

*В.П. Васильев, Р.П. Морозова,
Л.А. Кочергина*

ПРАКТИКУМ по аналитической ХИМИИ

Под общей редакцией проф. В.П. Васильева

*Рекомендовано Министерством образования
Российской Федерации
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению и специальности "Химия"*



МОСКВА
"ХИМИЯ"
2000

ББК 24.4
В 19
УДК 543 (076.5)

Федеральная программа
книгоиздания России

Рецензенты:

кафедра аналитической химии ЛТИ им. Ленсовета
(зав. кафедрой проф. *В.В. Бардин*);
канд. хим. наук *Е.Н. Дорохова*

Васильев В.П. и др.
В 19 Практикум по аналитической химии: Учебн. пособие
для вузов/В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина;
Под ред. В.П. Васильева. – М.: Химия, 2000, 328 с.
ISBN 5-7245-1050-2

Приведены общие рекомендации по приемам, правилам и технике работы в аналитической лаборатории, погрешностям и способам представления результатов.

Кратко изложены теоретические основы различных аналитических методов и приведены 40 лабораторных работ по химическим методам анализа (гравиметрии, титриметрии, включая комплексонометрическое титрование) и более 60 – по физико-химическим методам анализа (фотометрическим, спектральным, электрохимическим, хроматографическим).

Рекомендована тематика курсовых и учебно-исследовательских работ студентов, указана специальная литература.

Практикум предназначен для студентов химико-технологических специальностей вузов.

В 1707000000 – 011 Без объявл.
050(01) – 00

ББК 24.4

ISBN 5-7245-1050-2

©В.П. Васильев,
Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина, 2000

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	9
Введение.....	10
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ	
ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА И ТЕХНИКА РАБОТЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ	13
<i>Глава 1. Рекомендации по работе в лаборатории аналитической химии</i>	<i>13</i>
1.1. Содержание рабочего места в лаборатории	13
1.2. Правила ведения лабораторного журнала.....	14
1.3. Основные правила техники безопасности при работе в лаборатории.....	15
<i>Глава 2. Весы и техника взвешивания</i>	<i>16</i>
2.1. Технические весы.....	16
2.2. Аналитические весы.....	19
<i>Глава 3. Химическая посуда.....</i>	<i>26</i>
3.1. Подготовка посуды	26
3.2. Приемы работы с химической мерной посудой.....	28
3.3. Калибрование мерной посуды	34
<i>Глава 4. Химические реактивы и правила работы с ними.....</i>	<i>36</i>
<i>Глава 5. Основные приемы и техника общих операций в аналитической химии</i>	<i>40</i>
5.1. Осаждение.....	40
5.2. Фильтрование и промывание осадков.....	42
5.3. Высушивание и прокаливание осадков.....	46
5.4. Экстрагирование	47
<i>Глава 6. Разложение пробы и приготовление раствора для анализа</i>	<i>49</i>
6.1. Растворение	49
6.2. Сплавление	50
6.3. Минерализация	51
6.4. Приготовление раствора для анализа.....	52
<i>Глава 7. Погрешности анализа и представление результатов.....</i>	<i>53</i>
7.1. Пример статистической обработки данных	53
7.2. Построение градуировочного графика.....	56
Список рекомендуемой литературы к первой части	58
ЧАСТЬ ВТОРАЯ	
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	59
<i>Глава 8. Гравиметрический и электрогравиметрический анализы</i>	<i>59</i>
<i>Работа 8.1.</i> Определение сульфата	60
<i>Работа 8.2.</i> Отделение железа от магния и определение железа	62
<i>Работа 8.3.</i> Отделение кальция от магния и определение кальция.....	63
<i>Работа 8.4.</i> Разделение и определение меди и никеля методом электрогравиметрии	64

Глава 9. Титриметрический анализ	67
9.1. Основные термины и расчетные формулы	67
9.2. Виды титрования	69
9.3. Приготовление и стандартизация растворов титрантов	70
Глава 10. Кислотно-основное титрование	73
<i>Работа 10.1.</i> Приготовление и стандартизация 0,1М раствора хлороводородной кислоты	73
<i>Работа 10.2.</i> Приготовление и стандартизация 0,1М раствора щелочи	74
<i>Работа 10.3.</i> Определение содержания щелочи и соды при их совместном присутствии	77
<i>Работа 10.4.</i> Определение аммиака в солях аммония методом обратного титрования	79
<i>Работа 10.5.</i> Определение аммиака в солях аммония методом замещения	80
<i>Работа 10.6*.</i> Определение общей концентрации катионов в растворе с помощью ионообменной хроматографии	80
<i>Работа 10.7.</i> Определение эпоксидных групп в смолах	82
<i>Работа 10.8*.</i> Определение слабых оснований в среде ледяной уксусной кислоты	83
<i>Работа 10.9*.</i> Определение свободной щелочи в присутствии солей органических кислот	86
Вопросы	87
Глава 11. Осадительное титрование. Меркурометрия	88
<i>Работа 11.1.</i> Приготовление и стандартизация раствора нитрата ртути(I)	88
<i>Работа 11.2.</i> Определение галогенид-ионов	89
Вопросы	90
Глава 12. Комплексометрическое титрование	90
12.1. Меркуриметрия	90
<i>Работа 12.1.</i> Приготовление и стандартизация раствора нитрата ртути(II)	90
<i>Работа 12.2.</i> Определение хлорид-, бромид- и тиоцианат-ионов в растворе	92
12.2. Комплексометрия	93
<i>Работа 12.3.</i> Приготовление и стандартизация раствора этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА)	93
<i>Работа 12.4.</i> Определение никеля в растворе	94
<i>Работа 12.5.</i> Определение кобальта в растворе	94
<i>Работа 12.6.</i> Определение висмута	95
<i>Работа 12.7.</i> Определение свинца	95
<i>Работа 12.8.</i> Определение алюминия	96
<i>Работа 12.9.</i> Определение сульфат-иона в растворе	97
<i>Работа 12.10.</i> Определение кальция и магния при их совместном присутствии в растворе	98
<i>Работа 12.11.</i> Определение железа и алюминия	99
<i>Работа 12.12*.</i> Определение смеси железа, цинка и кальция	100
<i>Работа 12.13*.</i> Определение меди и цинка с предварительным разделением на катионите	102
Вопросы	103

Глава 13. Окислительно-восстановительное титрование	104
13.1. Перманганатометрия.....	104
<i>Работа 13.1.</i> Приготовление и стандартизация раствора перманганата калия по оксалату натрия	104
<i>Работа 13.2.</i> Определение железа(III).....	105
<i>Работа 13.3.</i> Определение диоксида марганца в пиролюзите.....	107
<i>Работа 13.4.</i> Определение кальция в растворе.....	109
<i>Работа 13.5.</i> Определение нитрит-ионов	110
<i>Работа 13.6.</i> Определение марганца (II).....	111
<i>Работа 13.7.</i> Определение цинка в цинковом порошке	112
<i>Работа 13.8*</i> . Определение окисляемости воды по методу Кубеля	113
<i>Работа 13.9*</i> . Определение глицерина	114
13.2. Иодометрия	116
<i>Работа 13.10.</i> Приготовление и стандартизация раствора иода	116
<i>Работа 13.11.</i> Приготовление и стандартизация раствора тиосульфата натрия	117
<i>Работа 13.12.</i> Определение меди.....	118
<i>Работа 13.13.</i> Определение дихромат-иона и железа(III) при их совместном присутствии в растворе.....	119
<i>Работа 13.14*</i> . Определение фенола и его производных (резорцина, пирокатехина).....	120
<i>Работа 13.15.</i> Определение содержания формальдегида в формалине ...	122
<i>Работа 13.16.</i> Определение гидрохинона хроматометрическим методом.....	123
Вопросы	124

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ (ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА... 125

Глава 14. Основные приемы определения и расчета концентрации	125
14.1. Прямые методы	125
14.2. Методы титрования	126
14.3. Расчеты результатов анализа	126

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА 131 |

Глава 15. Фотометрический анализ..... 131 |

15.1. Основные количественные соотношения	131
15.2. Приборы и техника измерений.....	133
<i>Работа 15.1*</i> . Разработка оптимальных условий фотометрического определения висмута на основе математического планирования эксперимента.....	149
<i>Работа 15.2.</i> Фотометрическое определение железа в присутствии никеля.....	154
<i>Работа 15.3*</i> . Определение железа в технической серной кислоте.....	155
<i>Работа 15.4.</i> Определение фторида аммония в электролите фторидного цинкования	158
<i>Работа 15.5.</i> Определение бора в природных водах	159
<i>Работа 15.6.</i> Определение фосфора в нитроаммофоске методом дифференциальной фотометрии	160
<i>Работа 15.7.</i> Ионообменное разделение железа и меди и их фотометрическое определение	161
<i>Работа 15.8.</i> Экстракционно-фотометрическое определение молибдена в растворах	163

<i>Работа 15.9.</i> Фотометрическое определение дихромат- и перманганат-ионов при их совместном присутствии.....	165
<i>Работа 15.10.</i> Фотометрическое определение железа и никеля при их совместном присутствии.....	167
<i>Работа 15.11.</i> Фотометрическое определение двух красителей при их совместном присутствии в растворе.....	169
<i>Работа 15.12.</i> Определение фенола в воздухе по поглощению в ультрафиолетовой области спектра.....	171
<i>Работа 15.13.</i> Определение молибдена в стали по поглощению в ультрафиолетовой области спектра.....	173
<i>Работа 15.14.</i> Определение примеси спирта в формалине по поглощению в ультрафиолетовой части спектра.....	174
<i>Работа 15.15.</i> Комплексонометрическое титрование железа и меди при их совместном присутствии в растворе.....	176
<i>Работа 15.16.</i> Комплексонометрическое титрование кальция и магния при их совместном присутствии в растворе.....	178
<i>Работа 15.17.</i> Фотометрическое титрование глицина в среде ледяной уксусной кислоты.....	180
Вопросы.....	182
Глава 16. Нефелометрический и турбидиметрический анализ.....	182
16.1. Основные количественные соотношения.....	182
16.2. Приборы и техника измерений.....	184
<i>Работа 16.1.</i> Турбидиметрическое (нефелометрическое) определение сульфат-иона.....	185
<i>Работа 16.2.</i> Нефелометрическое определение хлорид-иона в электролите никелирования.....	186
<i>Работа 16.3.</i> Фототурбидиметрическое определение кальция.....	187
Вопросы.....	188
Глава 17. Эмиссионный спектральный анализ.....	189
17.1. Основные количественные соотношения.....	189
17.2. Приборы и техника измерений.....	190
<i>Работа 17.1.</i> Качественный анализ образца с помощью стилоскопа.....	198
<i>Работа 17.2.</i> Полуколичественный анализ стали с помощью стилоскопа методом гомологических пар.....	199
<i>Работа 17.3.</i> Качественный анализ с помощью спектропроектора ПС-18.....	201
<i>Работа 17.4.</i> Пламенная эмиссионная спектроскопия. Определение калия в поваренной соли.....	204
<i>Работа 17.5.</i> Пламенная эмиссионная спектроскопия. Определение натрия, калия, кальция в соках методом добавок.....	205
Вопросы.....	207
Глава 18. Атомно-абсорбционный спектральный анализ.....	207
18.1. Основные количественные соотношения.....	207
18.2. Приборы и техника измерений.....	208
<i>Работа 18.1.</i> Определение цинка в бронзах.....	210
<i>Работа 18.2.</i> Определение меди в почвах.....	211
Вопросы.....	212
Глава 19. Люминесцентный анализ.....	213
19.1. Основные количественные соотношения.....	213
19.2. Приборы и техника измерений.....	213
<i>Работа 19.1.</i> Флуориметрическое определение бора.....	216
<i>Работа 19.2.</i> Флуориметрическое определение 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты.....	217
Вопросы.....	218

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	219
<i>Глава 20. Кондуктометрический анализ (анализ по электрической проводимости)....</i>	<i>219</i>
20.1. Основные количественные соотношения	219
20.2. Приборы и техника измерений.....	220
<i>Работа 20.1.</i> Кондуктометрическое титрование. Определение хлорводородной и уксусной кислот	228
<i>Работа 20.2.</i> Кондуктометрическое титрование. Определение соды и щелочи.....	229
<i>Работа 20.3.</i> Кондуктометрическое титрование. Определение <i>n</i> -фенилендиамина в среде ацетона	230
<i>Работа 20.4.</i> Высокочастотное титрование. Комплексонометрическое определение солей металлов (кальция, железа, никеля).....	232
<i>Работа 20.5*</i> . Высокочастотное титрование. Определение серы.....	234
<i>Работа 20.6.</i> Высокочастотное титрование. Определение глицина.....	236
<i>Работа 20.7*</i> . Высокочастотное титрование. Определение фенолов	237
Вопросы	240
<i>Глава 21. Потенциометрический анализ</i>	<i>240</i>
21.1. Основные количественные соотношения	240
21.2. Приборы и техника измерений.....	242
<i>Работа 21.1.</i> Прямая потенциометрия. Определение фторид-ионов в воде методом добавок	250
<i>Работа 21.2.</i> Потенциометрическое титрование. Определение хлорводородной и борной кислот в их смеси.....	251
<i>Работа 21.3.</i> Потенциометрическое титрование. Определение P_2O_5 в апатитовом концентрате.....	254
<i>Работа 21.4.</i> Потенциометрическое титрование. Определение иодид- и хлорид-ионов в их смеси.....	256
<i>Работа 21.5*</i> . Потенциометрическое титрование. Определение алюминия.....	258
<i>Работа 21.6.</i> Потенциометрическое титрование. Определение <i>n</i> -толуидина (или анилина).....	260
<i>Работа 21.7*</i> . Потенциометрическое титрование. Определение смеси аминокислот в среде ледяной уксусной кислоты.....	261
<i>Работа 21.8*</i> . Потенциометрическое титрование. Определение смеси серной кислоты с гидросульфатом натрия в среде ацетон – этиленгликоль	263
<i>Работа 21.9*</i> . Потенциометрическое титрование. Определение смеси хлороводородной кислоты и хлорида аммония в среде ацетон – этиленгликоль.....	265
<i>Работа 21.10.</i> Потенциометрическое титрование. Определение дибазола в среде ледяной уксусной кислоты	267
Вопросы	268
<i>Глава 22. Вольтамперометрический анализ</i>	<i>268</i>
22.1. Основные количественные соотношения	268
22.2. Приборы и техника измерений.....	271
<i>Работа 22.1.</i> Полярнографическое определение кадмия в металлическом цинке.....	274
<i>Работа 22.2.</i> Амперометрическое титрование. Определение цинка с гексацианоферратом(II) калия.....	275
<i>Работа 22.3*</i> . Амперометрическое титрование. Определение хрома в хроматном электролите.....	277

<i>Работа 22.4.</i> Амперометрическое титрование. Определение содержания тиомочевины в техническом продукте.....	279
Вопросы	280
Глава 23. Кулонометрический анализ	281
23.1. Основные количественные соотношения	281
23.2. Приборы и техника измерений.....	282
<i>Работа 23.1.</i> Кулонометрическое титрование. Определение тиосульфат-иона.....	286
<i>Работа 23.2.</i> Кулонометрическое титрование. Определение хлорид-иона.....	288
<i>Работа 23.3.</i> Кулонометрическое титрование. Определение уксусной кислоты.....	289
Вопросы	291
Глава 24. Хроматографический анализ	292
24.1. Основные количественные соотношения	292
24.2. Приборы и техника измерений.....	295
<i>Работа 24.1.</i> Газожидкостная хроматография. Разделение и определение компонентов смеси жидких хлорметанов.....	301
<i>Работа 24.2.</i> Газожидкостная хроматография. Определение микропримеси бутанола в сточных водах.....	302
<i>Работа 24.3.</i> Молекулярная адсорбционная жидкостная хроматография. Очистка хлорбензола и определение в нем примеси железа.....	303
<i>Работа 24.4.</i> Тонкослойная хроматография. Выделение и определение кадмия в сточных водах.....	304
<i>Работа 24.5*.</i> Бумажная хроматография. Определение никеля, кобальта и меди в воде.....	305
<i>Работа 24.6.</i> Ионообменная хроматография. Определение содержания гипса в цементах.....	307
Вопросы.....	309
Глава 25. Кинетические методы анализа	310
25.1. Основные количественные соотношения	310
25.2. Приборы и техника измерений.....	312
<i>Работа 25.1.</i> Определение молибдена в растворе	312
<i>Работа 25.2.</i> Определение кобальта в растворе.....	314
Вопросы	315
Глава 26. Учебно-исследовательская работа студентов (УИРС)	316
26.1. Цель, задачи и правила проведения УИРС	316
26.2. Рекомендуемые темы УИРС по химическим методам анализа (табл. 26.1).....	317
26.3. Рекомендуемые темы УИРС по разным технологическим производствам (физико-химические методы анализа)	319
Список рекомендуемой литературы ко второй части книги и к табл. 26.1.....	325
Список рекомендуемой литературы к третьей части книги	327
Приложение.....	328

ПРЕДИСЛОВИЕ

Практикум по аналитической химии вместе с учебником (Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х ч.) и пособием (Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах/Под ред. В.П. Васильева) входит в комплект материалов для изучения аналитической химии по программе химико-технологических вузов.

