартных растворов настраивают иономер методом последовательных приближений, используя для этой цели буферные растворы с рН 1,68; 0,22 и 6,86.

3. Измерение ЭДС стандартных растворов и построение градуировочного графика.

Измерение ЭДС начинают с раствора с наименьшей концентрации. Стандартный раствор 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. Результаты измерения ЭДС в растворах HCl записывают в таблицу:

Результаты измерения ЭДС

$C(H^+)$, моль/л	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$C_x(H^+)$,
pH	1	2	3	4	5	pH _x
E						E _x

По полученным данным, используя метод наименьших квадратов, определяют градуировочную зависимость, проверяя значимость коэффициента a (см. приложение 1), и строят градуировочный график в координатах $E - f(-\lg[H^+])$ ($E - f(pH)$).

4. Анализ исследуемого раствора.

10 мл анализируемого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор помещают в электрохимическую ячейку, погружают электроды и измеряют значение ЭДС (E_x). По градуировочному графику находят pH_x и рассчитывают $C_x(H^+)$ в анализируемом растворе:

$$C_x(H^+) = 10^{-pH_x} \cdot 10, \text{ моль/л}$$

где 10 – коэффициент, учитывающий разбавление анализируемого раствора.

Измерение ЭДС анализируемого раствора, определение pH_x по градуировочной зависимости (по градуировочному графику) и расчет концентрации ионов водорода проводят 3 раза. Проводят статистическую обработку результатов (приложение 2), определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа. Результаты представляют в виде: $\bar{C}_{H^+} \pm \varepsilon_p$.

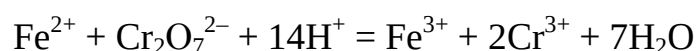
Лабораторная работа № 3

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (II)

Цель работы: определить массу железа (II) в растворе, используя метод потенциометрического титрования.

Сущность работы. Для потенциометрического титрования могут использоваться различные окислительно-восстановительные реакции. При этом индикаторным служит платиновый электрод, электродом сравнения – хлорсеребряный. В качестве измерительных приборов используются иономеры в режиме измерения потенциала, которые показывают изменение величины окислительно-восстановительного потенциала в ходе титрования.

При титровании соли железа (II) раствором дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) протекает реакция:



Она протекает в присутствии серной кислоты при обычной температуре. В этих условиях двухвалентное железо окисляется до трехвалентного, а дихро-

мат-ион превращается в ион хрома (III). Потенциал платинового электрода зависит от соотношения концентраций окисленной и восстановленной формы вещества. До точки эквивалентности в растворе присутствует окислительно-восстановительная пара $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. В точке эквивалентности вся соль железа (II) прореагировала, поэтому после точки эквивалентности потенциал раствора будет определяться окислительно-восстановительной парой $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$. На кривой титрования наблюдается резкий скачок, по которому находят объем титранта в конечной точке титрования, рассчитывают концентрацию и массу железа (II).

Реактивы, посуда и оборудование:

1. Стандартный раствор дихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0,0500 н.
2. 2 н. раствор серной кислоты.
3. Бюретка.
4. Мерная колба вместимостью 100,0 мл.
5. Мерная пипетка вместимостью 10,0 мл.
6. Стакан для титрования.
7. Ионномер любой марки; индикаторный электрод – платиновый; электрод сравнения – хлорсеребряный.
8. Магнитная мешалка.

Выполнение работы

1. Подготовка бюретки к титрованию.

Бюретку промывают дистиллированной водой, а затем ополаскивают 0,0500 н раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (точную концентрацию следует уточнить у преподавателя или лаборантов). Далее бюретку заполняют раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, удаляют воздух из нижнего капилляра, уровень жидкости выставляют на нулевое деление.

2. Проведение потенциометрического титрования.

В мерную колбу (100,0 мл) получают анализируемый раствор соли железа (II). Добавляют в нее 20 мл 2 н H_2SO_4 и доводят раствор до метки дистиллированной водой. В стакан для титрования отбирают аликвоту приготовленного раствора соли железа (II) (10,0 мл). Затем в него помещают стержень магнитной мешалки и электроды. При необходимости в стакан для измерения доливают дистиллированную воду, чтобы электроды оказались погруженными в раствор.

Избегайте добавления большого избытка воды!

Включают магнитную мешалку и ионномер в режиме измерения потенциала. 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 E , мВ.

Полученные экспериментальные данные записывают в таблицу.

Данные для построения кривой титрования

V (K ₂ Cr ₂ O ₇), мл							
E, мВ							

По данным точного титрования строят кривые титрования в координатах E, мВ – V(K₂Cr₂O₇), мл и ΔE/ΔV – V(K₂Cr₂O₇), мл. По кривым находят точки эквивалентности и определяют объем титранта, необходимый для достижения конечной точки титрования (V_{к.т.т.}). Используя полученное значение, находят массу железа m(Fe²⁺), г, в выданной для анализа пробе следующим образом.

Сначала по закону эквивалентов определяют концентрацию соли железа:

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{C_{\text{титранта}} \cdot V_{\text{к.т.т.}}}{V_{\text{ал}}},$$

где V_{ал} – объем аликвоты анализируемого раствора, мл; C_{титранта} – концентрация титранта, н.

Далее рассчитывают массу железа:

$$m_{\text{Fe}^{2+}} = C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot M_{\text{eq Fe}^{2+}} \cdot V_{\text{мерной колбы}},$$

где M_{eq Fe²⁺} – молярная масса эквивалента железа (II), г/моль; V_{мерной колбы} – объем мерной колбы, л.

Лабораторная работа № 4

ОСАДИТЕЛЬНОЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ

Цель работы: определить массу галогенид-ионов (Cl[–], Br[–], I[–]), используя метод потенциометрического титрования.