Практикум состоит из трех частей. Первая часть содержит общие сведения о правилах работы в лаборатории и технике безопасности, основные правила работы с химической посудой и реактивами, описание весов и техники работы с ними, приемы основных химико-аналитических операций (осаждение, фильтрование, экстрагирование и т.д.) и метрология анализа (погрешности измерений и представление результатов).

Вторая часть представляет собой непосредственно практикум: 40 работ по химическим методам анализа – гравиметрическому и различным титриметрическим, в том числе 10 работ по интенсивно развивающимся методам комплексонометрического титрования.

В третьей части освещены физико-химические (инструментальные) методы анализа: фотометрические, спектральные, электрохимические, хроматографические и кинетический анализ. Здесь изложены основы и техника выполнения более чем 60 работ с применением приборов отечественного производства. Сложные по химическим и физико-химическим методам анализа работы отмечены звездочкой.

Для фундаментальной подготовки и развития самостоятельности студентов в практикуме приведена тематика учебно-исследовательской работы студентов (УИРС) по химическим и физико-химическим методам анализа, которая может составить основу курсовых работ. Приведена рекомендуемая литература. Развитию самостоятельности будет способствовать также работа над вопросами в конце почти каждой главы.

В подготовке и проверке лабораторных работ вместе с авторами пособия принимали участие преподаватели кафедры аналитической химии Ивановского химико-технологического института: доценты Калинина В.Е., Шорохова В.И., Жуков Ю.А., Воробьев П.Н., Милюков П.М., Бородин В.А., Лыткин А.И. Авторы выражают им глубокую признательность.

Авторы искренне благодарны рецензентам – сотрудникам кафедры аналитической химии ЛТИ им. Ленсовета, руководимой проф. В.В. Бардиным, и доц. Е.Н. Дороховой – за сделанные замечания и предложения.

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия – наука о принципах и методах определения химического состава вещества и его структуры. Включает качественный и количественный анализы. Задача качественного анализа – обнаружение отдельных компонентов (элементов, ионов, соединений) анализируемого образца и идентификация соединений. Задача количественного анализа – определение количеств (концентрации или массы) компонентов. Некоторые современные методы анализа (например, эмиссионная спектроскопия) позволяют сразу получить информацию и о качественном составе образца и о количественном содержании отдельных компонентов.

В зависимости от природы обнаруживаемого или определяемого компонента различают: *элементарный, функциональный, молекулярный, фазовый, изотопный* и др. анализы.

Среди аналитических методов выделяют три основные группы методов: *методы разделения и концентрирования, методы определения и гибридные методы.* Основной задачей разделения является отделение мешающих компонентов или выделение определяемого компонента в виде, пригодном для качественного или количественного определения. Нередко при этом происходит концентрирование компонента. Однако в некоторых случаях определение какого-либо компонента проводят непосредственно в пробе без предварительного разделения. Методы разделения и определения иногда бывают связаны между собой очень тесно, образуя единое целое. Это так называемые *комбинированные, или гибридные, методы.* Например, в газовой хроматографии смесь разделяется на компоненты, и содержание компонентов определяется количественно по площади пика или другим хроматографическим характеристикам. Таким образом, газовая хроматография является одновременно и методом разделения, и методом определения.

В количественном анализе в зависимости от массы определяемого вещества выделяют *макрометоды* (навеска 0,1 г и больше), *полумикрометоды* (0,01–0,1 г), *микрометоды* (10^{-3} –0,01 г), *ультрамикрометоды* (10^{-6} г) и *субмикрометоды* (10^{-9} г).

По типам анализируемых веществ различают анализ металлов, анализ воды, газовый анализ, силикатный анализ, элементный анализ органических соединений и т.д.

Иногда в названии некоторых методов отражается целевая направленность: *судебный анализ, производственный анализ, арбитражный анализ* и т.д.

Известны и другие классификации аналитических методов.

Наиболее общий характер имеет классификация по свойству вещества, которое используют в анализе. Все методы аналитической химии основаны на измерении какого-либо свойства вещества, которое зависит от состава. Зависимость свойства от состава вещества называют *уравнением связи*. В общей форме уравнение связи имеет вид:

$$P = f(c),$$

где P – измеряемое свойство; c – концентрация.

Конкретный вид функциональной зависимости может быть линейным, логарифмическим и т.д.; в качестве уравнения связи могут быть использованы как теоретически обоснованные соотношения, так и эмпирически найденные зависимости между свойством и концентрацией.

В гравиметрических методах анализа измеряемым свойством является масса осадка, в фотометрических – интенсивность окраски раствора и т.д.

Почти до середины XX в. в практике аналитической химии использовали главным образом гравиметрический и титриметрический методы анализа. Этими методами выполняли основную массу анализов в химической, горнодобывающей, текстильной и других областях промышленности, в строительстве, сельском хозяйстве и т.д. Гравиметрические и титриметрические методики имеют достаточно высокую точность и универсальность, сравнительно просты и не требуют какой-либо сложной аппаратуры или измерительных приборов. Существенным достоинством их является то, что при использовании этих методов можно обходиться без стандартных образцов и градуировочных графиков. Эти методы относятся к *химическим методам*, их часто называют также *классическими*, имея в виду их “возраст” и отработанность соответствующих методик.

Не потеряли своего значения классические методы и в настоящее время. Их применяют при определении больших и средних содержаний определяемого компонента, т.е. содержаний, характеризующихся массовой долей в несколько процентов, и тогда, когда длительность анализа не имеет существенного значения.

Операции гравиметрического и титриметрического методов анализа (осаждение, фильтрование, титрование и т.д.) представляют для студента большую методическую ценность, поскольку развивают такие качества, как внимательность и аккуратность, столь необходимые в работе химика. По этим причинам значительная часть практикума посвящена описанию лабораторных работ по классическим методам анализа.

Примерно с середины XX в. или несколько ранее бурными темпами стали развиваться *физико-химические* и *физические методы анализа*. Это явилось ответом на требования отраслей промышленности и народного хозяйства, связанных с развити-

ем новой техники – атомной энергетики, ракетостроения, электроники и промышленности полупроводниковых материалов, исследованием космоса. Хотя такие методы, как эмиссионная спектроскопия и потенциометрия, были известны еще в XIX в., их интенсивное развитие и широкое практическое использование началось значительно позднее, когда потребовалось существенное увеличение чувствительности определений и уменьшение длительности анализа.

С развитием новой техники потребовалось снизить *предел обнаружения* до 10^{-5} – $10^{-10}\%$, так как при более высоком уровне загрязнений конструкционные и другие материалы нельзя было использовать в соответствующих областях промышленности. При этом уровне содержания примесей существенно менялись свойства металлов и других материалов. Хрупкие металлы становились пластичными, изменялись электрическая проводимость и другие свойства. Определение столь малых содержаний гравиметрическим или титриметрическим методами невозможно, и эта задача была решена с помощью физико-химических методов анализа.

Важнейшими особенностями этих методов анализа являются также их *экспрессность*, *возможность проводить анализ на расстоянии*, *выполнение анализа без разрушения образца*, *автоматизация процесса аналитического определения* и т.д. В настоящее время физико-химические методы анализа эффективно используют для контроля за уровнем загрязнения объектов окружающей среды – воздушного и водного бассейнов, почвы.

В физико-химических методах анализа используется специальная измерительная аппаратура – оптическая, электрохимическая и т.д. Поэтому нередко их называют *инструментальными*. Почти все физико-химические методы анализа являются относительными, или вторичными, так как требуются стандартные образцы, или эталоны. Погрешность анализа составляет в среднем 2–3%, что превышает погрешность классических методов анализа. Однако такое сравнение погрешностей не вполне корректно, так как в области концентраций $10^{-3}\%$ и менее классические методы анализа вообще непригодны.

Следует отметить, что химические и физико-химические методы анализа взаимно дополняют друг друга. Классические химические методы применяют для анализа больших и средних содержаний, а физико-химические – для определения малых и исчезающе малых концентраций. Кроме того, абсолютные, или первичные химические методы анализа часто используют для приготовления эталонов, т.е. стандартных образцов, в которых содержание определяемых компонентов устанавливается с высокой точностью.

Инженер-химик любой специальности должен уметь критически оценивать возможности разных аналитических методов, их достоинства и недостатки и обоснованно подходить к выбору оптимального метода анализа тех или иных объектов.

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА И ТЕХНИКА РАБОТЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Глава 1

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Практические занятия в лаборатории аналитической химии требуют соблюдения определенных правил и приемов работы, обеспечивающих успешное и безопасное выполнение аналитических операций. Для успешного эксперимента необходимо освоить ряд навыков, которые в дальнейшем будут полезны при работе и в других химических лабораториях. Эти правила и навыки необходимо знать, усвоить и неукоснительно выполнять.

1.1. Содержание рабочего места в лаборатории

Рабочее место аналитика – лабораторный стол, оборудованный полками и ящиками для хранения реактивов и посуды и оснащенный подводкой электричества, газа, воды и т.п.

Приступая к выполнению работы, студент должен внимательно прочитать ее описание и в соответствии с ним *подготовить необходимую посуду и реактивы*, расположив их так, чтобы удобно было ими пользоваться. Все лишнее следует убрать на полки или в ящики стола.

Одно из условий получения правильных результатов – *чистота рабочего места*, так как даже небольшие загрязнения посуды или реактивов могут значительно исказить полученные данные. Случайно разлитое на стол вещество нужно немедленно убрать, а стол хорошо вымыть.

По окончании работы растворы, которые еще понадобятся, следует убрать в ящик, а *приборы выключить* и зачехлить, после чего сдать рабочее место дежурному по группе или лаборанту. Исползованные растворы и реактивы, ставшие ненужными, выливают по указанию лаборанта, освобождают, моют посуду и убирают на место, где она должна храниться.

1.2. Правила ведения лабораторного журнала

Полная и своевременная запись хода и результатов анализа или другой выполняемой работы имеет гораздо большее значение, чем может показаться начинающему работнику. На практике часто приходится возвращаться к ранее полученным данным: составлять сводные отчеты, оформлять материал для публикации в печати, анализировать и сопоставлять результаты, полученные в течение определенного периода, или проверять их в сомнительных случаях. Поэтому форма записи экспериментальных и других данных должна содержать ряд обязательных сведений и быть в какой-то мере стандартной. Ниже даны общие рекомендации по ведению лабораторного журнала.

1. Для журнала рекомендуется взять общую тетрадь, в которой сразу же пронумеровать все страницы. Первые одну-две страницы следует оставить для оглавления, которое составляют по ходу работы. Результаты всех измерений или других операций записывают в журнал, используя правые страницы; левые страницы оставляют для расчетов. Категорически запрещается делать записи на разрозненных листках бумаги.

2. В журнале обязательно указывают дату выполнения эксперимента. Работа должна иметь название – заголовок, а каждый ее этап – подзаголовок, поясняющий выполняемую операцию. Кратко описывают ход работы и приводят название использованного литературного источника. Если анализ выполняется в точном соответствии с приведенной в литературе методикой, можно ограничиться лишь ссылкой на нее.

3. Результаты определений сводят в таблицы, в которых должны быть не только итоговые, но и все исходные и справочные величины. Графики должны быть построены на миллиметровой бумаге, с точными обозначениями величин на осях координат и с указанием их единиц измерения; графики снабжают заголовком, проставляют дату эксперимента и вклеивают в журнал.

4. Перед таблицей указывают тип и марку прибора, на котором проводились измерения, условия опыта (например, длину волны или силу тока и т.д.), а в самом отчете приводят принципиальную схему прибора с указанием его основных узлов.

5. Все записи следует сразу вносить в журнал, не надеясь на память. Записывать лучше чернилами. Нельзя ничего стирать и исправлять в журнале: в случае ошибки цифру или слово следует зачеркнуть, проставив исправленное над зачеркнутым или рядом с ним. Здесь же нужно пояснить причину исправления: “неправильный расчет” или “повторный результат” и т.д. Если неправильным оказался большой материал, не надо вырывать страницы из журнала: достаточно перечеркнуть их по диагонали, указав причину вычеркивания.

6. В конце каждого этапа экспериментальной работы приводят полученный результат измерений с указанием его погрешности, рассчитанной по правилам статистической обработки данных (см. гл. 7).

7. Каждую серию измерений сопровождают кратким выводом о том, что достигнуто, что следует повторить, что надо изменить при последующих экспериментах.

1.3. Основные правила техники безопасности при работе в лаборатории

1. Студент допускается к работе в лаборатории только после инструктажа по технике безопасности, что подтверждается подписью студента и лица, проводившего инструктаж, в специальном журнале.

2. Все студенты, прошедшие инструктаж, должны строго придерживаться правил техники безопасности. За несоблюдение правил установлена ответственность в административном или судебном порядке (с. 47–83, 49 КЗОТ РФ; ст. 137, 140 УК РФ).

3. Работа студента в лаборатории разрешается в часы, отведенные по расписанию, а также в дополнительное время, согласованное с преподавателем, под наблюдением преподавателя или лаборанта.

4. Запрещается принимать пищу в лаборатории, пробовать на вкус химические вещества, оставлять какие-либо вещества в посуде без соответствующей надписи.

5. Все растворы, не подлежащие сливу в канализацию (органические растворители, соли ртути и серебра, легковоспламеняющиеся жидкости, концентрированные кислоты и щелочи и т.д.), следует выливать в особые банки для слива, получив указание лаборанта.

6. Концентрированные кислоты и щелочи, сильнодействующие реактивы (бром и др.) надо хранить в вытяжном шкафу под тягой на подносе и не выносить их оттуда.

7. При всех работах с едкими веществами (кислоты, щелочи и др.) необходимо соблюдать максимальную осторожность, имея в виду, что несчастные случаи всегда происходят в результате неосведомленности, невнимательности или небрежности работающего.

8. Беря вещество для опыта, следует внимательно прочитать этикетку и проверить содержимое по качественным признакам (цвет, запах, консистенция и др.).

9. При попадании едкого вещества на стол или на пол следует это место сразу же засыпать песком, затем песок собрать и вынести из помещения. Облитое кислотой место промыть раствором соды.

10. Реакции, которые могут сопровождаться сильным разогревом (растворение кислот, щелочей), следует проводить только в посуде из химического стекла, а не в толстостенной посуде. При этом реакционный сосуд помещают в кристаллизатор.

11. Засыпать едкие жидкости в пипетку необходимо только с помощью груши или пневмонасоса, а не ртом.

12. Нагревать растворы на плитке следует только в посуде из химического стекла без пробки. При этом посуда должна быть сухой снаружи. Брать нагретые предметы необходимо с помощью полотенца или специальных напальчников.

13. Работать в лаборатории нужно только в халатах. Без спецодежды работать студенту не разрешается.

Глава 2

ВЕСЫ И ТЕХНИКА ВЗВЕШИВАНИЯ

2.1. Технические весы

Весы предназначены для измерения массы вещества. В зависимости от требуемой точности в лабораториях пользуются либо *техническими* или *технохимическими*, либо *аналитическими весами*. Технические и технохимические весы позволяют производить взвешивание с погрешностью до $\pm 0,01$ г с предельной нагрузкой до десятка килограммов (технические весы) и до 1 кг (технохимические). У аналитических весов различной конструкции предельная нагрузка изменяется от 20 до 200 г, и погрешность взвешивания составляет $\pm 0,0001$ г.

В лабораторной практике применяют разнообразные технические и технохимические весы. Более совершенны последние; они имеют *арретированное* и *балансировочное* устройства, повышающие надежность и стабильность показаний весов. К весам прилагается набор гирь, помещенный в футляр, – разновес. Масса гирь-разновесок разная – от 10 мг до 500 г; она обозначена цифрами на каждой гирьке.

Лабораторные технохимические весы Т-200 представлены на рис. 2.1. Перед началом работы весы устанавливают на ровной поверхности стола по отвесу *б*, вращая установочные винты *д*, и проверяют правильность работы весов. Для этого поворачивают ручку арретира *е* и наблюдают за колебанием стрелки: если она отклоняется вправо и влево на одинаковое число делений, весы работают правильно. Если отклонение в одну сторону немного больше, чем в другую, подвинчивают балансировочные гайки *з* на концах коромысла. Если разница в отклонении вправо и влево

Рис. 2.1. Лабораторные технико-химические весы Т-200:

1 – коромысло; 2 – серьги; 3 – балансирующие гайки; 4 – стрелка; 5 – разновес; 6 – отвес; 7 – чашки; 8 – установочные винты; 9 – арретир

значительная, проверяют правильность сборки весов и чистоту их деталей – призм, чашек и т.д.

Взвешиваемый предмет помещают на левую чашку весов, а разновески – на правую. Сначала ставят крупную гирьку, подходящую к массе предмета, затем последовательно заменяют ее или добавляют более мелкие гирьки, добиваясь состояния равновесия: при этом разница в колебаниях стрелки вправо и влево не должна быть более одного деления. Подсчитывают массу всех гирек на чашке, записывают ее и сразу же укладывают гирьки в футляр, еще раз проверяя суммарную массу.