Сущность работы. Определение хлорид-, бромид- и иодид-ионов в растворе основано на их титровании нитратом серебра AgNO₃. В качестве индикаторного используется серебряный электрод, в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный заполненный раствором сульфата аммония (NH₄)₂SO₄. В данном случае нельзя заполнять хлорсеребряный электрод раствором хлорида калия, так как это помешает точному определению галогенид-ионов.

При добавлении титранта происходит осаждение труднорастворимых галогенидов серебра:



Потенциал индикаторного серебряного электрода связан с концентрацией ионов серебра в растворе. До точки эквивалентности ионов Ag^+ в растворе практически нет, так как они связываются в малорастворимые соли галогенидов. После того, как реакция осаждения полностью завершится, концентрация ионов серебра в растворе начнет резко возрастать за счет добавления избыточных порций титранта.

При этом резко изменяется потенциал серебряного электрода, что соответствует скачку на кривой титрования. Для нахождения объема титранта в конечной точке титрования и расчета массы галогенид-иона в растворе используют построение кривой титрования.

Реактивы, посуда и оборудование:

1. 0,01 н раствор AgNO_3 .
2. Насыщенный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
3. Бюретка.
4. Стакан для титрования.
5. Емкость для отходов серебра.
6. Иономер любой марки; индикаторный электрод – серебряный; электрод сравнения – хлорсеребряный (внутри заливают 1 М раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).
7. Магнитная мешалка.

Выполнение работы

1. Подготовка электродов к работе.

Для подготовки серебряного электрода к работе его на 1 – 2 мин погружают в раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и включают перемешивание магнитной мешалки. Затем электрод помещают в стакан с дистиллированной водой и перемешивают в течение 2 мин с помощью магнитной мешалки. Промывку водой следует выполнить 2 раза.

2. Подготовка бюретки к титрованию.

Бюретку промывают водой, а затем ополаскивают 0,01 н раствором AgNO_3 (точную концентрацию следует уточнить у преподавателя или лаборантов). Далее ее заполняют раствором нитрата серебра, удаляют воздух из нижнего капилляра, уровень жидкости выставляют на нулевое деление.

3. Проведение потенциометрического титрования.

Получают анализируемый раствор в стакан для титрования. К пробе добавляют мерным цилиндром 25 мл дистиллированной воды, погружают электроды. Включают иономер в режиме измерения потенциала и магнитную мешалку. 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 E , мВ.

Завершив титрование, растворы с осадком солей серебра надо слить в емкость для отходов с целью последующей переработки.

Полученные данные записывают в таблицу.

Данные для построения кривой титрования

V (AgNO ₃), мл							
E, мВ							

По данным точного титрования строят кривые титрования в координатах E, мВ – V(AgNO₃), мл и $\Delta E/\Delta V - V(\text{AgNO}_3)$, мл. По кривым находят точки эквивалентности и определяют объем титранта, необходимый для достижения конечной точки титрования ($V_{\text{к.т.т}}$). Используя полученное значение, рассчитывают массу определяемого галогенид-иона $m_{(\text{Hal}^-)}$, мг, в выданной для анализа пробе следующим образом:

$$m_{(\text{Hal}^-)} = C_{(\text{AgNO}_3)} \cdot V_{\text{к.т.т}} \cdot M_{(\text{Hal}^-)},$$

где $m_{(\text{Hal}^-)}$ – масса иодид-, бромид- или хлорид-иона, г; $C_{(\text{AgNO}_3)}$ – концентрация титранта, н; $M_{(\text{Hal}^-)}$ – молярная масса галогенид-иона, г/моль.

Лабораторная работа № 5

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИСОВОДОРОДНОЙ И БОРНОЙ КИСЛОТ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Цель работы: определить содержание хлористоводородной и борной кислот в анализируемом растворе, используя метод потенциометрического титрования.

Сущность работы. Примером потенциометрического метода определения, осуществляемого с большой точностью, может служить титрование хлористоводородной кислоты в присутствии борной. Так как константа диссоциации борной кислоты очень мала ($K_{\text{H}_3\text{BO}_3} \ll 10^{-7}$; $pK = 9,24$), то оттитровать ее по кислотно-основному методу непосредственно нельзя. Однако, если к раствору после завершения титрования HCl прибавить соответствующий лиганд (маннит, глицерин и т.д.), усиливающий кислотные свойства борной кислоты, то ее можно определить количественно.

Реактивы, посуда и оборудование:

1. Гидроксид натрия NaOH, 0,1 н стандартный раствор.
2. Маннит, сухой препарат.
3. Бюретка.
4. Мерная пипетка вместимостью 10,0 – 20,0 мл.
5. Стакан для титрования.
6. Иономер любой марки; индикаторный электрод – стеклянный; электрод сравнения – хлорсеребряный.
7. Магнитная мешалка.

Выполнение анализа

К аликвотной части анализируемого раствора (10 – 20 мл) в стакане для титрования добавляют 40 мл дистиллированной воды для погружения в раствор стеклянного электрода и электрода сравнения, включают мешалку и проводят ориентировочное титрование, прибавляя раствор титранта порциями по 1 мл. По отклонению стрелки на шкале рН-метра или иономера обнаруживают первый скачок рН, отвечающий оттитровыванию хлористоводородной кислоты. Затем к раствору прибавляют 1 г маннита и продолжают титрование до обнаружения второго резкого отклонения стрелки прибора, соответствующего значению рН конечной точки титрования (к.т.т.) борноманнитовой кислоты. Выполняют точное титрование новой аликвотной порции раствора в тех же условиях, прибавляя в области конечных точек титрант порциями по 0,1 мл.

Полученные данные записывают в таблицу.

Данные для построения кривой титрования

V (NaOH), мл							
рН							

По данным титрования строят кривые титрования в координатах рН – V и $\Delta\text{pH}/\Delta V - V$. По кривым находят точки эквивалентности и определяют объемы титранта, израсходованного на титрование по первому скачку рН (V_1) и по второму скачку рН (V_2).