Похожее устройство имеют распространенные в лабораториях **технические весы I класса ТП-1** (рис. 2.2). Они помещены в застекленный футляр с тремя дверцами. Гирьки с массой 1 г и более также находятся в специальном футляре, их помещают на чашку весов вручную. Миллиграммовые гирьки имеют вид проволочных колец 1; они находятся внутри весов и накладываются механически с помощью большого 2 и малого 3 лимбов. На лимбах имеются надписи, показы-

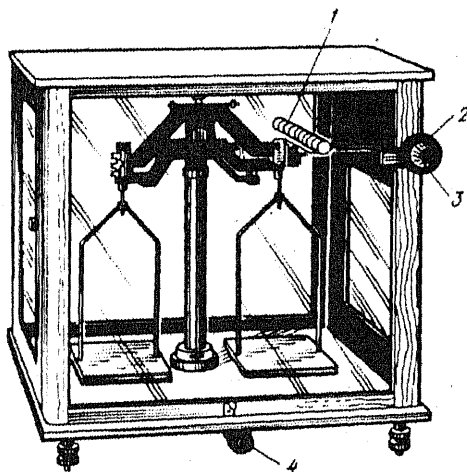
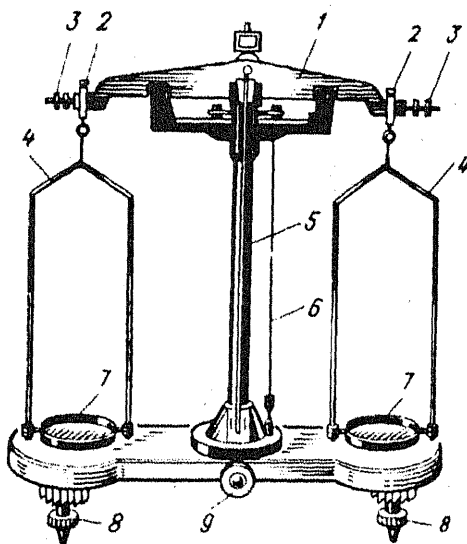


Рис. 2.2. Технические весы ТП-1:

1 – проволочные кольца;
2-3 – лимбы; 4 – арретир

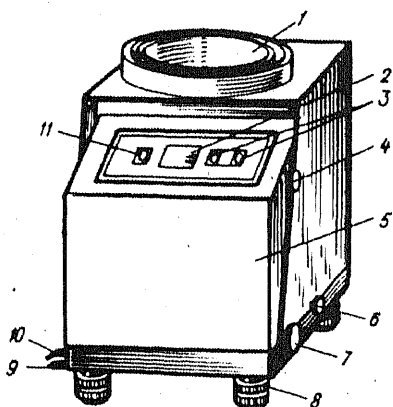


Рис. 2.3. Квадрантные весы ВЛК-500-гМ:
 1 – чашка; 2 – экран; 3, 11 – окна;
 4 – рукоятка делительного устройства;
 5 – передняя панель; 6 – ручка регулировки нуля; 7 – рукоятка гиревого механизма;
 8, 9 – установочные винты ножек;
 10 – тумблер

вающие массу гирь. Массу предмета находят как сумму массы гирь, взятых из разновеса, и гирек, наложенных с помощью лимбов.

При взвешивании на технических весах следует строго соблюдать общие правила, га-

рантирующие правильность взвешивания:

1. Все манипуляции с предметом и гирьками можно проводить только при арретированных весах (ручка 4 повернута влево до упора).

2. Нельзя взвешивать предметы, имеющие отличную от комнатной температуру.

3. Нельзя взвешивать сыпучие вещества непосредственно на чашке весов – следует помещать их в сухой стакан, тигель, бюкс или на часовое стекло.

4. Весы и гирьки необходимо содержать в чистоте и постоянно готовыми к работе.

Для быстрого и точного взвешивания очень удобны **квадрантные весы** с полным механическим гиреналожением. Внешний вид одной из моделей таких весов – ВЛК-500-гМ показан на рис. 2.3. Они заключены в футляр с застекленным экраном 2 и окнами 3 и 11. Тумблер 10 служит для включения подсветки экрана. На шкале, находящейся за экраном 2, имеется отсчетная отметка в виде двух треугольников. Регулировка нулевой отметки производится ручкой 6. Ручка 7 управляет гиревым механизмом (соответствующие показания – в окне 11). Рукоятка 4 управляет делительным устройством, которое позволяет снимать отсчет с точностью ± 10 мг (соответствующие показания в окнах 2 и 3).

Порядок взвешивания на весах ВЛК-500-гМ

1. Проверяют установку весов по уровню 9, находящемуся с левой стороны весов. При необходимости положение весов регулируют установочными винтами ножек 8.

2. С помощью шнура подсоединяют весы к электросети и включают тумблер 10.

3. При ненагруженной чашке весов 1 ручки 7 и 4 осторожным поворотом ставят в такое положение, чтобы в окнах 2, 3 и 11 была цифра 0 (полное отсутствие нагрузки на весы). В этом положении проверяют нулевую отметку: риска нуля по шкале в окне 2 должна находиться точно посередине между двумя треугольниками. В случае необходимости добиваются этого, вращая ручку 6.

4. Помещают взвешиваемый предмет на чашку весов 1. Если при этом в окне 2 появляется изображение шкалы, оперируют только ручкой 4. Если изображения шкалы нет, добиваются его появления плавным, без толчков, вращением рукоятки 7, а затем пользуются ручкой 4. Оперируя таким образом, следует найти положение, при котором отметка против какого-либо числа в окне 2 встала точно посередине между двумя треугольниками нулевой отметки.

5. Записывают отсчет, который складывается из: а) показаний в окне 11 (сотни граммов), б) показаний в окне 2 (десятки и единицы граммов), в) показаний в окне 3 (десятые и сотые доли грамма).

Модернизированные модели весов ВЛК с маркой ВЛКТ имеют механизм компенсации тары, который служит для ускорения процесса взвешивания.

2.2. Аналитические весы

Известны два типа аналитических весов: двухчашечные и одночашечные. Общей деталью для тех и других весов является коромысло, опирающееся на ребро призмы 1 (рис. 2.4), изготовленной из очень твердого материала — агата или искусственного сапфира. В двухчашечных весах опорная призма помещается точно в центре коромысла, так что плечи рычага L_1 и L_2 строго одинаковы по длине. Когда коромысло находится в горизонтальном

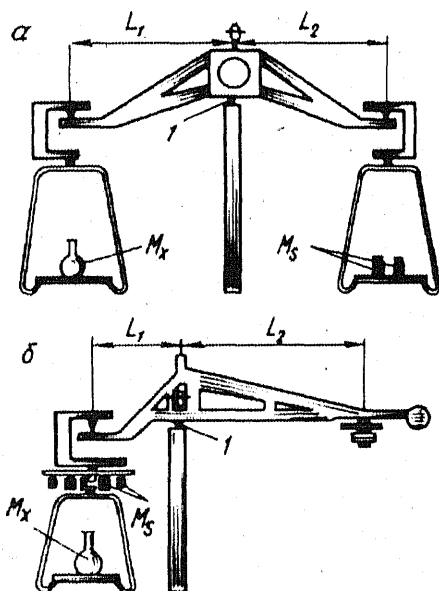


Рис. 2.4. Принцип действия двухчашечных (а) и одночашечных (б) весов

положении, $m_1 L_1 = m_2 L_2$, где m_1 и m_2 – массы, находящиеся слева и справа. Если на левую чашку весов помещают неизвестную массу m_x , равновесие коромысла нарушается и восстанавливается лишь тогда, когда на правую чашку будут помещены разновески массой m_s , равной m_x .

У **одночашечных весов** плечи L_1 и L_2 разные. Следовательно, в положении равновесия m_1 и m_2 также неодинаковы. Масса m_1 складывается из масс чашки, сережки, плеча L_1 и полного комплекта разновесок; масса m_2 – из масс плеча L_2 , демпфера и противовеса (произведение $m_2 L_2$ всегда постоянно). Если на чашку весов поместить взвешиваемую массу m_x , равновесие можно восстановить снятием массы m_s из набора разновесок. При этом $m_s = m_x$. Такой способ взвешивания называется взвешиванием методом замещения (способ Д.И. Менделеева). Техника взвешивания на двух- и одночашечных весах почти одинакова, хотя на последних взвешивание занимает меньше времени.

Важными характеристиками аналитических весов являются их чувствительность, а также цена деления шкалы. *Чувствительность* определяется числом делений шкалы, на которое отклоняется стрелка при нагрузке массой 1 мг. Выражается чувствительность в делениях шкалы на миллиграмм – дел/мг. С увеличением массы взвешиваемого предмета чувствительность весов уменьшается.

Ценой деления шкалы называют груз, необходимый для смещения стрелки шкалы на одно деление. Цена деления обратно пропорциональна чувствительности весов.

Равновесное положение стрелки ненагруженных весов называют *нулевой точкой*. При нагруженных весах это положение называют точкой равновесия. Определение нулевой точки необходимо проводить перед началом каждого взвешивания.

Следует отметить, что взвешивание дает представление не об истинной, а лишь о кажущейся массе предмета. В соответствии с законом Архимеда при взвешивании в воздухе предмет теряет в своей массе столько, сколько составляет масса воздуха, вытесненного этим предметом. Это в равной мере относится как к взвешиваемому телу, так и к разновескам, которые при этом используются. А так как объемы предмета и разновесок различны, то различны и потери в массе, и это приводит к погрешности при определении массы тела. Чтобы найти истинную массу предмета, следует ввести поправку на взвешивание его в воздухе. Однако эта поправка имеет заметную величину лишь при взвешивании больших масс, например при калибровке мерной посуды. В обычной аналитической практике ее можно не учитывать.

Чтобы получать правильные результаты при взвешивании и не вывести из строя весы, необходимо соблюдать ряд *общих правил взвешивания*.

1. Перед началом взвешивания проверяют состояние весов и устанавливают нулевую точку так, как это описано в указаниях по технике взвешивания.

2. Взвешиваемый предмет и гирьки помещают на чашки весов, а также снимают их только при закрытом арретире; открывать и закрывать арретир нужно медленно и плавно.

3. Предмет и гирьки помещают в центр чашки. Нельзя взвешивать предмет, имеющий температуру, отличную от температуры весовой комнаты. Гирьки берут только пинцетом и ставят не на рабочий стол, а только на весы или в футляр, где они хранятся.

4. Нельзя взвешивать влажные и грязные предметы. Сыпучие вещества нельзя помещать непосредственно на чашку весов или взвешивать на листе бумаги; взвешиваемое вещество должно быть только в бюксе, стаканчике или на часовом стекле. Жидкости, выделяющие пары, а также гигроскопические вещества взвешивают только в закрытом бюксе.

5. Все взвешивания при выполнении конкретной работы следует проводить на одних и тех же весах с использованием одного и того же набора гирек.

Ниже приводится описание устройства и техника работы на отечественных весах, наиболее распространенных в лабораториях, – АДВ-200, ВЛР-200 и ВАО-200.

Весы АДВ-200 – **аналитические демпферные весы** с предельно допустимой нагрузкой 200 г (рис. 2.5). Весы смонтированы на базисной доске 10 и помещены в футляр для защиты от пыли и колебаний воздуха.

Базисная доска опирается на два установочных винта 7, с помощью которых она устанавливается в горизонтальное положение, проверяемое по шаровому уровню. Для ускорения взвешивания весы снабжены демпферами 12 и специальным устройством для снятия и наложения мелких гирек без открывания дверцы 13. Демпферы – это устройства, сокращающие время, необходимое для успокоения коромысла.

Для уменьшения изнашиваемости

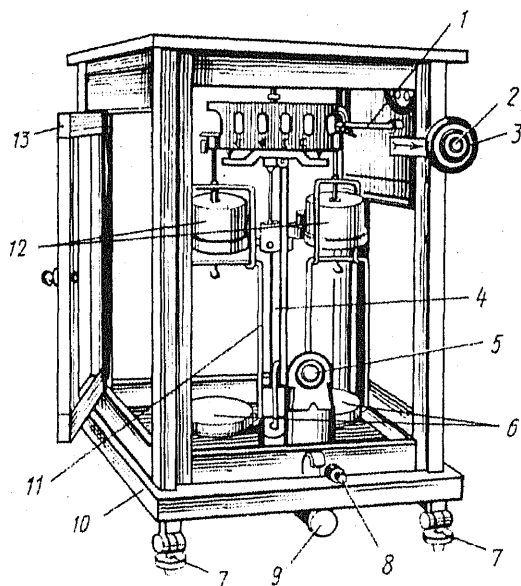


Рис. 2.5. Общий вид аналитических весов АДВ-200

рабочих частей весы снабжены *арретиром 9*, т.е. приспособлением, позволяющим поднимать коромысло весов и снимать нагрузку с призм. В нерабочем состоянии весы всегда должны быть арретированы. Помещать на чашки *б* весов или снимать с них предмет и разновески можно только предварительно арретировав весы.

Для удобства отсчета весы снабжены оптическим приспособлением со световым экраном *5 (вайтографом)*, на котором видно увеличенное изображение микрошкалы, прикрепленной к стрелке весов *4*. Микрошкала вправо и влево от нуля разделена на 10 больших делений, которые пронумерованы вправо от +1 до +10, а влево от -1 до -10. Каждое большое деление разбито на 10 малых. Весы отрегулированы таким образом, чтобы при нагрузке одной чашки на 10 мг стрелка отклонялась от нуля точно на 10 делений. Таким образом, цена одного малого деления равна 0,1 мг, или 0,0001 г. На правой сережке укреплен горизонтальная планка, на которую с помощью системы рычагов *1* навешиваются мелкие гирьки массой от 10 до 990 мг. Рычаги управляются поворотом двух лимбов *2* и *3*. На большом (внешнем) лимбе нанесены деления от 0 до 9, соответствующие 0, 100, 200 и до 900 мг. На малом (внутреннем) лимбе обозначены десятки миллиграммов (мг) – 0, 10, 20 и т. д. до 90 мг. К весам прилагается также комплект гирь массой от 1 до 100 г.

Техника взвешивания на весах АДВ-200

1. Включают весы в осветительную сеть с помощью штепсельной вилки через трансформатор.

2. Регулируют положение нулевой точки. Для этого, не открывая дверцы шкафа, осторожно поворачивают арретир *9* до отказа; при этом большой и малый лимбы *2* и *3* должны иметь нулевое положение. Автоматически включается лампочка, освещающая микрошкалу, и на экране вайтографа *5* появляется ее изображение. Когда колебания стрелки прекратятся, нуль шкалы должен совпасть с вертикальной риской на экране. Если совпадения нет, его следует добиться, вращая регулировочный винт *8*, находящийся под шкалой.

3. Взвешиваемый предмет помещают на левую чашку весов и закрывают левую дверцу *13*. На правую чашку помещают гирьку, масса которой примерно равна предполагаемой массе предмета. Очень осторожно приоткрывают арретир до того момента, как будет заметно отклонение стрелки (не до отказа, придерживая рукоятку арретира). Если стрелка отклоняется влево – гирька тяжелее, чем предмет. Закрывают арретир, убирают гирьку и ставят меньшую массу. Так поступают до тех пор, пока не будет найдена масса предмета с точностью до 1 г.

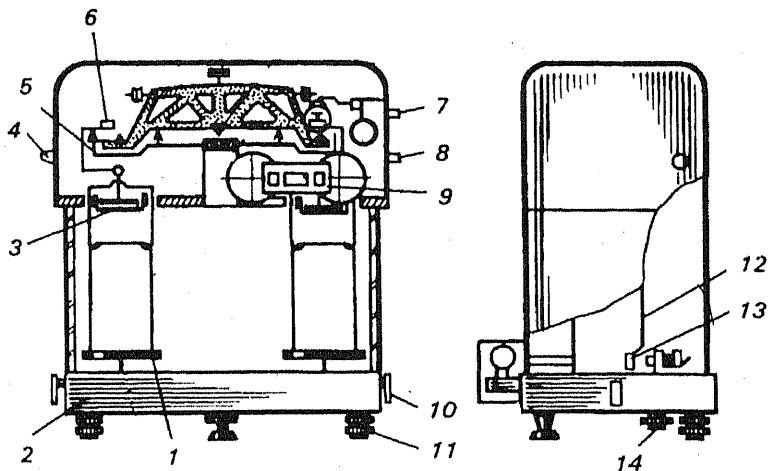


Рис. 2.6. Основные узлы аналитических весов ВЛР-200

4. Далее оперируют мелкими кольцевыми гирьками с помощью большого лимба 3. Для этого при закрытом арретире поворачивают лимб через одно деление так, чтобы цифра на лимбе находилась против штриха-указателя. Исчерпав возможности большого лимба, так же оперируют малым лимбом, подбирая массу с точностью до 0,01 г.

5. Открывают арретир до отказа и после прекращения колебаний стрелки делают отсчет по шкале экрана. Найденные две цифры приписывают к значению массы как тысячные и десяти-тысячные доли грамма. При этом необходимо, чтобы стрелка остановилась около делений, находящихся в положительной области. Если стрелка отклоняется в область отрицательных значений шкалы, надо закрыть арретир, уменьшить массу гирек на 0,01 г с помощью малого лимба 2 и снова открыть арретир до отказа.

Массу записывают числом, имеющим четыре значащих цифры после запятой: первый и второй знак записывают как показания большого и малого лимбов, третий и четвертый – как показания микрошкалы.

6. По окончании взвешивания закрывают арретир, убирают гирьки и предмет с чашек весов и оба лимба приводят к нулю.

Весы ВЛР-200 – лабораторные равноплечие весы с максимальной нагрузкой 200 г (рис. 2.6). Основные узлы весов ВЛР в принципе аналогичны деталям весов АДВ-200, описанным выше. Весы опираются на основание 2, горизонтальный уровень которого устанавливается двумя винтами 11. Ручка 14 служит для настройки четкости изображения шкалы 13, связанной со стрелкой 12. На правую и левую серьги 6 подвешены стаканы успокоителей

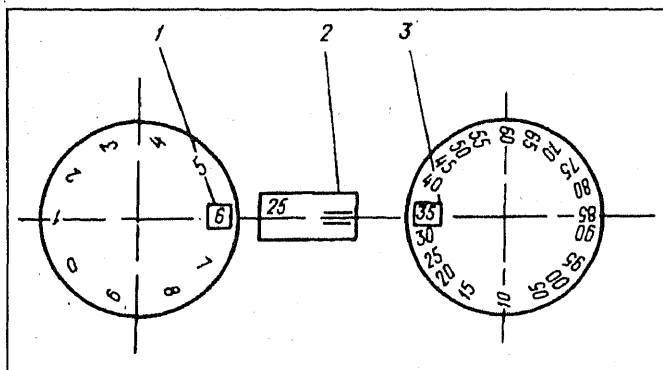


Рис. 2.7. Схема расположения показаний на экране весов ВЛР-200;

1 – отсчет по лимбу гиревого механизма; 2 – отсчет по шкале; 3 – отсчет по диску делительного устройства

колебаний (демпферы) 3 и чашки весов 1. При помощи гиревого механизма ручкой 7 производится наложение или снятие встроенных гирь на планку правой серьги. При этом в левом окне экрана 9 появляются цифры, указывающие массу навешенных гирь (в сотнях миллиграммов).

Включение весов производится поворотом любой из ручек 10 в верхнее положение. При повороте ручек в нижнее положение весы арретированы. Регулирование нулевого положения шкалы производится ручкой 4.

Весы имеют делительное устройство, позволяющее снимать отсчет на весах с точностью до 0,05 мг; отсчет снимается с диска в правом окне экрана 9. Диск делительного устройства разделен на 20 частей, которые обозначены цифрами от “00” до “95” через 5 единиц; полный оборот диска соответствует изменению отсчета по шкале на одно деление (1 мг). Установка отсчета производится ручкой 8.

На экране 9 снимаются отсчеты по лимбу гиревого механизма (левое окно), по шкале (средняя часть экрана) и по диску делительного устройства (правое окно). Схема расположения показаний на экране приведена на рис. 2.7. В соответствии со схемой отсчет на экране равен 625,35 мг, или 0,62535 г.

Техника взвешивания на весах ВЛР-200

1. Перед началом работы ручкой 8 (см. рис. 2.6) диск делительного устройства устанавливают на отметку “00” и ручкой 4 вводят нулевую отметку шкалы в отсчетную отметку экрана 9, изображенную в виде двух треугольников.

2. Включают весы в осветительную сеть с помощью шнура через трансформатор.

3. Взвешиваемый предмет помещают на левую чашку весов и уравнивают его накладными гирями из набора, а затем – встроенными гирями, навешивая их ручкой 7.

4. Плавным поворотом ручки 10 вводят весы в рабочее положение. При более или менее правильно подобранной массе гирь после включения весов на экране должно появиться изображение шкалы. Если оно не попадает на экран, следует арретировать весы ручкой 10 и изменить массу гирек, снимая или навешивая накладные или встроенные гири. Как только изображение шкалы будет выведено на экран 9, снимают отсчет, как указано на схеме (см. рис. 2.7). Если нет необходимости в высокой точности взвешивания, можно не пользоваться делительным устройством (ручка 8) и снимать отсчет на экране только по лимбу гиревого механизма (левое окно) и по шкале (средняя часть шкалы). Максимальная погрешность взвешивания без применения делительного устройства составляет $\pm 0,001$ г.

5. По окончании взвешивания весы арретируют, снимают нагрузку с обеих чашек и ручками 7 и 8 выводят механизмы на нулевые отметки, после чего весы выключают из сети.

Весы ВАО-200 – автоматические одночашечные весы с предельной нагрузкой 200 г (рис. 2.8) сверху закрыты крышкой 1. Взвешивание на таких весах производят без применения гирь из разновеса. Гири подбирают с помощью лимбов 3; показания массы считывают по лимбам и табло 6.

Коромысло весов укреплено на стойке, установленной на базисной доске. К плечу коромысла, несущего чашку, подвешено два ряда гирь, общая масса которых равна предельной нагрузке весов – 200 г. Чашка с гирями уравновешена на другом плече коромысла демпфером-противовесом.

Взвешивание производят методом замещения: уравнивают массу, находящуюся на чашке весов, путем снятия гирь с подвески.

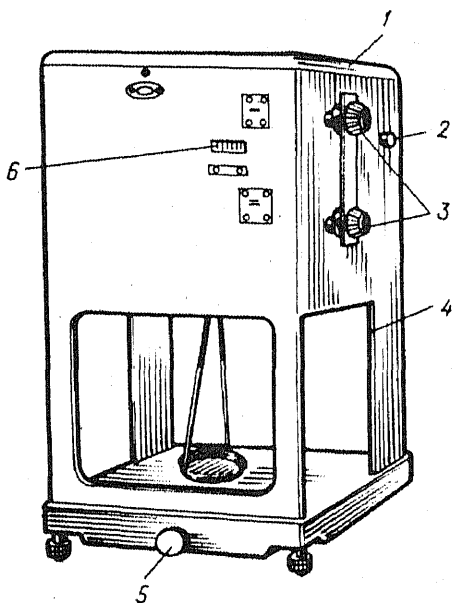


Рис. 2.8. Общий вид аналитических весов ВАО-200

Весы приводят в действие арретиром 5. Поворотом лимбов 3 снимают гири с коромысла. Установку на нуль осуществляют кнопкой 2.

Техника взвешивания аналогична соответствующим операциям для двухчашечных весов с той разницей, что исключено применение гирь из разновеса.

1. Включают весы в осветительную сеть через трансформатор. Лимбы 3 устанавливают на нулевые отметки.

2. Плавно поворачивают арретир 5 и с помощью кнопки 2 устанавливают шкалу на нуль.

3. Арретируют весы, помещают взвешиваемый предмет на чашку, закрывают дверцу 4 и с помощью лимбов 3 подбирают предполагаемую массу предмета. Осторожно поворачивают арретир и наблюдают изображение шкалы на световом табло 6. Если оно отсутствует, арретируют весы и изменяют нагрузку с помощью лимбов 3. Отсчет массы от 200 г до 100 мг производят по лимбам 3, а от 100 до 1 мг – по риску на световом экране б; цена основного деления шкалы – 1 мг.

Взвешивание при постоянной нагрузке стабилизирует цену деления, а взвешивание методом замещения устраняет погрешность от неравноплечности весов.

Из зарубежных весов, основанных на принципе взвешивания по замещению, следует отметить весы швейцарской фирмы "Mettler" и весы "Sartorius" (ФРГ).

Глава 3

ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА

3.1. Подготовка посуды

В аналитических лабораториях наиболее часто пользуются стеклянной посудой. Иногда также применяют посуду из фарфора, кварца, платины, полиэтилена, реже – из других материалов.

Чистота посуды, особенно мерной, имеет очень большое значение в анализе. Посуду можно считать чистой в том случае, если при выливании из нее воды на внутренних стенках не остается капель (абсолютная стекаемость). Мытье химической посуды сводится не только к удалению загрязнений, но и к обезжириванию ее внутренних стенок.

Для мытья стеклянной и фарфоровой посуды известно несколько рецептов моющих смесей.

Хромовая смесь является одним из лучших моющих средств. Она представляет собой раствор дихромата калия в концентрированной серной кислоте.

Для приготовления смеси растирают в фарфоровой ступке примерно 10 г $K_2Cr_2O_7$ и переносят в фарфоровую чашку. Приливают 100 мл концентрированной серной кислоты и нагревают на водяной бане при перемешивании до полного растворения дихромата. (**Работать под тягой!**) Хранят в банке с притертой пробкой.

Хромовая смесь является средством многократного использования. Непригодной для работы ее следует считать лишь тогда, когда она изменит свой цвет с оранжево-красного на зеленый вследствие восстановления Cr^{VI} до Cr^{III} .

Загрязненную посуду заполняют хромовой смесью на $1/3$ – $1/4$ объема и, вращая сосуд, осторожно смачивают его внутренние стенки, после чего смесь сливают в ту посуду, в которой она хранится. Сосуд оставляют на 1–2 мин, затем промывают не менее десяти раз свежими порциями водопроводной воды, а после этого два-три раза ополаскивают дистиллированной водой.

Перманганат калия применяют для мытья посуды в смеси с равным объемом концентрированной серной (но не соляной!) кислоты. Смешивание проводят непосредственно в моющемся сосуде: к $0,02M$ раствору $KMnO_4$ тонкой струйкой добавляют кислоту (при этом раствор разогревается), смачивают этой смесью стенки сосуда и моющий раствор выливают. Если после этого на стенках сосуда появится бурый налет, его смывают раствором щавелевой кислоты или раствором соли Мора. После обработки перманганатом посуду также хорошо промывают водопроводной, а затем два-три раза ополаскивают дистиллированной водой. Применяют и щелочной раствор перманганата (смесь 5%-го $KMnO_4$ и 10–20%-го раствора $NaOH$).

Карбонат натрия (сода) Na_2CO_3 применяют в виде подогретого до $70^\circ C$ концентрированного (30–40%-го) раствора. Это средство более безопасно при работе, но обладает меньшей эффективностью. После соды тоже необходимо многократно ополоснуть посуду водопроводной водой, а затем два-три раза – дистиллированной.

Для очистки тиглей – как фарфоровых, так и платиновых – используют обычно горячую соляную или азотную кислоту (1:1) (но не смесь их!). Если такая очистка неэффективна, то в тигле расплавляют пиросульфат калия и держат его в расплавленном состоянии 5–10 мин. После этого расплав выливают на камень или металлическую пластинку, а тигель обрабатывают соляной кислотой.

Новую или малозагрязненную посуду иногда достаточно вымыть водой с добавлением мыла или стирального порошка, не применяя специальных смесей. Сушить посуду после мытья следует далеко не всегда. Вымытую посуду надо перевернуть вверх дном, дать стечь воде, а затем вытереть снаружи чистым полотенцем (но не изнутри!). Если же посуду необходимо вы-

сушить, ее помещают в сушильный шкаф. Пользоваться посудой после этого можно лишь тогда, когда она остынет и примет температуру рабочего помещения. Полиэтиленовую посуду сушат при комнатной температуре.

Перед использованием посуду следует как-то пометить. На стеклянной посуде делают надписи специальным восковым карандашом или краской по сухой поверхности стекла. На фарфоровых тиглях, подвергающихся прокаливанию, делают метки насыщенным раствором хлорида железа(III), и тигли сразу же обжигают в пламени горелки или в муфельной печи: после обжига получается глазурованная постоянная метка, не стирающаяся при дальнейшей работе. Все пометки надо делать до начала эксперимента, особенно на той посуде, которую предполагается взвешивать.

3.2. Приемы работы с химической мерной посудой

Каждый химический анализ связан с точными измерениями массы или объема. Измерение массы выполняется с помощью аналитических весов. Для точного измерения объемов служит *мерная посуда* – пипетки, бюретки и мерные колбы.

Мерные колбы предназначены для отмеривания точного объема на вливание. Они представляют собой круглые плоскодонные сосуды с узким длинным горлом (шейкой). На шейке есть кольцевая метка, до которой следует наполнить колбу. Термин “на вливание” означает, что если наполнить мерный сосуд жидкостью точно до метки, то объем жидкости при комнатной температуре будет соответствовать вместимости, указанной на стенке сосуда. Мерные колбы могут иметь вместимость от 10 мл до 2 л; вместимость указывается на колбе заводом-изготовителем.

Мерные колбы применяют для приготовления стандартных растворов, а также для разбавления анализируемых проб перед взятием *аликвоты* (точно отмеренной кратной части общего объема) раствора для анализа.

Раствор, находящийся в колбе, доводят до метки в несколько приемов. Сначала наливают растворитель до 1/3 или 1/2 вместимости колбы и, не закрывая пробкой, кругообразными движениями

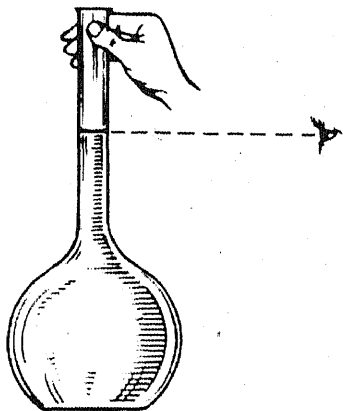


Рис. 3.1. Наблюдение за правильностью установки мениска в мерной колбе

Рис. 3.2. Пипетки:

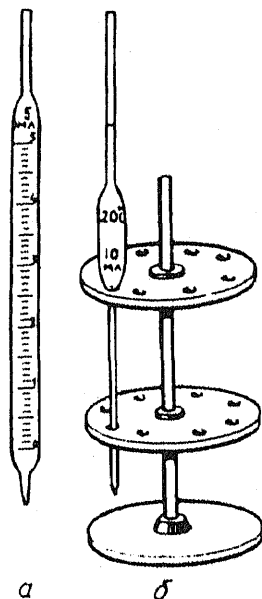
а – градуированная; б – простая

перемешивают содержимое колбы. Затем добавляют растворитель до горла колбы, после чего приливают его тонкой струйкой из промывалки, немного не доводя до метки. Последние порции растворителя приливают в колбу из капельницы или из промывалки до тех пор, пока вогнутый мениск своей нижней частью не сольется с линией метки (рис. 3.1). При этом после добавления каждой капли колбу поднимают перед собой за верхнюю часть шейки (выше метки) так, чтобы метка находилась на уровне глаз. Нельзя держать мерную колбу за ее нижнюю часть, иначе может произойти искажение объема за счет тепла, сообщаемого рукой. Следует также помнить, что растворитель, как и раствор в колбе, должен иметь температуру рабочего помещения. После доведения уровня жидкости до метки колбу закрывают пробкой и хорошо перемешивают полученный раствор, переворачивая колбу вверх-вниз.

Пипетки предназначены для точного измерения объемов растворов на выливание. Это означает, что если заполнить пипетку до метки, а затем вылить жидкость, ее объем будет соответствовать вместимости, указанной на пипетке. Пипетки бывают двух типов: градуированные (дифференциальные) и простые (рис. 3.2). Вместимость их – обычно от 1 до 100 мл – указывается изготовителем в верхней или средней их части. Пипетки вместимостью менее 1 мл называются *микropипетками*; с их помощью можно отбирать объемы, измеряемые десятими и сотыми долями миллилитра.

Техника работы с пипеткой

1. В соответствии с правилами мытья посуды (см. разд. 3.1) хорошо промывают пипетку одной из моющих смесей, а затем водой. После этого дважды ополаскивают ее тем раствором, точный объем которого отбирают для анализа. Для этого берут пипетку правой рукой, держа верхний конец (выше метки) большим и средним пальцами, погружают нижний конец пипетки в раствор и засасывают его с помощью груши до тех пор, пока уровень жидкости не поднимется до расширенной части



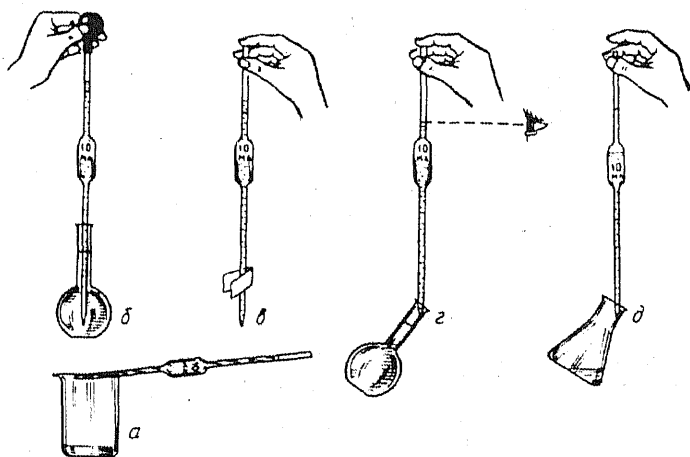


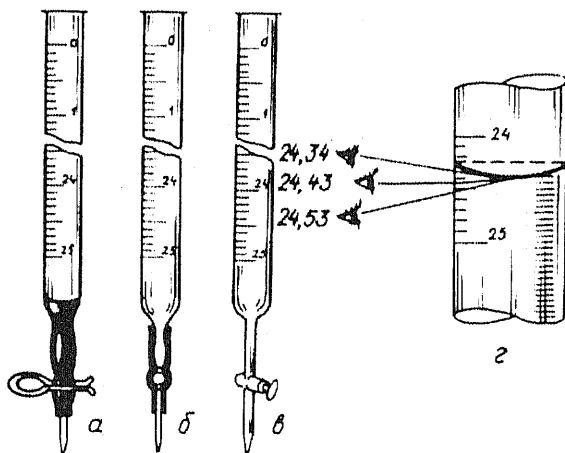
Рис. 3.3. Приемы работы с пипеткой

пипетки. Затем закрывают верхний конец указательным пальцем и вынимают пипетку из колбы. Держа ее над стаканом или над раковиной, придают ей горизонтальное положение и, вращая и чуть наклоняя пипетку (рис. 3.3, *a*), смачивают внутреннюю поверхность от нижнего конца до метки и немного выше. После этого жидкость сливают через *нижний конец пипетки* в раковину или стакан и повторяют ополаскивание. Нельзя сливать раствор через верхний конец пипетки, иначе он попадет в грушу.