Содержание соляной кислоты находят по первому скачку рН – объем V_1 , борной – вычитая из общего расхода титранта V_2 , отвечающего содержанию HCl и H_3BO_3 , объем V_1 . Рассчитывают содержание хлористоводородной и борной кислот в граммах по формуле:

$$m = \frac{V_{\text{к.т.т.}} \cdot C_{\text{H}} \cdot M_{\text{eq}} \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{ал}} \cdot 1000},$$

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_{H} – нормальность раствора титранта.

ГЛАВА 3. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

3.1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

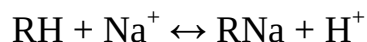
Ионообменная хроматография

Общие положения об ионном обмене

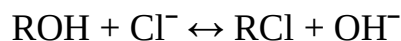
В основе методов ионообменной хроматографии лежит динамический процесс замещения ионов, связанных с неподвижной фазой, ионами элюента, поступающими в колонку. Основная цель хроматографического процесса – разделение органических и неорганических ионов с зарядом одного и того же знака. Удерживание в этих видах хроматографии определяется изменением свободной энергии реакции ионного обмена. Соотношение концентраций обменивающихся ионов в растворе и в фазе сорбента определяется ионообменным равновесием.

Физико-химические свойства ионообменников

Ионный обмен заключается в том, что некоторые вещества (ионообменники) при погружении в раствор электролита поглощают из него катионы или анионы, выделяя в раствор эквивалентное число других ионов с зарядом того же знака. Между катионообменником и раствором происходит обмен катионов, между анионообменником и раствором – обмен анионов. Катионообменники часто представляют собой специально синтезированные полимерные нерастворимые в воде вещества, содержащие в своей структуре ионогенные группы кислотного характера: $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{COOH}$; $-\text{OH}$; $-\text{PO}_3\text{H}_2$; $-\text{AsO}_3\text{H}_2$. Химические формулы катионообменников схематически можно изобразить следующим образом: RSO_3H , RSO_3Na или просто R-H , R-Na . В первом случае катионообменник находится в H -форме, во втором – Na -форме; R -полимерная матрица. Катионообменные реакции записываются как обычные химические гетерогенные реакции:



Анионообменники содержат в своей структуре ионогенные группы основного характера: $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, $=\text{NH}_2^+$, $\equiv\text{NH}^+$ и др. их химические формулы могут быть изображены как RNH_3OH и RNH_3Cl (или R-OH , R-Cl). В первом случае анионообменник находится в OH -форме, во втором – Cl -форме. Анионообменную реакцию можно записать следующим образом:



Известны амфотерные ионообменники, содержащие в своей структуре и кислотные и основные группы. Ионообменники, содержащие однотипные

(например, $-\text{SO}_3$) кислотные (основные) группы, называют монофункциональными; ионообменники, содержащие разнотипные (например, $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{OH}$) кислотные (основные) группы, – полифункциональными. Характер ионогенных групп легко определить потенциометрическим титрованием (катионообменники титруют щелочью, анионообменники – кислотой). Кривые титрования ионообменников аналогичны кривым титрования растворимых сильных кислот, слабых кислот и их смесей.

Ионообменники получают реакциями поликонденсации либо полимеризации. Методом поликонденсации чаще получают полифункциональные ионообменники, методом полимеризации – монофункциональные. Поликонденсацию или полимеризацию необходимо провести так, чтобы полученные линейные цепи были достаточно разветвлены и связаны друг с другом «мостиками». При получении катионообменников полимеризационного типа чаще в качестве сшивающего агента для создания межцепных (поперечных) связей применяют дивинилбензол (ДВБ). Пористость (сетчатость) ионообменника определяется степенью сшивания матрицы, которая характеризуется процентным содержанием ДВБ в полимерной смеси стиролов, используемых для синтеза. Процесс сшивания управляем, поэтому можно получать ионообменники нужной пористости. Процент ДВБ обычно составляет от 1 до 16. Наиболее часто используемые ионообменники содержат 4 – 9 % ДВБ.

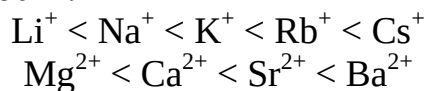
Максимальное количество ионов, которое может связать ионообменник, определяется его теоретической емкостью, последняя совпадает с содержанием в ионообменнике ионогенных групп. Емкость относят к единице массы или объема и обычно выражают в миллиэквивалентах или миллимолях на 1 г сухого или на 1 г набухшего ионообменника в H- или Cl-форме.

Ионообменники не растворимы в воде, но если сухой ионообменник поместить в воду, он будет ее поглощать, происходит его набухание. Причиной набухания является наличие в структуре ионообменников гидрофильных ионогенных групп. Чем их больше, чем выше емкость сорбента, тем более он склонен к набуханию. Набухание зависит не только от числа ионообменных групп, но и от их природы, степени изомеризации, заряда противоиона, от концентрации внешнего раствора (чем она меньше, тем больше набухание). Конечно, чем больше плотность матрицы (т.е. содержание ДВБ), тем меньше набухание ионообменника. В аналитической практике набухание может играть отрицательную роль – нарушается упаковка колонки (слой «дышит»). Поэтому в высокоэффективной ионообменной, ионной и ион-парной хроматографии применяют ионообменники малой емкости со сравнительно прочной структурой матрицы (практически ненабухающие).

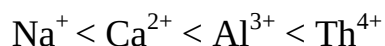
Селективность ионного обмена. Ионообменники, содержащие в своей структуре сильнокислотные и сильноосновные группы, вступают в реакции обмена с любыми ионами раствора, обладающими зарядом того же знака, что и знак противоиона. Такие ионообменники называют универсальными.

Экспериментально установлены ряды сродства или селективности ионов по отношению к ионообменникам. Так, при низких концентрациях раствора на

сильнокислотных катионообменниках ионы с одинаковым зарядом сорбируются в такой последовательности:



Для ионов с разными зарядами сорбируемость увеличивается с увеличением заряда:



Можно наблюдать обращение ряда с изменением условий проведения реакции ионного обмена. Ряды сродства установлены и для анионообменников, например для сильноосновного анионообменника сорбируемость анионов увеличивается в ряду:



Способы достижения селективности различны (например, присутствие органического растворителя в подвижной фазе).

Повышения селективности ионообменника можно добиться и другими путями. Так, изменяя пористости сорбента, т.е. число поперечных связей в матрице, можно создать ионитовые сита, проницаемые для одних ионов и способные к их обмену и непроницаемые для других. Можно также изменить природу и взаимное расположение ионогенных групп, а также получить сорбенты, способные к селективным химическим реакциям за счет комплексообразования в фазе ионообменников.

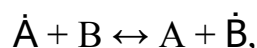
Неподвижные фазы. В ионообменной, ионной, ион-парной хроматографии в качестве неподвижных фаз используют органические и неорганические ионообменные материалы. Наибольшее значение имеют синтетические макро- и микросетчатые органические ионообменники. Эти ионообменники имеют большую обменную емкость (3 – 7 ммоль/г), их используют в классической ионообменной хроматографии, а также в ионной хроматографии в компенсационных колонках. Микросетчатые ионообменники способны к обмену ионами только в набухшем состоянии, макросетчатые – в набухшем и ненабухшем состояниях. Другим структурным типом ионообменников являются поверхностно-пленочные ионообменники, твердая сердцевина которых изготовлена из сополимеров стирола и дивинилбензола, стекла или силикагеля и окружена тонкой пленкой ионообменника. Толщина пленки 1 мкм, общий диаметр частицы 40 мкм. Недостатком таких сорбентов является достаточно большой диаметр их частиц и малая емкость из-за низкой удельной поверхности, что вынуждает работать с малыми пробами и высокочувствительными детекторами. Эти сорбенты достаточно быстро отравляются, их не регенерируют.

Подвижные фазы. Хроматографические разделения с использованием ионообменников чаще всего проводят в водных растворах, так как вода обладает прекрасными растворяющими и ионизирующими свойствами. Под действием воды молекулы пробы мгновенно диссоциируют на ионы, ионогенные груп-

пы ионообменников гидратируются и также переходят в полностью или частично диссоциированную форму. Это обеспечивает быстрый обмен противоионов. На элюирующую силу подвижной фазы основное влияние оказывает рН, ионная сила, природа буферного раствора, содержание органического растворителя или поверхностно-активного вещества (ион-парная хроматография).

Равновесие и кинетика ионного обмена

Ионообменное равновесие. Процесс ионного обмена обратим и стехиометричен. Состояние равновесия, к которому стремится система, называют ионообменным равновесием:



где А, В – ионы в растворе; $\dot{A}$, $\dot{B}$ – ионы в фазе ионообменника.

Термодинамическая константа равновесия определяется соотношением:

$$k_{B/A} = \frac{a_{\dot{B}} a_A}{a_B a_{\dot{A}}} = \frac{\chi_{\dot{B}} \chi_A \gamma_{\dot{B}} \gamma_A}{\chi_{\dot{A}} \chi_B \gamma_{\dot{B}} \gamma_{\dot{A}}},$$

где $a_{\dot{B}}$, a_A , a_B , $a_{\dot{A}}$ – активности соответствующих ионов в растворе и в фазе ионообменника;

γ_A , $\gamma_{\dot{A}}$, γ_B , $\gamma_{\dot{B}}$ – коэффициенты активности;

$\chi_{\dot{A}}$, $\chi_{\dot{B}}$ – эквивалентные доли противоионов А и В в ионообменнике;

χ_A , χ_B – эквивалентные доли тех же ионов в растворе, при этом $\chi_A + \chi_B = 1$, $\chi_{\dot{A}} + \chi_{\dot{B}} = 1$.

Количественный расчет равновесия затруднен, так как не существует независимых способов определения отношения коэффициентов активности в фазе ионообменника. Для описания ионообменного равновесия используют коэффициент селективности, исправленный коэффициент селективности и коэффициент распределения.

Коэффициент селективности отражает суммарный результат всех взаимодействий в фазе раствора и в фазе ионообменника, а также характеризует относительную способность ионообменника извлекать один из двух ионов из данного раствора, т.е. в количественной форме выражает относительный ионный состав двух фаз.

Для обмена противоионами разного заряда выражение для коэффициента селективности приобретает вид:

$$k_{B/A} = \frac{\chi_{\dot{B}}^a \chi_A^b}{\chi_{\dot{A}}^b \chi_B^a},$$

где а и b – заряды ионов А и В.

Коэффициент селективности вычисляют из экспериментальных данных. Если обменивающиеся ионы имеют одинаковые по величине заряд, то $k_{B/A}$ не зависит от единиц измерения концентраций в фазах раствора и сорбента. При обмене ионов с различным числом зарядов числовое значение $k_{B/A}$ зависит от размерности концентраций в обеих фазах. Для выражения концентрации в растворе обычно используют молярные и эквивалентные доли, для фаз ионообменника – молярные и эквивалентные доли.

Кинетика ионного обмена. При ионном обмене происходит перенос противоионов в фазе ионообменника и в растворе к границе раздела фаз и от нее. Переносу ионов в растворе к поверхности раздела фаз способствует перемешивание. Однако даже при самом эффективном перемешивании раствора зерно ионообменника окружено неподвижной жидкой пленкой раствора толщиной примерно $10^{-3} - 10^{-2}$ см. Процесс ионного обмена между зернами ионообменника и хорошо перемешиваемым раствором сходится к трем последовательным стадиям: диффузия обменивающихся противоионов через стационарную пленку, окружающую зерно ионообменника (пленка Нернста); диффузия их в зерне ионообменника; химический обмен. Последняя стадия протекает практически мгновенно, поэтому ионный обмен рассматривают как чисто диффузионный процесс, скорость которого определяется самой медленной стадией; либо диффузией в пленке (пленочная кинетика), либо диффузией в зерне (гелевая кинетика).