2. Для отбора аликвоты раствора используют те же приемы, но всасывают жидкость до уровня, немного превышающего метку (см. рис. 3.3, *b*). Закрывают верхний конец пипетки указательным пальцем и вынимают пипетку с жидкостью из раствора.левой рукой обтирают снаружи нижнюю часть пипетки полоской фильтровальной бумаги (см. рис. 3.3, *в*).

3. левой рукой берут мерную колбу с раствором и держат ее в наклонном положении, а правой рукой приставляют нижний конец пипетки к внутренней стенке колбы. При этом пипетка должна находиться в строго вертикальном положении, а метка – на уровне глаз (см. рис. 3.3, *г*). Слегка приоткрывают указательный палец, удерживающий жидкость в пипетке, и дают раствору плавно стечь до тех пор, пока нижний край мениска не будет на уровне метки. Снова быстро прижимают палец к верхнему краю пипетки и переносят отобранную порцию жидкости в другой сосуд.

Рис. 3.4. Виды бюреток:
а – с зажимом Мора;
б – со стеклянным затвором-шариком; *в* – со стеклянным краном; *г* – отсчет по бюретке при различном положении глаза наблюдателя



4. Держа сосуд в левой руке в наклонном положении, а пипетку вертикально – в правой, прислоняют нижний конец пипетки к стенке сосуда и

открывают верхний конец ее (см. рис. 3.3, *д*). После того как стечет весь раствор, ждут еще 10–15 с. Небольшую часть раствора, которая остается в пипетке, нельзя выдувать или стряхивать: при строгом соблюдении правил работы с пипеткой эта оставшаяся часть всегда будет одной и той же. Ни в коем случае нельзя засасывать ртом летучие или ядовитые жидкости, а также концентрированные кислоты или щелочи. Для отбора такого рода жидкостей с помощью пипетки следует пользоваться резиновой грушей.

Бюретка является основным измерительным инструментом при титровании. Она представляет собой длинную стеклянную трубку, к суженному концу которой с помощью резинового шланга присоединяют оттянутый стеклянный капилляр (рис. 3.4, *а*, *б*). Затвором обычно служит стеклянный шарик, находящийся в резиновом шланге соответствующего размера и диаметра, или зажим Мора; чтобы заставить вытекать жидкость из бюретки, нужно слегка сжать резину сбоку в том месте, где помещается шарик. Для титрования веществ, которые разрушают резину (сильные окислители, крепкие кислоты и щелочи, органические растворители), пользуются бюреткой со стеклянным краном (рис. 3.4, *в*). Бюретка градуирована по длине на миллилитры и их десятые доли; сотые доли миллилитра отсчитываются на глаз. Вместимость обычных бюреток – 25 и 50 мл, реже используют бюретки на 100 мл.

Измерения объема с помощью бюретки делают и записывают с точностью до сотых долей миллилитра: 24,43 мл (а не 24,4 мл). Значение объема отмечается по нижнему уровню мениска, если раствор в бюретке прозрачен; при этом глаз наблюдателя должен находиться на уровне мениска (см. рис. 3.4, *г*). Повысить

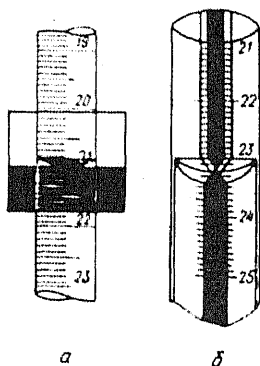


Рис. 3.5. Измерение объема раствора в бюретке:
а – с помощью экрана; б – с помощью цветной по-
лосы

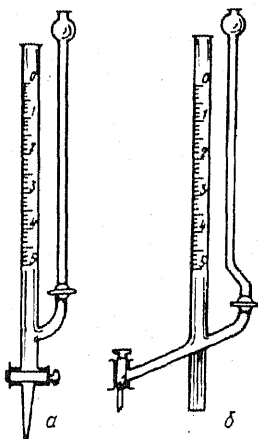
точность измерения объема по бюретке позволяет экран, сделанный из куска белого картона (примерно 5×5 см), нижняя половина которого окрашена черной тушью. На рис. 3.5, а показано, как пользоваться таким экраном; при этом мениск кажется более темным и отчетливым.

Быстрее и точнее можно произвести отсчет по бюретке с вертикальной цветной полосой на молочно-белом фоне (см. рис. 3.5, б). Мениск искажает полосу, и она кажется состоящей из двух сходящихся отрезков. В точке схождения и производят отсчет. Если раствор в бюретке непрозрачен (например, раствор $KMnO_4$), отсчет ведут по верхнему уровню жидкости.

При необходимости измерять небольшие объемы – от 5 мл до десятых долей миллилитра – пользуются микробюреткой; некоторые их типы показаны на рис. 3.6. Закрепляют микробюретку либо на специальной стойке, либо на штативе с помощью особых креплений.

Техника работы с бюреткой

1. Перед началом работы тщательно промывают бюретку в соответствии с указаниями, приведенными в разд. 3.1, после чего ее вытирают снаружи полотенцем. Из хорошо вымытой бюретки жидкость должна стекать, не оставляя капель на внутренней поверхности.



2. Дважды ополаскивают бюретку раствором, который в ней будет находиться; при этом раствор отбрасывают, сливая его частично через верхний конец бюретки, частично – через кран или капилляр, находящийся внизу.

3. Подготовленную к работе бюретку закрепляют вертикально в штативе, и через верхнюю ее часть наливают раствор так, чтобы его уровень был выше нулевой отметки (рис. 3.7, а).

Рис. 3.6. Некоторые типы микробюреток:
а – с прямым краном; б – с боковым краном

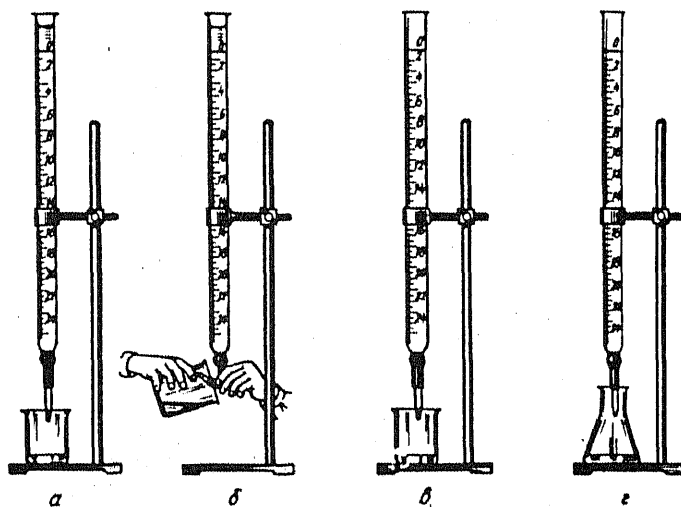


Рис. 3.7. Приемы работы с бюреткой

4. Удаляют пузырьки воздуха из нижнего оттянутого конца бюретки. Для этого отгибают его кверху и выпускают жидкость до тех пор, пока весь воздух не будет удален (см. рис. 3.7, б). Затем опускают капилляр бюретки вертикально вниз и только после этого прекращают подачу раствора. Из микробюретки воздух отсасывают с помощью резиновой груши.

5. Устанавливают уровень жидкости в бюретке на нулевое деление (см. рис. 3.7, в).

6. Для титрования опускают оттянутый конец бюретки (капилляр) в коническую колбу с анализируемым раствором так, чтобы он был направлен в центр колбы и почти весь находился в горле колбы по высоте (см. рис. 3.7, г).

7. Проводят титрование, для чего, нажимая левой рукой на резиновую трубку сбоку от шарика, сливают жидкость из бюретки в колбу, вращая последнюю правой рукой. Сначала титрант, находящийся в бюретке, сливают тонкой струйкой. Когда же окраска индикатора в месте падения капель титранта начнет изменяться, раствор приливают осторожно, по каплям, следя за тем, чтобы они попадали в раствор, а не оставались на стенках колбы. Титрование прекращают, когда наступает резкое изменение окраски индикатора от приливания одной капли титранта и записывают объем израсходованного раствора.

8. По окончании работы титрант из бюретки сливают, а бюретку промывают дистиллированной водой и закрывают верхнее отверстие колпачком для защиты от пыли.

3.3. Калибрование мерной посуды

Истинная вместимость мерной посуды несколько отличается от номинальной величины, указываемой заводом-изготовителем. Определяют истинную вместимость с точностью до сотых долей миллилитра путем калибрования. Для этого определяют точную массу вмещаемого посудой (или выливаемого из нее) объема воды и делят полученное значение на плотность воды с учетом температуры. Значение плотности воды при данной температуре берут из справочника.

Методика калибрования

1. Мерную колбу тщательно моют (см. раздел 3.1) и высушивают в сушильном шкафу. Промывалку с дистиллированной водой вносят в весовую комнату и выдерживают не менее 30–40 мин, чтобы она приняла температуру весовой комнаты.

2. Остывшую до температуры весовой комнаты колбу взвешивают на аналитических весах и записывают ее массу m .

3. Арретируют весы и, оставляя гирьки, снимают колбу с чашки весов. Наполняют ее дистиллированной водой до метки (см. раздел 3.2). На весах добавляют гирьки массой, приблизительно равной массе влитой в колбу воды. Помещают колбу с водой на чашку весов и взвешивают; записывают массу m_1 и температуру воды. По разности ($m_1 - m_2$) определяют массу воды, находящейся в колбе.

4. Снимают колбу с чашки весов, отливают некоторый объем воды и снова доводят ее уровень до метки. Еще раз взвешивают колбу с водой (m_2) и снова находят массу воды ($m_2 - m$) и записывают ее температуру.

5. Все операции повторяют еще раз, чтобы получить 2–3 результата взвешивания, отличающихся друг от друга не более чем на 0,1 г для колбы вместимостью 100 мл, 0,05 г – для колбы вместимостью 50 мл, 0,03 г – для 25 мл и т.д.

Таблица 3.1. Результаты калибрования мерной колбы

Масса колбы, наполненной до метки водой, m_n , г	Масса пустой колбы m , г	Масса воды, содержащейся в колбе, $m_n - m$, г	Температура воды, °С	Плотность воды ρ , г/мл	Объем колбы $\frac{m_n - m}{\rho}$, мл	Среднее значение объема колбы. V_k , мл
139,4507	39,6914	99,7593	21,6	0,9969	100,07	100,09
139,4768	39,6914	99,7854	21,8	0,9968	100,11	
139,4612	39,6914	99,7698	21,7	0,9969	100,08	

Данные заносят в табл. 3.1 и вычисляют объем калибруемой мерной колбы V_k как среднее из двух-трех сходящихся результатов, округляя его до сотых долей миллилитра.

Калибрование пипетки

1. Пипетку хорошо моют (см. раздел 3.1); сушить ее нет необходимости.

2. На аналитических весах взвешивают колбу с пробкой вместимостью 100–250 мл. Записывают ее массу m и снимают с весов.

3. Набирают в пипетку до метки дистиллированную воду (записать ее температуру), соблюдая все правила работы, и переносят ее в приготовленную колбу массой m . Закрывают пробкой и взвешивают сосуд с водой (m_1); по разности ($m_1 - m$) находят массу воды, содержащейся в пипетке. Снимают колбу с весов, не выливая содержащуюся в ней воду.

4. Еще раз набирают в пипетку воду и выливают ее в ту же колбу. Снова взвешивают, записывая массу m_2 , и по разности ($m_2 - m_1$) снова находят массу воды, соответствующую объему одной пипетки.

Отбор и взвешивание воды, содержащейся в пипетке, ведут до тех пор, пока не получат 2–3 результата, различающихся между собой не более чем на 0,02 г для пипетки вместимостью 20 мл, 0,05 г – для пипетки вместимостью 50 мл и т.д. Данные заносят в табл. 3.2 и вычисляют объем воды в калибруемой пипетке V_n , округляя результат до сотых долей миллилитра.

Таблица 3.2. Результаты калибрования пипетки

Масса сосуда, г	Масса воды в объеме пипетки $m_n - m_n - 1$, г	Температура воды, °С	Плотность воды ρ , г/мл	Объем пипетки	Средний объем пипетки V_n , мл
				$\frac{m_n - m_n - 1}{\rho}$, мл	
Масса пустого сосуда $m = 36,7948$	20,0288	21,5	0,9968	20,09	20,08
Масса сосуда после вливания одной пипетки воды $m_1 = 56,8236$	20,0149	21,5	0,9968	20,06	
Масса сосуда после вливания двух пипеток воды $m_2 = 76,8385$					

Калибрование бюретки

Бюретку калибруют, взвешивая воду с интервалом в 5 или 10 мл, всегда начиная от 0: 0–5 мл, 0–10 мл и т.д. Взвешивают воду в бюксе или колбе с точностью до 0,005 г. Делают не менее трех определений и вычисляют среднее, округляя его до сотых долей миллилитра. Составляют таблицу поправок, аналогичную табл. 3.3, которой пользуются при работе с бюреткой.

Таблица 3.3. Результаты калибрования бюретки

Интервал значений объема	Средняя масса воды, г	Объем бюретки, мл	Поправка, мл
0,00–10,00	9,98	10,01	+0,01
0,00–20,00	19,92	19,99	–0,01
0,00–30,00	29,88	29,98	–0,02
0,00–40,00	39,86	40,01	+0,01
0,00–50,00	49,83	50,00	±0,00

Глава 4

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ И ПРАВИЛА РАБОТЫ С НИМИ

Классификация реактивов

В количественном анализе следует применять возможно более чистые реактивы. В зависимости от количества примесей отечественные реактивы делят на *химически чистые (х.ч.)* – содержат не более 0,05% примесей, *чистые для анализа (ч. д. а.)* – не более 0,1% примесей, *чистые (ч.)* – 1,0–0,1%, *очищенные (оч.)* и *“технические” (техн.)*. В последние десятилетия распространены реактивы *особой чистоты (ос. ч.)* и *высшей очистки (в. оч.)*. Допустимое содержание примесей устанавливается ГОСТом и указывается на этикетке.

Зарубежные реактивы имеют несколько другую маркировку: наилучшими из них являются *чистые для анализа (p.a. – pure for analyse)*, на втором месте – химически чистые (*c.p. – chemically pure*).

Не следует использовать неизвестные или сомнительные реактивы. При работе следует применять реактив именно той марки, которая указана в прописи. Одну и ту же серию определений, включая и градуировку, необходимо выполнять с реактивом одной и той же партии (номер партии указан на этикетке).

Правила работы с реактивами

Твердые реактивы

1. Реактив берут из банки фарфоровым или стеклянным шпателем. Металлический шпатель применять не рекомендуется.

2. Просыпавшийся на стол реактив нельзя высыпать обратно в ту же банку во избежание загрязнений.

3. Взвешивать реактивы можно только в сухом стаканчике или на часовом стекле.

4. Отобранную порцию реактива следует пересыпать в чистый и высушенный стакан или бюкс с крышкой; хранить сухие вещества в бумаге ни в коем случае нельзя.

Жидкие реактивы

1. Растворы хранят в склянках, снабженных пробкой (лучше стеклянной) и четкой этикеткой с указанием названия реактива, его формулы, марки, концентрации и даты приготовления. Применение корковых и резиновых пробок нежелательно. В крайнем случае, резиновые пробки перед употреблением надо прокипятить в воде.

2. Растворы веществ, разлагающихся на свету, нужно хранить в темных или желтых склянках.

3. Растворы аммиака и едких щелочей не рекомендуется хранить в стеклянной посуде, так как они при этом загрязняются веществами, перешедшими в раствор из стекла, — соединениями натрия, кальция, кремниевой кислотой и др. Лучше хранить аммиак и щелочи в посуде из полиэтилена.

4. Нельзя класть пробки, закрывающие растворы, прямо на стол; отлитый из склянки реактив нельзя возвращать обратно в склянку, и т.д.

5. Все растворы следует готовить на дистиллированной воде, а при определении микропримесей и при работе с особо чистыми веществами пользоваться только дважды перегнанной водой — *бидистиллятом*.

Приготовление дистиллированной воды

На качество дистиллированной воды следует обратить особое внимание. Время от времени ее чистоту необходимо контролировать, определяя электрическую проводимость или выпаривая 1 л воды в платиновой чашке. Хорошей считается вода, имеющая электрическую проводимость $1 \cdot 10^{-6}$ См/см; при выпаривании 1 л такой воды дает сухой остаток массой около 1 мг.

Дистиллированную воду получают путем очистки водопроводной воды от большей части растворенных в ней солей.

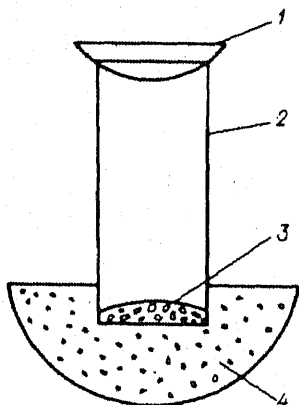
Обычно для этой цели используют изготовленные заводским способом лабораторные установки – *дистилляторы*. В отдельных случаях, когда нужна особо чистая вода, дистиллят еще раз перегоняют в установках, собранных из химически стойкого (лучше кварцевого) стекла. Вполне удовлетворительную по качеству воду получают также с помощью ионообменных колонок, выпускаемых промышленностью.

Очистка реактивов

Недостаточно чистые реактивы подвергают дополнительной очистке. Для этого используют чаще всего перекристаллизацию, возгонку, перегонку и экстракцию.

Перекристаллизация из насыщенных растворов широко применяется для очистки твердых реактивов. Для этого очищаемое вещество растворяют в малом объеме горячей воды, стараясь получить насыщенный при данной температуре раствор. Затем его отфильтровывают через воронку для горячего фильтрования и фильтрат быстро охлаждают. При этом часть вещества выделяется из раствора в виде кристаллов, а растворенные примеси остаются в маточном растворе. Отделив кристаллы от раствора фильтрованием, получают чистое вещество. Отфильтрованные кристаллы помещают между листами фильтровальной бумаги, а затем сушат на воздухе. В некоторых случаях перекристаллизацию проводят дважды – это повышает степень очистки, но выход вещества при этом уменьшается.

Иногда для очистки твердых веществ проводят *возгонку*, или *сублимацию*. Подвергают этой операции те вещества, которые обладают способностью при нагревании испаряться, не плавясь (иод, сера, хлорид аммония и др.). При охлаждении пары таких веществ переходят в твердое состояние, минуя жидкую фазу.

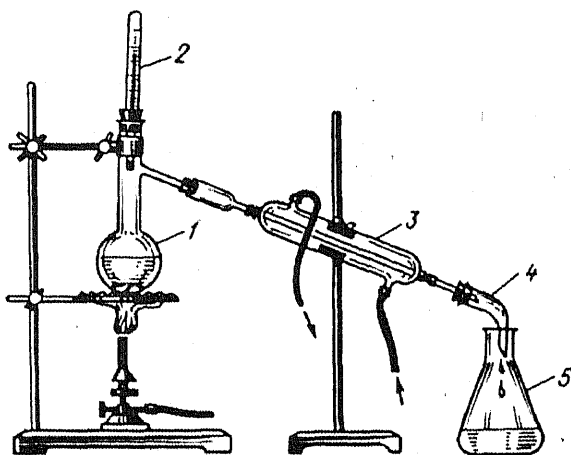


Простейшее приспособление для возгонки показано на рис. 4.1. Стакан 2, содержащий очищаемое вещество 3, помещают на песочную баню 4 и накрывают сверху часовым стеклом 1 выпуклой стороной вниз. На стекло наливают холодную воду или кладут кусочки льда. Баню нагревают. При этом вещество возгоняется, а пары его конденсируются на холодной поверхности стекла; нелетучие примеси остаются на дне стакана.

Рис. 4.1. Простейшее устройство для возгонки

Рис. 4.2. Прибор для прямой перегонки жидкостей

Перегонка (дистилляция) применяется для очистки жидких веществ от нелетучих примесей; основана на том, что жидкость нагревают до температуры кипения и пар ее отводят по газоотводной трубке в другой сосуд. Охлаждаясь, пар конденсируется, а нелетучие примеси остаются в перегонной колбе. Прибор для перегонки показан на рис. 4.2.



Жидкость помещают в колбу Вюрца 1 – круглодонную колбу с длинной шейкой, от которой отходит отводная трубка. Горло колбы Вюрца плотно закрывают пробкой с вставленным в нее термометром 2; при этом резервуар со ртутью должен быть на уровне отверстия отводной трубки. Конiec отводной трубки через плотно подогнанную пробку вставляют в холодильник Либиха 3, на другом конце которого укрепляют аллонж 4. Суженный конец аллонжа опускают в приемник 5. Нижний конец рубашки холодильника подсоединяют с помощью резинового шланга к водопроводному крану, а от верхнего конца делают отвод в раковину для слива. Рубашка холодильника всегда должна быть заполнена водой.

Колбу Вюрца и холодильник закрепляют в отдельных штативах. Жидкость в колбу наливают через воронку с длинной трубкой, заполняя перегонную колбу на 2/3 ее объема. Для равномерного кипения помещают на дно колбы несколько кипелок – стеклянных капилляров, запаянных с одного конца. Закрыв колбу, подают воду в холодильник и нагревают жидкость в колбе. Нагрев можно вести на газовой горелке, электрической плитке, водяной, песочной или масляной бане – в зависимости от температуры кипения жидкости. Легковоспламеняющиеся и горючие жидкости (спирт, эфир, ацетон и т.д.) ни в коем случае нельзя нагревать на открытом огне во избежание несчастных случаев: следует пользоваться только водяной или другой баней. Не следует выпаривать жидкость полностью: 10–15% от первоначально взятого объема ее должно оставаться в колбе. Новую порцию жидкости можно наливать лишь тогда, когда колба немного остынет.

Вещества, которые при нагревании разлагаются или претерпевают какие-либо другие изменения, перегоняют при уменьшенном давлении – под вакуумом. Умеренный вакуум может быть достигнут при использовании водоструйного насоса, присоединяемого к установке для перегонки. Главное условие успеха этой операции – полная герметичность аппаратуры. Поэтому

лучше всего использовать приборы, собранные на шлифах. Высокий вакуум создают с помощью специальных вакуумных насосов и используют для перегонки сравнительно редко.

Для очистки как твердых, так и жидких веществ успешно применяется *экстракция*. Для экстрагирования твердых веществ можно использовать органические и неорганические растворители. К последним относятся вода и водные растворы кислот, щелочей и различных солей. Экстрагирование твердых веществ подобными растворителями называется *выщелачиванием*. Для выщелачивания к твердому веществу добавляют нужный растворитель, смесь перемешивают и дают жидкости отстояться, после чего сливают ее через воронку с фильтром в приемник. Выщелачивание повторяют с новой порцией растворителя, и так до тех пор, пока не будет отрицательной качественная проба на извлекаемое вещество.

Для очистки и разделения жидкостей используют органические растворители. Экстрагирование проводят в специальных аппаратах – *экстракторах* – или часто – в делительных воронках (см. гл. 5). Сведения о других методах очистки реактивов можно найти в руководствах по технике лабораторных работ.

Глава 5

ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ И ТЕХНИКА ОБЩИХ ОПЕРАЦИЙ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

5.1. Осаждение

Погрешность результатов количественного анализа определяется не только заключительной стадией измерения массы, объема и других свойств. Она зависит также от того, насколько правильно выполнены предшествующие стадии анализа – разложение (растворение) пробы, выделение определяемого вещества и отделение его от сопутствующих компонентов и т.д. Погрешность, связанная с выполнением этих операций, может быть сведена к минимуму только при соблюдении определенных правил и приемов анализа.

Осаждение проводят для выделения того или иного компонента образца из раствора в виде малорастворимого соединения. *Количественным* осаждение считают в том случае, если концентрация оставшегося неосажденным иона в растворе не превышает 10^{-6} моль/л.

Условия осаждения кристаллических и аморфных осадков различны. *Кристаллические осадки* получают из горячих разбавленных

растворов, приливая осадитель медленно, небольшими порциями при постоянном перемешивании. *Аморфные осадки*, как правило, получают из горячих неразбавленных растворов, быстро приливая концентрированный осадитель при перемешивании.

Перед осаждением аморфного осадка в раствор добавляют электролит (обычно соли аммония), вызывающий коагуляцию. По окончании осаждения осадок *немедленно* фильтруют и промывают. Эти правила диктуются специфическими свойствами аморфных осадков – склонностью к пептизации и образованию коллоидных растворов, а также повышенной адсорбирующей способностью.

Для получения *крупнокристаллических осадков* осаждение необходимо вести из нагретых разбавленных растворов в присутствии посторонних солей, медленно добавляя осадитель при перемешивании. Затем осадок настаивается. При настаивании происходит рост кристаллов, так как мелкие кристаллы имеют большую растворимость, чем крупные, и поэтому растворяются, а крупные за счет этого растут.

После настаивания осадок фильтруют через *беззольный бумажный* или *пористый стеклянный* фильтры и промывают подходящей промывной жидкостью для удаления примесей из осадка.

Образование осадков сопровождается процессами *адсорбции*, *окклюзии* и другими, вызывающими загрязнение осадков.

Чтобы свести к минимуму загрязнение осадка, осаждение необходимо проводить так, чтобы получать крупные кристаллы, поскольку чем крупнее кристаллы, тем меньше поверхность, на которой возможна адсорбция. Адсорбция уменьшается при повышении температуры раствора и понижении концентрации осадителя и других электролитов.

Размеры частиц осадка и их форма зависят от условий, в которых происходило осаждение, и от индивидуальных свойств осадка. Величину частиц осадка в значительной степени определяет *относительное пересыщение* раствора (О.П.):

$$\text{О.П.} = (c - S)/S,$$

где c – концентрация осаждаемого вещества в растворе; S – растворимость этого вещества.

Если О.П. мало, в растворе образуется сравнительно мало *центров кристаллизации*. В таких условиях можно ожидать получения больших и правильных кристаллов. Если О.П. велико, в растворе будет много центров кристаллизации, осадок образуется быстро и получается мелкокристаллическим.

Техника осаждения сводится к следующему. Анализируемый раствор переносят в стакан и помещают туда стеклянную палочку, которую не вынимают из стакана до конца всех операций. Содержимое стакана разбавляют 5–10-кратным объемом воды (только для кристаллических осадков) и нагревают до появления пара.

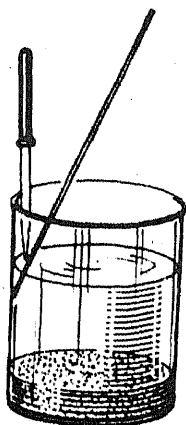


Рис. 5.1. Выполнение пробы на полноту осаждения

После этого приливают осадитель, сливая его по палочке, которую держат в левой руке, перемешивая раствор после добавления каждой порции осадителя. После приливания всего осадителя хорошо перемешивают раствор с осадком и оставляют в покое на несколько минут, чтобы основная масса осадка осела на дно, а жидкость над осадком стала более или менее прозрачной. Делают *пробу на полноту осаждения*. Для этого палочку левой рукой осторожно вынимают из осадка и приставляют нижним концом к стенке стакана (рис. 5.1). По палочке приливают 1–2 мл осадителя, наблюдая за тем, не появится ли в растворе муть. Если раствор остается прозрачным, считают, что осаждение прошло полностью. Если появилась муть, приливают еще немного осадителя, перемешивают содержимое стакана и через 3–5 мин снова делают пробу на полноту осаждения.

Закончив осаждение, раствор с осадком хорошо перемешивают, иногда нагревают (не доводя до кипения) и оставляют для *настаивания*, если осадок кристаллический. В случае аморфного осадка сразу же приступают к фильтрованию.

5.2. Фильтрование и промывание осадков

Фильтрование проводят для отделения полученного осадка от маточного раствора. С этой целью используют различные материалы: фильтровальную бумагу, пористое стекло, асбест и др. Выбор материала зависит в основном от свойств осадка и раствора над ним. Наиболее часто в количественном анализе пользуются *беззольными бумажными фильтрами*. При сгорании они дают золу, масса которой столь мала, что ею можно пренебречь; эта масса указывается на упаковке и обычно составляет менее 0,1 мг. Бумажные фильтры выпускают разного диаметра (указывается на обложке пачки) и разной пористости. О степени пористости можно узнать по цвету обложки или упаковки пачки. В нашей стране принята следующая маркировка бумажных фильтров. *Красная (или черная) лента* – быстрофильтрующие. Диаметр пор ~10 мкм. Предназначены для фильтрования аморфных осадков, таких как гидроксиды железа, алюминия, сульфиды металлов. *Белая лента* – среднефильтрующие. Диаметр пор ~3,5 мкм. Предназначены для крупнокристаллических осадков типа $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также для отделения кремниевой кислоты. *Синяя лента* – медленнофильтрующие, самые плотные. Диаметр пор ~1–2,5 мкм. Применяют для отделения мелкокристаллических осадков (BaSO_4 , $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др.).

В лабораториях используют также импортные бумажные фильтры; их характеристики указаны на упаковке. Размер

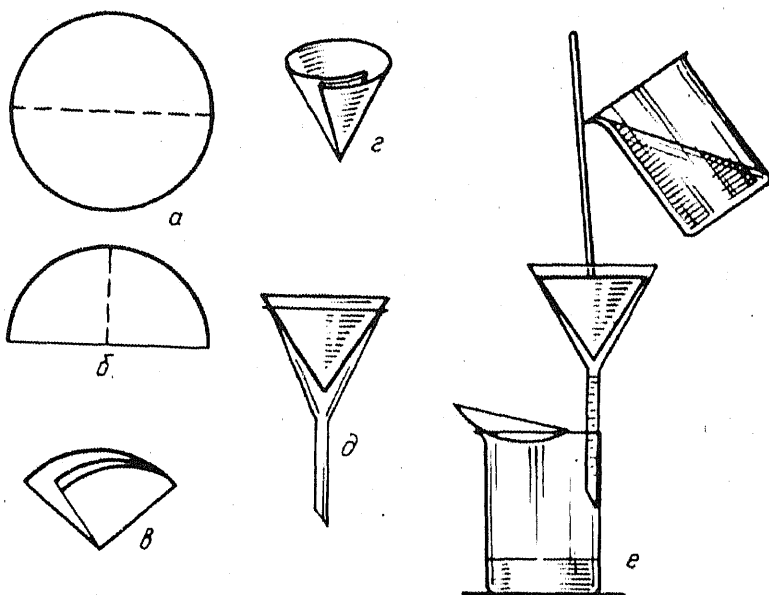


Рис. 5.2. Складывание беззольного фильтра (а – д) и фильтрование через бумажный фильтр (е)

фильтра выбирают, исходя из массы осадка: он не должен занимать больше половины высоты фильтра. Воронку для вкладывания фильтра выбирают так, чтобы фильтр не доходил до ее краев на 5–15 мм. От того, насколько правильно сложен фильтр, зависит скорость фильтрования.

Техника работы с бумажными фильтрами состоит в следующем. Фильтр складывают пополам, полученный полукруг перегибают еще пополам, но так, чтобы боковые сгибы не совпадали друг с другом на 3–5 мм (рис. 5.2, а–в). Затем отделяют один слой бумаги и полученный таким образом конус вставляют в воронку, разглаживая сгибы фильтра. Смачивают бумажный конус водой из промывалки и подгоняют фильтр таким образом, чтобы верхняя часть конуса плотно прилегала к стенкам воронки (“висячий фильтр”, рис. 5.2, г–д). Затем заполняют фильтр дистиллированной водой и проверяют, заполнена ли трубка воронки водой. Если нет, закрывают конец трубки пальцем левой руки, фильтр наполняют до краев водой и правой рукой осторожно приподнимают его по стенке воронки так, чтобы удалился воздух из трубки, после чего снова плотно прижимают фильтр к стеклу.

Для фильтрования под воронку с фильтром ставят чистый стакан; при этом трубка воронки должна касаться стенки стака-

Таблица 5.1. Классы фильтров со стеклянной пористой пластинкой

Марка филь- ра	Размер пор, мкм	Марка филь- ра	Размер пор, мкм	Марка филь- ра	Размер пор, мкм
ПОР 500	250–500	ПОР 40	16–40	ПОР 3,0	1,6–2,0
ПОР 250	160–250	ПОР 16	10–16	ПОР 1,6	1,0–1,5
ПОР 160	100–160	ПОР 10	3–10	ПОР 1,0	До 1,0
ПОР 100	40–100				

на в верхней его части (рис. 5.2, е). Фильтрацию начинают с декантации жидкости: осторожно сливают раствор, не взмучивая осадка. Сливание производят по палочке, наполняя фильтр не больше чем на $2/3$ его высоты. Палочка должна находиться над фильтром или, пока фильтруется жидкость, – в стакане. Когда вся жидкость с осадка будет слита, осадок промывают, также используя метод декантации. Для этого в стакан с осадком приливают небольшой объем промывной жидкости (состав ее указывается в прописи) и, хорошо перемешав палочкой, дают отстояться жидкости, после чего сливают ее по палочке на фильтр. Повторяют эти операции 2–3 раза, затем переносят осадок на фильтр.