Применение ионообменной хроматографии

Это экспрессный метод определения органических и неорганических ионогенных соединений, сочетающий ионообменное разделение с высокочувствительным кондуктометрическим детектированием. Последнее возможно только при низкой фоновой электропроводности. Используют двух- и одноколоночные варианты.

В основу метода положено: элюентное ионообменное разделение катионов и анионов в разделяющей колонке, заполненной ионообменником низкой емкости; подавление фонового сигнала элюента в подавляющей (компенсационной) колонке, заполненной ионообменником с высокой емкостью; кондуктометрическое детектирование ионов после разделения (двухколоночный вариант).

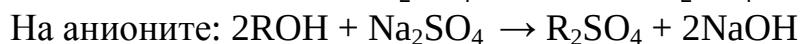
3.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

Цель работы: определение массы сульфата натрия в анализируемом растворе с применением ионообменных сорбентов.

Сущность работы: Методом кислотно-основного титрования определить содержание сульфата натрия нельзя. Чтобы это стало возможным применяют ионообменные смолы. Через слой КУ-2-8 в водородной форме (RH) или АВ-17 в гидроксильной форме (ROH) пропускают анализируемый раствор сульфата натрия. При этом происходят реакции обмена:



Образовавшуюся в результате реакции кислоту или щелочь, в количестве, эквивалентном взятой соли, оттитровывают соответствующим стандартным раствором с индикатором метиловым оранжевым или фенолфталеином.

Реактивы, посуда и оборудование:

1. Колонка с катионитом КУ-2-8- в Н-форме или анионитом АВ-17 в ОН-форме: высота слоя ионита 20 см, диаметр колонки 1 см.
2. Раствор Na_2SO_4 с концентрацией 0,25 моль/л.
3. Мерные колбы вместимостью 100,0 и 200,0 мл.
4. Конические колбы для титрования.
5. Индикаторы: метиловый оранжевый и фенолфталеин.
6. Мерные пипетки вместимостью 10,0 и 20,0 мл.
7. Стандартный раствор HCl (или NaOH) с концентрацией 0,05 моль/л.

Выполнение работы

Колонку с ионообменной смолой промывают перед работой небольшим количеством дистиллированной воды до отсутствия ионов водорода (ионов гидроксила) в вытекающем растворе. Уровень жидкости в колонке, готовой к работе, должен быть 0,5 см выше слоя ионообменника.

Необходимо следить за тем, чтобы в слой ионита не попадал воздух.

В мерную колбу емкостью 100,0 мл пипеткой отмеряют 20 мл исходного 0,25 М раствора сульфата натрия. Дистиллированной водой доводят объем жидкости в колбе до метки и перемешивают.

Приготовленный раствор сульфата натрия пропускают через колонку с ионообменником, приливая небольшими порциями. Вытекающий из колонки элюат собирают в мерную колбу емкостью 200,0 мл. Скорость пропускания раствора должна быть около 2 мл/мин (1-2 капли в секунду). Мерную колбу, в которой находился анализируемый раствор, несколько раз ополаскивают небольшими порциями дистиллированной воды и промывные воды пропускают через ионообменник. Затем ионит промывают 50 - 80 мл воды, объем в колбе с фильтратом доводят до метки, перемешивают и определяют содержание кислоты (основания), которое эквивалентно взятому для анализа количеству сульфата натрия.

В колбу для титрования отбирают пипеткой 10 мл раствора, прибавляют 2-3 капли индикатора и титруют до изменения окраски. Титрование проводят 3 раза.

Массу сульфата натрия вычисляют по формуле

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{C_T \cdot V_T \cdot M_{\text{eqNa}_2\text{SO}_4} \cdot V}{V_1},$$

где C_T – нормальная концентрация титранта, н; V_T – объем титранта, мл; V_1 – объем аликвоты, взятой для титрования, мл; V – объем элюата, мл; $M_{\text{eqNa}_2\text{SO}_4}$ – эквивалентная масса соли, г/моль.

Экспериментальные и расчетные данные заносят в таблицу.

Результаты титрования

№ п/п	$V_{\text{титр.}}$ мл	$m(\text{Na}_2\text{SO}_4)$
1		
2		
3		

Проводят статистическую обработку результатов (приложение 2), определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа. Результаты представляют в виде: $m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \pm \varepsilon_p$.

Лабораторная работа № 2

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЦИНКА И НИКЕЛЯ НА АНИОНИТЕ

Цель работы: провести разделение ионов цинка и никеля методом ионной хроматографии, оценить степень разделения ионов.

Сущность работы. В данной работе разделение катионов цинка и никеля основано на способности цинка (II) образовывать в растворе соляной кислоты комплексы состава $[\text{ZnCl}_3^-]$. Этот комплекс образуется и устойчив, если концентрация соляной кислоты будет не менее 2 моль/л. Ионы же никеля (II) в этих условиях подобных комплексов не образуют. При пропускании через колонку с анионитом в хлоридной форме солянокислого раствора, содержащего комплексные анионы $[\text{ZnCl}_3^-]$ и катионы никеля (II), первые поглощаются анионитом, а ионы никеля (II) остаются в растворе. Последующее извлечение ионов цинка из анионита осуществляют, промывая его дистиллированной водой. При этом хлоридный комплекс цинка разрушается и катионы цинка десорбируются (переходят в фильтрат).

Реактивы, посуда и оборудование:

1. Хроматографическая колонка.
2. Цилиндры вместимостью 20,0 – 25,0 мл (2 шт.).
3. Стакан вместимостью 100,0 мл.
4. Мерная колба вместимостью 50,0 мл.
5. Анионит АВ-17-8 в хлоридной форме (5 мл).