Перенесение осадка на фильтр – операция очень ответственная и требующая очень большого внимания. К осадку, промытому в стакане методом декантации, добавляют небольшой объем промывной жидкости, перемешивают палочкой и сразу же по палочке сливают жидкость с осадком на фильтр, заполняя его не больше чем на $2/3$ высоты. После сливания всей взмученной жидкости добавляют новую порцию промывного раствора и поступают таким же образом. Эту операцию повторяют до тех пор, пока весь осадок не окажется на фильтре. После этого небольшой кусочек беззольного фильтра бросают в стакан и с помощью палочки протирают стенки и дно стакана; другим кусочком протирают палочку, и оба кусочка помещают на фильтр. После этого приступают к промыванию осадка на фильтре. Для этой цели пользуются промывалкой, заполненной промывной жидкостью, состав которой указывается в прописи. Осторожно, тонкой струйкой обмывают осадок на фильтре по верхнему его краю несколько раз, причем *новую порцию промывной жидкости приливают тогда, когда полностью стечет предыдущая*. Конец промывания контролируют по отрицательной реакции на удаляемые примеси.

Бумажные фильтры можно применять не всегда. Они не годятся, в частности, для фильтрации растворов, представляющих собой концентрированные кислоты или щелочи. Кроме того, их целесообразно применять только для тех осадков, которые будут прокаливаться при температуре выше $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Во

многих случаях удобно пользоваться стеклянными фильтрующими тиглями (*фильтрами Шотта*). Фильтрующим материалом в них служит впаянная пористая стеклянная пластинка, имеющая определенную степень пористости. Маркировка таких фильтров приведена в табл. 5.1.

Фильтруют через стеклянные фильтры с помощью водоструйного насоса, создающего необходимый вакуум (рис. 5.3). Фильтр перед употреблением промывают разбавленной HCl или HNO₃, затем горячей водой, ополаскивают дистиллированной водой и сушат при указанной в методике температуре (не более 300 °С) до постоянной массы. Фильтрование и промывание осадка проводят так же, как это описано для бумажных фильтров, перед началом фильтрования открывают водоструйный насос. Остатки осадка со дна и стенок стакана переносят с помощью резинового наконечника, надеваемого на палочку: протирают им стенки и дно с добавкой небольшого объема (2–3 мл) промывной жидкости, налитой в стакан. По окончании фильтрования и промывания отключают сначала водоструйный насос, открывают кран промежуточной склянки 3 и вынимают из кольца фильтр с осадком. Необходимо заметить, что стеклянные фильтры разрушаются при действии крепких щелочей. Это нужно учитывать при подготовке и использовании их для фильтрования.

Для *фильтрования студенистых осадков* типа SiO₂ · nH₂O удобно пользоваться воронками с подогревом. Простейшее уст-

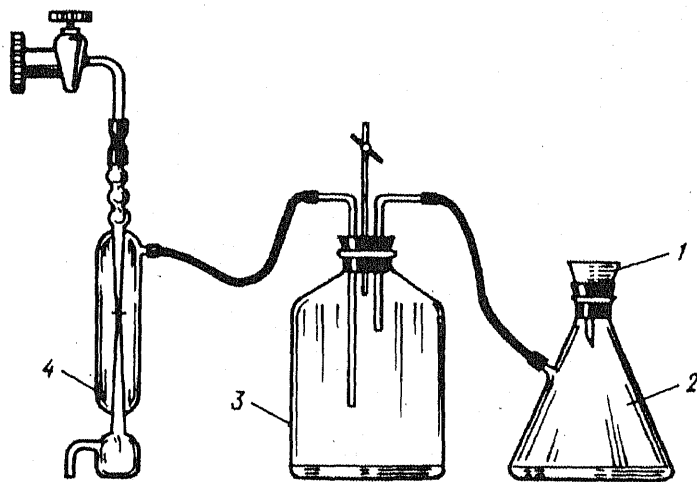


Рис 5.3. Установка для фильтрования под вакуумом:

1 – стеклянный фильтр с осадком; 2 – колба для приема фильтрата; 3 – промежуточная склянка; 4 – водоструйный насос

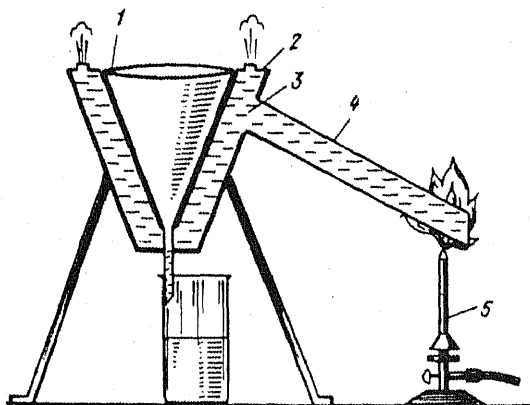


Рис. 5.4. Установка для горячего фильтрования:

1 – стеклянная воронка с фильтром; 2 – металлическая воронка; 3 – вода; 4 – боковой отросток; 5 – газовая горелка

ройство для этого – металлическая воронка с двойными стенками и боковым отростком (рис. 5.4), укрепленная на треноге. Между стенками наливают воду.

В металлическую воронку вставляют стеклянную с вложенным в нее бумажным фильтром. Горелкой нагревают воду в металлической воронке, пока она примет нужную температуру. Фильтрование проводят как обычно.

5.3. Высушивание и прокаливание осадков

Для нахождения массы осадок сначала доводят до определенной неизменяющейся во времени химической формы. Достигается это либо высушиванием, либо прокаливанием осадка до тех пор, пока масса его примет постоянное значение. Масса считается постоянной, если результаты двух последующих взвешиваний различаются не больше чем на 0,0002 г. Выбор операции для получения осадка с постоянной массой зависит от свойств осадка и от способа фильтрования: использование бумажных фильтров почти всегда предполагает последующее прокаливание, тогда как осадки, профильтрованные через стеклянный фильтр, высушивают вместе с фильтром в сушильном шкафу.

Высушивание проводят при температуре не выше 150–200 °С. Не следует помещать мокрый стеклянный фильтр в нагретый сушильный шкаф: это может привести к растрескиванию фильтра. Первое высушивание ведут в течение 1–2 ч, последующие – 20–30 мин. Прокаливанию подвергают те вещества, которые не изменяют своего состава при температуре прокаливания при соприкосновении с бумагой и продуктами ее сгорания (например, $PbSO_4$ частично переходит в PbS вследствие восстановления обугленной бумагой). Эти вещества не должны также улетучиваться при нагревании до высоких температур и реагировать с материалом посуды.

Прокаливанию предшествует операция *озоления*. Для этого подсушенный на воздухе или в сушильном шкафу бумажный фильтр с осадком помещают в тигель из указанного в прописи материала, предварительно прокаленный до постоянной массы при той же температуре, при которой будет прокаливаться осадок. Тигель с фильтром осторожно нагревают на пламени горелки или в муфельной печи (при открытой дверце). При этом бумага должна обугливаться и медленно тлеть, но не гореть. Когда бумага почернеет, начнет рассыпаться и окажется на дне тигля, тигель продвигают в глубь печи, закрывают дверцу и постепенно повышают температуру до требуемой. При этой температуре прокаливают тигель с осадком около 1 ч, после чего не менее 25–30 мин охлаждают его в *эксикаторе** и взвешивают. Затем снова помещают тигель в печь и прокаливают 25–30 мин при той же температуре, после чего снова охлаждают в эксикаторе (время остывания тигля должно быть каждый раз одним и тем же) и взвешивают. Прокаливание и взвешивание повторяют до тех пор, пока масса тигля с осадком примет постоянное значение.

Массу осадка находят как разность между результатом последнего взвешивания тигля (или фильтра) с осадком и последнего взвешивания пустого тигля (или фильтра).

5.4. Экстрагирование

Экстрагирование применяют в аналитической химии главным образом для отделения анализируемого вещества от других и для концентрирования его из очень разбавленных растворов.

Метод экстрагирования основан на извлечении вещества из смеси при помощи органических растворителей, не смешивающихся с водой. В аналитической химии для этой цели часто используют такие вещества, как тетрахлорид углерода CCl_4 , хлороформ $CHCl_3$ и др.

Техника экстрагирования в лабораторных условиях весьма проста. В делительную воронку (рис. 5.5) помещают водный

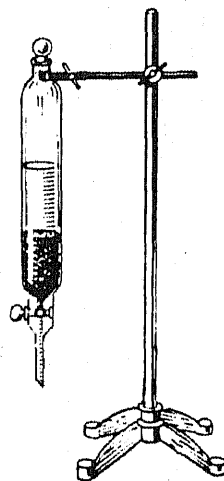


Рис. 5.5. Делительная воронка с расслоившимися жидкостями

*Эксикатор – это стеклянная камера с шлифованной крышкой, на дне которой находится какое-либо поглощающее влагу вещество, обычно прокаленный хлорид кальция.

раствор, содержащий анализируемое вещество, и, если нужно, добавленные к нему реагенты (кислоты или щелочи, буферные растворы, реагенты, связывающие вещество в комплекс, и др.), необходимые для перевода вещества в экстрагируемую форму. Затем в воронку приливают определенный объем органического растворителя, закрывают воронку притертой пробкой и энергично встряхивают содержимое в течение времени, указанного в прописи, – обычно не более 1–2 мин.

Для наилучшего перемешивания переворачивают воронку вверх-вниз резкими движениями рук, придерживая правой рукой пробку, а левой – кран воронки: это обеспечивает быстрое расслаивание жидкостей после смешения.

Перемешав жидкости, воронку вставляют в кольцо или лапку штатива и дают отстояться до тех пор, пока смесь разделится на два прозрачных слоя с четко обозначенной границей. Органический слой будет находиться или сверху или внизу, в зависимости от того, меньше или больше его плотность плотности воды. Если расслоение наступило, но на границе слоев заметны отдельные капли растворителя, нужно взять воронку в руку и кругообразными движениями перемешать жидкости: при этом капли сольются с основной массой растворителя, и граница будет более резкой. Разделенные слои сливают (при открытой пробке воронки) последовательно в два разных сосуда. Если на анализ берут органический слой и он немного мутный, его можно слить из воронки через сухой бумажный фильтр, который впитывает следы влаги, вызывающие появление мути.

Степень извлечения вещества с помощью экстракции зависит от свойств выбранного растворителя и от состояния вещества в водной фазе. Некоторые вещества можно практически полностью извлечь при однократной экстракции. Для других требуется двух-, трех- или многократная экстракция. Если об этом не говорится в прописи, следует предварительно установить степень извлечения опытным путем. Эффективность экстрагирования в сильной степени зависит от условий, в частности от рН раствора, поэтому необходимо точно придерживаться указаний, приведенных в прописи.

Внимание: органические растворители, используемые в работе, нельзя засасывать в пипетку ртом; делать это надо с помощью груши. Нельзя также растворители и отработанные растворы сливать в раковину: сливы их собирают в специальную посуду, а затем из них перегонкой получают чистый растворитель.

РАЗЛОЖЕНИЕ ПРОБЫ И ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА ДЛЯ АНАЛИЗА

6.1. Растворение

В подавляющем большинстве случаев химический анализ предполагает предварительное переведение исследуемого вещества в раствор. Выбор способа разложения анализируемой пробы зависит от природы вещества, метода его определения после растворения и от ряда других обстоятельств. Во всех случаях следует выбирать такой способ разложения, который был бы наиболее быстрым, простым и не вызывал побочных эффектов – потерь анализируемого вещества вследствие газовой выделению (H_2S , CO_2 , SiF_4 , NH_3 и др.), образования малорастворимых соединений ($PbCl_2$, $CaSO_4$, H_2SnO_3 и т.д.) или соединений, препятствующих определению элемента (так, алюминий нельзя количественно осадить аммиаком в присутствии хотя бы небольших количеств фторид-иона). При выборе способа разложения пробы следует также помнить о чистоте реактивов, которые при этом будут использоваться.

При растворении следует стремиться к тому, чтобы вещество растворилось полностью, независимо от того, полный или неполный анализ требуется провести. Многие неорганические соли и некоторые органические соединения хорошо растворяются в воде, подкисленной минеральными кислотами, чтобы предотвратить гидролиз (соли железа, висмута и др.). Органические соединения хорошо растворяются в органических растворителях – спирте, ацетоне, хлороформе и др. Большинство металлов и сплавов, а также оксидов, карбонатов, сульфидов и др. растворяется в разбавленных или концентрированных кислотах. Выбор кислот осуществляется на основании химических свойств растворяемых веществ. Так, сплавы и оксиды железа лучше растворять в хлороводородной (соляной) кислоте вследствие склонности Fe^{III} к образованию хлоридных комплексов; хром и алюминий не растворяются в азотной кислоте из-за образования на поверхности пассивирующей оксидной пленки и т.д.

Растворение проводят обычно в стакане при нагревании на водяной или песочной бане или на плитке. Нельзя допускать кипения и разбрызгивания жидкости. При растворении стакан накрывают часовым стеклом, которое по окончании растворения обмывают из промывалки небольшим объемом воды.

Не всегда растворение происходит полностью и заканчивается получением прозрачного раствора. Часто, особенно при ана-

лизе природных объектов, остается нерастворенная часть. При растворении руд это может быть диоксид кремния SiO_2 (серовато-белого цвета), при растворении металлов и сплавов – сера (грязно-желтого или темного цвета, часто на поверхности), графит, карбиды, кремниевая и вольфрамовая кислоты (темного или серого цвета) и т.д. Если в таком остатке имеются частицы, которые хрустят при надавливании стеклянной палочкой, растворение не считается законченным. Для полного растворения пробы полученный раствор разбавляют горячей водой и фильтруют осадок через бумажный фильтр (см. раздел 5.2). Фильтр промывают горячей водой, помещают с осадком в тигель, подсушивают, озоляют (см. раздел 5.3), а остаток сплавливают с одним из плавней, после чего он легко растворяется.

6.2. Сплавление

Сплавление часто не только завершает стадию растворения труднорастворимых объектов, но и является самостоятельной операцией, применяемой для перевода в раствор ряда образцов. После сплавления получают новые соединения, которые в отличие от исходных обычно полностью растворяются в воде или кислотах. Вещества или смеси веществ, которые добавляют к образцу для сплавления, называют *плавнями*; они бывают щелочными и кислыми. К *щелочным плавням* относят карбонаты, гидроксиды, пероксиды, бораты, к *кислым* – пиросульфаты, гидросульфаты, кислые фториды. Иногда используют плавни с окислительными свойствами – Na_2O_2 , смесь Na_2CO_3 с NaNO_3 и др. Выбирают плавни в зависимости от состава пробы и от метода анализа.

Сплавление проводят в тиглях – чаще всего платиновых, но иногда в фарфоровых, железных, никелевых и др. Температура сплавления зависит главным образом от состава плавня и может изменяться от 400–500 до 1200 °С. Сплавление – операция, требующая от химика некоторого навыка. Чтобы оно прошло успешно, необходимо знать и соблюдать общие правила разложения пробы сплавлением.

Прежде всего тонко измельчают образец, растирая его в агатовой ступке; от степени измельчения сильно зависит успех операции. Затем на технических весах взвешивают плавень: обычно его берут в 5–25-кратном избытке по отношению к навеске пробы (указывается в прописи). Часть взвешенного плавня помещают на дно тигля (так называемая подстилка). Затем берут навеску анализируемого образца и стеклянной палочкой перемешивают ее с основной массой оставшегося плавня; эту смесь помещают в тигель на подстилку, а палочку очищают остатком плавня, который также помещают в тигель сверху, не перемешивая с нижними слоями. Тигель должен быть заполнен смесью не больше чем наполовину. Его ставят в муфельную печь и нагревают вначале очень медленно, чтобы не было разбрызгивания из-за выделения паров воды или газов. Затем постепенно повышают температуру до требуемой (дается в прописи) и

выдерживают при этой температуре 20–30 мин, редко 1–2 ч. Момент окончания сплавления определить трудно. Обычно признак завершения сплавления – образование прозрачного плава.

По окончании сплавления горячий тигель берут щипцами и осторожно вращают так, чтобы плав распределился тонким слоем по стенкам. Затем тигель охлаждают и плав выщелачивают: наливают воды на 1/3 объема тигля и осторожно подогревают, не доводя до кипения. В большинстве случаев после этого плав легко отделяется от стенок при помощи стеклянной палочки. Помешают плав в фарфоровую чашку, где растворяют его в воде при нагревании, иногда добавляя немного хлороводородной или серной кислоты. Раствор в чашке должен быть совершенно прозрачным. Если при надавливании стеклянной палочкой обнаруживаются хрустящие частицы, сплавление следует считать неполным. Тогда берут новую навеску и повторяют сплавление, увеличив температуру и продолжительность операции.

6.3. Минерализация

Аналізу многих природных и технических веществ предшествует стадия так называемой минерализации, т.е. окисления органической составляющей до CO_2 и H_2O . Для этой цели используют различные методы, чаще всего *озоление*, которое можно разделить на *сухое* и *мокрое*.