6. Соляная кислота с концентрацией 2 моль/л (300 мл) и 4 моль/л (50 мл).
7. Раствор сульфата цинка $C = 0,25$ моль/л.
8. Раствор сульфата никеля $C = 0,25$ моль/л.
9. Трилон Б, 0,25 М раствор.
10. Аммонийная буферная смесь.
11. Ацетатная буферная смесь.
12. Мурексид, ксиленоловый оранжевый.
13. Конические колбы вместимостью 250,0 мл.

Выполнение работы

Прежде чем приступить к разделению смеси ионов цинка и никеля, анионит подготавливают к работе. В стеклянную колонку загружают 5 мл набухшего анионита АВ-17-8 в хлоридной форме. Затем через колонку пропускают 20 мл 2,0 М раствора соляной кислоты. Раствор приливают небольшими порциями. Скорость пропускания раствора 4 мл/мин (3-4 капли в секунду). Когда весь раствор HCl будет пропущен, концентрация кислоты в колонке должна быть не менее 2 моль/л, что обеспечит хорошую сорбцию хлоридного комплекса цинка анионитом.

Затем проводят подготовку анализируемого раствора к работе. В мерную колбу вместимостью 50,0 мл помещают по 5 мл 0,25 М растворов сульфата цинка и сульфата никеля и приливают 25 мл 4 М раствора HCl. Полученный раствор является 2 М по соляной кислоте. Ионы цинка находятся в нем в виде отрицательно заряженных комплексных анионов.

Через слой анионита пропускают раствор, содержащий ионы цинка и никеля, приливая его небольшими порциями. Скорость пропускания должна быть 3 мл/мин. Стакан, в котором находится анализируемый раствор, несколько раз ополаскивают небольшими порциями 2 М раствора HCl и тоже пропускают через ионит. Вытекающий из колонки раствор собирают в мерные цилиндры по 15,0 мл, и в каждой из них определяют концентрацию ионов никеля комплексометрическим методом.

Количественное определение никеля (II). В коническую колбу вместимостью 250,0 мл отбирают мерной пипеткой 10 мл фильтрата, прибавляют цилиндром 20 мл дистиллированной воды, 5 мл аммиачной буферной смеси ($pH \sim 9$), немного сухого индикатора мурексида и титруют раствором трилона Б до перехода желто-оранжевой окраски раствора в ярко-сиреневую.

Для полного вымывания никеля из анионита через колонку пропускают 2 М раствор соляной кислоты, который тоже собирают в мерные цилиндры по 15 мл. Промывку кислотой прекращают, как только в вытекающем из колонки растворе ионов никеля не будет обнаружено, т.е. не будет происходить изменения окраски индикатора.

Если ионов никеля в фильтрате не обнаружено, уровень жидкости в колонке доводят до 0,3 см выше слоя ионита и для извлечения ионов цинка анионит промывают дистиллированной водой, приливая ее небольшими порциями.

Фильтрат также собирают в мерные цилиндры по 15,0 мл, и в них определяют концентрацию ионов цинка методом комплексонометрии. Промыву водой слоя анионита проводят до полного удаления из него ионов цинка.

Количественное определение цинка (II). В коническую колбу вместимостью 250,0 мл отбирают 10 мл фильтрата, прибавляют цилиндром 20 мл дистиллированной воды, 5 мл ацетатной буферной смеси (pH ~ 5), немного сухого индикатора ксиленолового оранжевого и титруют раствором трилона Б до перехода малиновой окраски в желтую.

Расчет концентрации ионов никеля и цинка в растворе (моль/л) проводят по формуле:

$$C_x = \frac{C_T \cdot V_T}{V_x},$$

где V_T – объем титранта, мл; C_T – концентрация титранта, моль/л; V_x – объем титруемого раствора, мл;

Результаты титрования ионов никеля и цинка представляют в виде таблицы.

Результаты титрования

№ фракции	Объем раствора, прошедшего через колонку, мл	Объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование аликвоты, мл	Концентрация ионов никеля и цинка в растворе, моль/л

По полученным экспериментальным данным строят выходную кривую в координатах $C - V$, где C – концентрация определяемых ионов в фильтрате, моль/л, V – объем раствора, пропущенный через колонку, мл.

Выходная кривая должна иметь два пика, принадлежащим индивидуальным ионам.

Об эффекте разделения ионов никеля и цинка на анионите АВ-17-8 в хлоридной форме можно судить, сопоставив общие количества разделяемых ионов, определенных в фильтрате $Q(Zn^{2+})$ и $Q(Ni^{2+})$ с их количествами, взятыми для разделения $Q_0(Zn^{2+})$ и $Q_0(Ni^{2+})$, т.е. рассчитать массовый коэффициент распределения D_m для ионов цинка и никеля:

$$D_m = Q/Q_0.$$

Степень разделения двух компонентов можно количественно оценить критерием разделения R_S :

$$R_S = \frac{2(V_2 - V_1)_1}{W_1 - W_2} = \frac{V_2 - V_1}{W_{0,5(1)} - W_{0,5(2)}},$$

где W_i – ширина пика в см; $W_{0,5(i)}$ – ширина пика на половине высоты ($h_{0,5}$), см.

Для успешного разделения ионов критерий разделения должен быть больше единицы.

Исходя из полученных данных, рассчитывают относительную ошибку определения ионов цинка и никеля по формуле

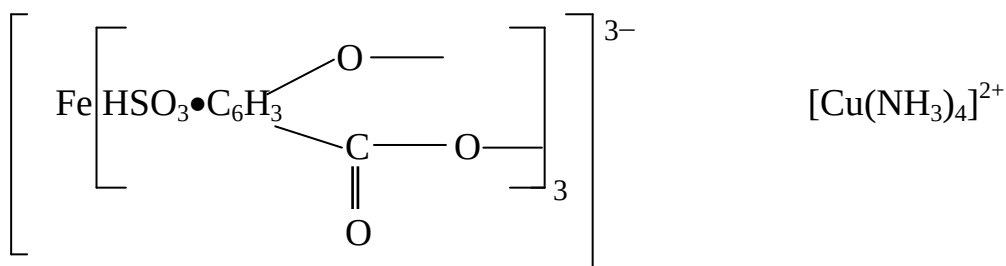
$$D(\%) = \frac{Q_0 - Q_{\text{Ме}}}{Q_0} \cdot 100\%.$$

Лабораторная работа № 3

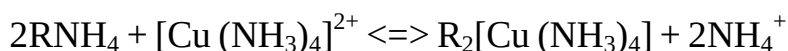
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Fe^{3+} И Cu^{2+} В ИХ СМЕСИ

Цель работы: определить содержание ионов железа (III) и меди (II) в растворе с предварительным разделением их на катионите.

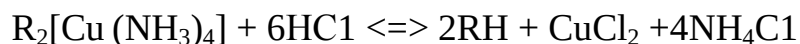
Сущность работы. Разделение катионов Fe^{3+} и Cu^{2+} методом ионообменной хроматографии основано на способности этих ионов в аммиачной среде в присутствии сульфосалициловой кислоты образовывать комплексные ионы противоположного знака – анионы трисульфосалицилата Fe^{3+} и катионы аммиаката Cu^{2+} .



При пропускании через колонку с катионообменником в NH_4^+ -форме смеси комплексных ионов отрицательно заряженный ион трисульфосалицилата железа не сорбируется на катионите, а комплексные катионы меди поглощаются катионообменником:



Ионы Cu^{2+} из катионообменника извлекают 2 М раствором HCl :



Содержание ионов железа определяют фотометрическим методом, ионов меди – методом йодометрического титрования

Реактивы, посуда и оборудование:

1. Хроматографическая колонка (диаметр 15 мм, длина 300 мм), содержащая 10 г катионообменника в Н-форме.
2. Пипетки вместимостью 20,0, 25,0 мл.
3. Мерные колбы.
4. Стаканы вместимостью 100,0 и 200,0 мл.

5. HCl, 2М раствор.
6. Раствор аммиака: концентрированный, 5 и 10 %-ный.
7. Сульфосалициловая кислота, 10 %-ный раствор.
8. Раствор железоммонийных квасцов ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$), содержащий 0,1 мг Fe^{3+} /мл.
9. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,1 н раствор.
10. Роданистоиодистый раствор.
11. Крахмал.
12. Анализируемый раствор: смесь солей железа и меди.
13. КФК-2, КФК-2МП или КФК-3.

Выполнение анализа. Колонку заполняют заранее подготовленным катионитом КУ-2 в H^+ -форме, строго соблюдая требования равномерной и плотной упаковки. Для этого на дно колонки помещают кусочек волокна, чтобы не забивалось отверстие в кране зернами катионита. Затем 10 г катионита засыпают в стакан, заливают дистиллированной водой, взбалтывают и переносят в колонку вместе с водой, избегая образования пузырьков воздуха. Заполненную колонку закрепляют в штативе строго вертикально. Над слоем катионообменника всегда должна находиться жидкость!

Переведение катионообменника в NH_4^+ -форму. Для перевода катионообменника из H^+ -формы в NH_4^+ -форму через катионообменник пропускают 100 мл 5 %-ного раствора аммиака. Жидкость в колонке спускают до верхнего слоя катионообменника.

Разделение смеси катионов. В стакан вместимостью 100,0 мл, содержащий 50 мл анализируемого раствора смеси ионов железа и меди, добавляют 30 мл 10 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты, перемешивают и приливают 20 мл концентрированного раствора аммиака. Полученную смесь пропускают через катионообменник КУ-2 в NH_4^+ -форме со скоростью 1-2 капли в секунду. Для полного вымывания ионов Fe^{3+} через колонку порциями по 10 - 15 мл пропускают около 200 мл промывной жидкости (смесь 20 мл 10 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты, 20 мл концентрированного раствора аммиака и 160 мл дистиллированной воды). Стакан, в котором находился анализируемый раствор, дважды ополаскивают промывной жидкостью и выливают ее в колонку. Вытекающий из колонки элюат с момента внесения в нее анализируемой смеси собирают в мерную колбу вместимостью 250,0 мл до метки и тщательно перемешивают (раствор 1). После извлечения комплексных анионов трисульфосалицилата железа катионообменник промывают 100 мл дистиллированной воды.

Ионы Cu^{2+} из катионообменника извлекают 2 М раствором HCl, пропуская около 250 мл кислоты порциями по 10 – 15 мл. Раствор, вытекающий из колонки, собирают в мерную колбу вместимостью 250,0 мл до метки и перемешивают (раствор 2). Катионообменник после извлечения ионов Cu^{2+} переведен в H^+ -форму и после отмывания от кислоты он может быть использован для работы.

Определение железа в виде трисульфосалицилата фотометрическим методом.

Железо (III) образует с сульфосалициловой кислотой ряд комплексных соединений в зависимости от кислотности раствора. При pH 1,8 – 2,5 образуется комплексное соединение фиолетового цвета, имеющее состав 1:1 (моносальфосалицилат железа). При увеличении pH от 4 до 8 образуется комплексное соединение, имеющее состав 1:2 (дисульфосалицилат железа). При pH 9 – 11,5 образуется комплекс, имеющий состав 1:3 (трисульфосалицилат железа), растворы которого окрашены в желтый цвет.

При pH > 12 происходит разложение комплексного соединения с выпадением осадка гидроокиси железа.

При определении железа предварительно строят градуировочный график зависимости оптической плотности A от концентрации ионов Fe^{3+} .

Для приготовления эталонных растворов в 5 мерных колб вместимостью 50,0 мл вводят 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30 мг ионов Fe^{3+} (отбирают соответственно 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мл раствора соли железа (0,1 мг/мл)), в каждую колбу добавляют по 5 мл 10 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты и 10 %-ного раствора аммиака, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

В отдельной мерной колбе на 50 мл готовят раствор сравнения: 10 мл дистиллированной воды, 5 мл 10 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл 10 %-ного раствора аммиака, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Измеряют оптическую плотность растворов при $\lambda = 400$ нм в кюветах с толщиной слоя $l = 5$ см.

По полученным данным, используя метод наименьших квадратов, определяют градуировочную зависимость, проверяя значимость коэффициента a (см. приложение 1), и строят градуировочный график в координатах $A = f(m_{\text{Fe}^{3+}}, \text{мг})$.

Для определения ионов Fe^{3+} в анализируемом растворе из мерной колбы, содержащей раствор трисульфосалицилата железа (раствор 1) отбирают пипеткой 25 мл, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, доливают до метки дистиллированную воду и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность в условиях, указанных при построении градуировочного графика.

Далее по градуировочной зависимости (по градуировочному графику) находят массу железа в анализируемом растворе $m_x(\text{Fe}^{3+})$, мг, и рассчитывают содержание ионов Fe^{3+} в анализируемой смеси (мг) по формуле (1):

$$m(\text{Fe}^{3+}) = m_x(\text{Fe}^{3+}) \cdot 10, \quad (1)$$

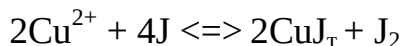
где 10 – отношение объема раствора 1 (250 мл) к объему аликвоты, взятой для определения (25 мл).

Измерение оптической плотности, определение концентрации по градуировочной зависимости (по градуировочному графику) и расчет массы железа проводят 3 раза.

Проводят статистическую обработку результатов (приложение 2), определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа. Результаты представляют в виде: $m_{\text{Fe}^{3+}} \pm \varepsilon_p$.

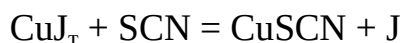
Определение меди методом иодометрического титрования.

Определение меди (II) основано на реакции:

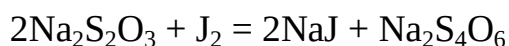


Хотя нормальный потенциал системы $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, равный 0,17 В, ниже потенциала системы $\text{I}_2/2\text{I}^-$, равновесие может быть смещено вправо вследствие малой растворимости CuI .

В присутствии достаточного избытка иодид-ионы служат не только восстановителем меди (II), но и осадителем меди (I). Титрование выделяющегося иода раствором тиосульфата натрия в присутствии осадка иодида меди (I) приводит к заниженным результатам, т.к. осадок CuI адсорбирует некоторое количество выделившегося иода. Для уменьшения адсорбции иода часть иодида меди (I) на поверхности осадка превращают в менее растворимый роданид меди (I):



Благодаря этой реакции адсорбированный иод освобождается и оттитровывается тиосульфатом натрия:



Определение проводят в кислой среде ($0,5 < \text{pH} < 4$), чтобы предотвратить гидролиз меди (II).

Для выполнения определения из раствора 2 калиброванной пипеткой отбирают 20 мл в колбу для титрования, прибавляют 2-3 мл 2 н раствора серной кислоты и 10 мл роданистоиодистого раствора. Выделившийся иод быстро оттитровывают 0,01 н раствором тиосульфата натрия.

К концу титрования, когда раствор станет бледно-желтым, прибавляют 2-3 мл крахмала. При этом раствор приобретает синюю окраску. Титрование заканчивают, когда исчезает синяя окраска раствора и остается розово-фиолетовый осадок.

Содержание меди (II) (мг) рассчитывают по формуле (2):

$$m_{\text{Cu}} = \frac{C_{\text{HNa}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{eqCu}} \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{ал}}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{HNa}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – нормальная концентрация раствора тиосульфата натрия, н;
 $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, мл;
 M_{eqCu} – эквивалентная масса меди, г/моль; $V_{\text{ал}}$ – объем аликвоты, взятой для титрования, мл; $V_{\text{к}}$ – объем колбы, мл.

Экспериментальное определение объема тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, и расчет массы меди (II) проводят 3 раза. Затем проводят статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа. Результаты представляют в виде:

$$m_{\text{Cu}^{2+}} \pm \varepsilon_p.$$

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 -го 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								
	$\sum_{i=1}^n C_i =$			$\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{X})^2 =$				

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	4
1.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	4
1.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	32
Лабораторная работа № 1. Спектрофотометрическое определение перманганат-иона	32
Лабораторная работа № 2. Фотометрическое определение железа и никеля при совместном присутствии в растворе	34
Лабораторная работа № 3. Определение меди (II) в виде аммиачного комплекса	37
Лабораторная работа №4. Определение меди (II) в виде аммиачного комплекса	39
Лабораторная работа № 5. Турбодиметрическое определение кальция	41
ГЛАВА 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ	44
2.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	44
2.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	63
Лабораторная работа № 1. Определение активности ионов натрия	63
Лабораторная работа № 2. Прямая потенциометрия. Определение концентрации ионов водорода.	65
Лабораторная работа № 3. Окислительно-восстановительное потенциометрическое титрование. Определение железа (II)	66
Лабораторная работа № 4. Осадительное потенциометрическое титрование. Определение галогенид-ионов	68
Лабораторная работа № 5. Потенциометрическое определение хлористоводородной и борной кислот при совместном присутствии	70
ГЛАВА 3. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	72
3.1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	72
3.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	76
Лабораторная работа № 1. Определение содержания сульфата натрия	76
Лабораторная работа № 2. Хроматографическое разделение ионов цинка и никеля на анионите	78
Лабораторная работа № 3. Определение ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} в их смеси	81
ПРИЛОЖЕНИЯ	86

У ч е б н о е и з д а н и е

**Магдыч Е.А.
Замыслова Т.Н.
Ведищева О.В.**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ АНАЛИЗА.
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ**

Учебно-методическое пособие

Редактор – О.В. Дмитриева

Изд. № 104/18. Объем 5,75 п.л.
РИИЦМ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»