Сухое озоление заключается в прокаливании образца при 500–550 °С в муфельной печи до постоянной массы. Однако при этом весьма велика вероятность потерь ряда компонентов: летучих соединений некоторых галогенидов, фосфора, мышьяка, серы, ртути, кадмия и др. Некоторые элементы образуют при прокаливании стойкие оксиды, не растворяющиеся затем в кислотах. Известны органические соединения, разлагающиеся при прокаливании не до конца, – в таких случаях применяют другие способы минерализации: сжигание в токе кислорода, окисление в бомбе и т.д.

Больше возможностей представляет *мокрое озоление*. Для этого навеску образца подвергают многократной обработке при нагревании смесью концентрированных кислот – азотной и серной, азотной и хлороводородной. (При необходимости работы с хлорной кислотой следует пройти специальный инструктаж по технике безопасности и соблюдать все предписанные в инструкции правила.)

Мокрое озоление проводят следующим образом. В термостойкий стакан или фарфоровую чашку помещают навеску пробы, добавляют 2–3 мл концентрированной серной кислоты, 5 мл концентрированной азотной кислоты и нагревают на песочной бане. Вещество под действием окислителя обугливается, раствор чернеет по мере расходования азотной кислоты. Снимают чашку с бани, немного охлаждают, добавляют свежую порцию (около 1 мл) HNO_3 и снова нагревают. Повторяют эту операцию несколько раз.

По мере выгорания углерода раствор светлеет, и наконец наступает момент, когда при добавлении очередной порции HNO_3 раствор больше не темнеет. Тогда повышают температуру и выпаривают раствор до появления белого дыма (пары SO_3). Затем удаляют остаток HNO_3 , для чего снимают чашку, немного ее

охлаждают, приливают 1–3 мл воды и снова выпаривают до появления белого дыма. Если требуется перед анализом удалить избыток H_2SO_4 , проводят несколько раз выпаривание с водой, каждый раз нагревая уже почти досуха (но без прокаливания сухого остатка).

Независимо от способа минерализации после озоления сухой остаток растворяют в воде или в разбавленной кислоте и проводят анализ раствора.

6.4. Приготовление раствора для анализа

Полученный после разложения образца раствор можно использовать для анализа либо полностью, либо брать некоторую часть его. Первый путь выбирают обычно тогда, когда для анализа необходима вся масса определяемого компонента в пробе. Если же концентрация анализируемого компонента в пробе превышает пределы концентраций, определяемых данным методом, на анализ берут часть раствора. Для этого раствор, полученный при растворении пробы, количественно переносят в мерную колбу, вместимость которой подбирают, исходя из конкретных условий эксперимента. Раствор в мерной колбе доводят до метки водой или рекомендуемым растворителем (обычно указано в прописи) и хорошо перемешивают.

Из приготовленного таким образом исходного раствора берут пипеткой определенную его часть (аликвоту) – 1/5, 1/10, 1/20 и т.д. (также указывается в прописи). Взятую аликвоту переносят в посуду, в которой затем проводят последующие операции, указанные в методике.

Как правило, определение анализируемого вещества выполняют с двумя-тремя параллельными пробами. При этом для всех проб анализ ведется с самого начала через все стадии – взятие навесок, их разложение, растворение и т.д. – в одних и тех же условиях.

Конкретные условия, касающиеся приготовления раствора, объема аликвот и числа параллельных проб, определяют в зависимости от объекта анализа, выбранного метода и возможностей лаборатории. Указанные в описаниях лабораторных работ мерная посуда, объемы аликвот и т.д. носят рекомендательный характер и могут быть изменены в соответствии с возможностями лаборатории и целями анализа.

Во многих случаях наряду с анализом исследуемого раствора выполняют так называемый *“холостой” опыт*, когда все стадии анализа проводят без анализируемой пробы. Полученные в этом случае данные учитывают при расчете результата.

Глава 7

ПОГРЕШНОСТИ АНАЛИЗА И ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

О погрешностях анализа и представлении результатов подробно см. гл. 7 ч. 1 учебника *Васильев В.П.* Аналитическая химия. В 2 ч. М.: Высшая школа, 1989*.

Здесь приведены таблица коэффициентов Стьюдента (табл. 7.1), значений Q (табл. 7.2), пример статистической обработки данных и построение градуировочного графика.

7.1. Пример статистической обработки данных

При определении массовой доли вольфрама в стали были получены следующие результаты (%): 1,37; 1,32; 1,32; 1,36; 1,48; 1,33; 1,27; 1,31.

Провести статистическую обработку этих данных.

Прежде чем рассчитывать среднее значение и погрешность, проверим результаты анализа на наличие *грубых промахов* по Q -критерию. Располагаем полученные результаты в порядке возрастания значений: 1,27; 1,31; 1,32; 1,32; 1,33; 1,36; 1,37; 1,48. Подозрение вызывают минимальное и максимальное значения. Рассчитываем Q -критерий по формуле

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{R},$$

где x_1 – подозрительно выделяющееся (сомнительное) значение; x_2 – соседнее с ним значение; R – *размах варьирования*, равный разности между минимальным и максимальным значениями x в рассматриваемом ряду.

Таблица 7.1. Коэффициенты Стьюдента (при $P = 0,95$)

$f = n - 1$	$t_{0,95, f}$	$f = n - 1$	$t_{0,95, f}$	$f = n - 1$	$t_{0,95, f}$	$f = n - 1$	$t_{0,95, f}$
1	12,71	7	2,36	13	2,16	20	2,09
2	4,30	8	2,31	14	2,14	30	2,04
3	3,18	9	2,26	15	2,13	40	2,02
4	2,78	10	2,23	16	2,12	60	2,00
5	2,57	11	2,20	17	2,11	120	1,98
6	2,45	12	2,18	18	2,10		1,96

Таблица 7.2. Числовые значения Q при $P = 0,95$

$f = n - 1$	Q	$f = n - 1$	Q	$f = n - 1$	Q	$f = n - 1$	Q
2	0,94	4	0,64	6	0,51	8	0,46
3	0,77	5	0,56	7	0,48	9	0,44

*Далее в тексте это издание для простоты будем именовать “Учебник”.

Для этих значений x величина Q -критерия составляет:

$$Q_1 = \frac{1,31 - 1,27}{1,48 - 1,27} = \frac{0,04}{0,21} = 0,19;$$

$$Q_8 = \frac{1,48 - 1,37}{1,48 - 1,27} = \frac{0,11}{0,21} = 0,52.$$

Для $P = 0,95$ и $n = 8$ в табл. 7.2 приводится $Q_{\text{табл}} = 0,48$. Сравнение с Q_1 показывает, что $Q_1 < Q_{\text{табл}}$ и, следовательно, результат 1,27 грубым промахом не является. Однако $Q_8 > Q_{\text{табл}}$, поэтому результат 1,48 считаем грубым промахом и при статистической обработке его не учитываем.

Из оставшихся семи значений находим *среднее арифметическое*. В практических расчетах среднего результата для удобства вычислений обычно используют формулу

$$\bar{c} = A + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (c_i - A),$$

где A – произвольно выбранная величина.

Принимаем $A = 1,30$ и находим \bar{c} :

$$\bar{c} = 1,30 + \frac{-0,03 + 0,01 + 0,02 + 0,02 + 0,03 + 0,06 + 0,07}{7} = 1,326 = 1,33.$$

Дисперсию также рассчитываем по более удобному для практических расчетов выражению:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (c_i - A)^2 - n(\bar{c} - A)^2}{n-1}.$$

Подставляем сюда числовые значения:

$$S^2 = 10^{-4} \frac{9 + 1 + 4 + 4 + 9 + 36 + 49 - 7 \cdot 6,8}{6} = 1,07 \cdot 10^{-3}$$

и находим *стандартное отклонение отдельного результата*:

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{1,07 \cdot 10^{-3}} = 3,27 \cdot 10^{-2}.$$

Стандартное отклонение среднего арифметического определяем по формуле

$$S_{\bar{x}} = S/\sqrt{n} = 3,27 \cdot 10^{-2}/\sqrt{7} = 1,24 \cdot 10^{-2}.$$

По табл. 7.1 находим коэффициент Стьюдента для $P = 0,95$ и f

$= 6t_{0,95; 6} = 2,45$ и рассчитываем *вероятную погрешность*:

$$\delta = t_{p;f} S/\sqrt{n} = t_{p;f} S_{\bar{x}} = 2,45 \cdot 1,24 \cdot 10^{-2} = 3,03 \cdot 10^{-2}.$$

При расчетах окончательный результат обычно округляют. Округление следует проводить с соблюдением определенных правил, так как излишнее округление может ухудшить результаты анализа, а вычисления с неоправданно большим числом десятичных знаков без округления требуют больших, но напрасных затрат труда, поскольку не улучшают реальной точности результата. Указание пяти-шести значащих цифр в результатах анализа обычно свидетельствует о некритическом отношении к погрешности числа. Напомним, кстати, что нули, предшествующие первой цифре, отличной от нуля, значащими не являются.

Все вычисления следует проводить с точностью, на порядок или два большей, чем погрешность измерения, и уменьшать число знаков можно только в конечной величине. (Погрешность анализа обычно характеризуется числом с одной или двумя значащими цифрами.) Результат анализа следует приводить с таким числом знаков, чтобы одна или две последние цифры характеризовали тот же разряд, который имеет погрешность.

Округляем окончательные результаты расчетов и получаем, что массовая доля вольфрама находится в границах доверительного интервала $(1,33 \pm 0,03)\%$.

Если будет предъявлено требование снизить относительную погрешность определения вольфрама до $1,0\%$, его можно удовлетворить или за счет увеличения числа параллельных проб, или за счет совершенствования методики и уменьшения погрешности единичного определения при том же числе параллельных. Рассмотрим оба пути. *Относительная погрешность $\pm 1,0\%$* означает, что *вероятная абсолютная погрешность* в данном случае будет равна $1,33 \cdot 0,01 = 0,0133 (\%)$.

Для определения *числа параллельных проб*, удовлетворяющего этому условию, воспользуемся соотношением

$$t_{p;f} = \frac{\delta}{S} \sqrt{n} = \frac{0,0133}{0,0327} \sqrt{n} = 0,41 \sqrt{n}.$$

Уже беглый взгляд на это соотношение показывает, что $n > 20$, так как при $n = 20$ получается $t = 0,41 \sqrt{20} = 1,83$, а это существенно меньше табличного $t_{0,95; 19} = 2,09$. При $n = 26$ получаем $t = 0,41 \sqrt{26} = 2,09$. Это уже близко к табличным $t_{0,95; 20} = 2,09$ и $t_{0,95; 30} = 2,04$, гарантирующим, что при 26 параллельных определениях погрешность с вероятностью 0,95 не будет превышать заданный предел.

По этой формуле находим, при какой погрешности единичного определения вероятная погрешность анализа будет

удовлетворять предъявленному требованию:

$$S = \frac{\delta}{t_{0,95;6}} \sqrt{n} = \frac{0,0133}{2,45} \sqrt{7} = 0,0143,$$

т.е. имеющуюся погрешность единичного определения, равную 0,0327; следует уменьшить в 2,3 раза.

Практически, по-видимому, следует использовать оба пути, так как при снижении погрешности единичного определения в 1,5 раза, т.е. до 0,02 вместо 0,0327, число параллельных проб в соответствии с соотношением

$$t = \frac{1,33 \cdot 10^{-2}}{2,0 \cdot 10^{-2}} \sqrt{n} = 0,66 \sqrt{n}$$

будет составлять 12.

Действительно, при $n = 12$ $t_{\text{расч}} = 0,66 \sqrt{12} = 2,30$, а табличное $t_{0,95; 11} = 2,20$, что подтверждает реальность рассчитанного числа проб.

7.2. Построение градуировочного графика

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 свойства Y от концентрации c (*уравнение связи*) имеет вид

$$Y = a + bc, \quad (7.1)$$

где a и b – постоянные.

Вместо c в уравнении связи может фигурировать $\lg c$. В уравнении связи многих методов (абсорбционная спектроскопия, полярография и т.д.) постоянная a равна нулю, тогда уравнение (7.1) упрощается:

$$Y = bc. \quad (7.2)$$

Коэффициенты a и b находят по экспериментальным значениям Y у стандартных образцов (растворов). Вполне понятно, что погрешность в числовом значении концентрации стандартных образцов (растворов) должна быть намного меньше погрешности определения свойства Y . Вследствие погрешности определения Y коэффициенты a и b также будут иметь некоторую погрешность, в связи с чем значения Y , рассчитанные по уравнению связи с помощью этих коэффициентов, как правило, не будут совпадать с экспериментальными.

В теории вероятностей доказывается, что для корректного построения графика постоянные a и b должны быть выбраны так, чтобы сумма квадратов разностей между экспериментальными и вычисленными значениями свойства была минимальной. Это означает, что если $Y_{i \text{ эксп}}$ – значение свойства, полученное экспериментально, а $Y_{i \text{ расч}}$ – полученное по уравнению связи, то сумма

$$\sum_{i=1}^n (Y_{i \text{ эксп}} - Y_{i \text{ расч}})^2 = \sum_{i=1}^n [Y_{i \text{ эксп}} - (a + bc_i)]^2$$

должна быть минимальной (n – число измерений).

Обозначим

$$\sum_{i=1}^n [Y_{i \text{ эксп}} - (a + bc_i)]^2 = f(a, b). \quad (7.3)$$

Функция нескольких переменных минимальна, если ее частные производные равны нулю. Дифференцируем (7.3) по a и b и производные приравниваем нулю:

$$\left[\frac{\partial f(a, b)}{\partial a} \right]_b = \sum_{i=1}^n 2 [Y_{i \text{ эксп}} - (a + bc_i)] = 0,$$

$$\left[\frac{\partial f(a, b)}{\partial b} \right]_a = \sum_{i=1}^n 2 [Y_{i \text{ эксп}} - (a + bc_i)] c_i = 0.$$

Отсюда получаем:

$$\sum_{i=1}^n Y_{i \text{ эксп}} - \sum_{i=1}^n (a + bc_i) = 0,$$

$$\sum_{i=1}^n Y_{i \text{ эксп}} c_i - \sum_{i=1}^n (a + bc_i) c_i = 0$$

или

$$\sum_{i=1}^n Y_{i \text{ эксп}} = na + b \sum_{i=1}^n c_i,$$

$$\sum_{i=1}^n Y_{i \text{ эксп}} c_i = a \sum_{i=1}^n c_i + b \sum_{i=1}^n c_i^2.$$

Решая систему из двух уравнений с двумя неизвестными, находим:

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

Таблица 7.3. Программа расчета коэффициентов a и b уравнения (7.1)

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
	В/О		21	ИП6	66	44	-	11
	Ф ПРГ		22	ИП7	67	45	ИП5	65
00	ПО	40	23	*	12	46	ИП1	61
01	П1	41	24	ИП4	64	47	*	12
02	2	02	25	+	10	48	П7	47
03	-	11	26	П4	44	49	ИП2	62
04	ПС	4С	27	ИП7	67	50	Фх2	22
05	0	00	28	Фх2	22	51	-	11
06	П2	42	29	ИП9	69	52	П6	46
07	П3	43	30	+	10	53	+	13
08	П4	44	31	П9	49	54	С/П	50
09	П5	45	32	ИП6	66	55	ИП4	64
10	П9	49	33	Фх2	22	56	ИП1	61
11	С/П	50	34	ИП5	65	57	*	12
12	П6	46	35	+	10	58	ИП2	62
13	ИП2	62	36	П5	45	59	ИП3	63
14	+	10	37	FLO	5Г	60	*	12
15	П2	42	38	11	11	61	-	11
16	С/П	50	39	ИП3	63	62	ИП6	66
17	П7	47	40	*	12	63	+	13
18	ИП3	63	41	ИП2	62	64	С/П	50
19	+	10	42	ИП4	64		F АВТ	
20	П3	43	43	*	12			

Инструкция. Ввод и вывод информации проводится командой С/П. Число изменений n не ограничено. Распределение памяти: RG1 - n , RG2,3,4,5,6,7,9,С - оперативные.

Расчет: В/О n С/П c_1 , С/П y_1 , С/П c_2 , С/П y_2 С/П, ..., c_n С/П, ..., y_n С/П результат: a С/П b С/П.

Тест: $n = 3$; $c_1 = 1$, $y_1 = 3,1$; $c_2 = 2$, $y_2 = 5,2$; $c_3 = 3$, $y_3 = 6,8$ В/О 3, С/П1 С/П 3,1 С/П2 С/П5,2 С/П3 С/П6,8 С/П результат: $a = 1,333$, С/П $b = 1,850$.

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

Если уравнением связи является (7.2), то

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n c_i Y_{i \text{ эксп}}}{\sum_{i=1}^n c_i^2}$$

Расчет коэффициентов a и b может быть выполнен с помощью программируемых микрокалькуляторов, например, типа "Электроника БЗ-34". Программа такого расчета приведена в табл. 7.3.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ К ПЕРВОЙ ЧАСТИ

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х ч. М.: Высшая школа, 1989.
2. Алексеев В.Н. Количественный анализ. 4-е изд., перераб. - М.: Химия, 1972.
3. Крешков А.П. Основы аналитической химии: В 3-х кн. - 4-е изд., перераб. М.: Химия, 1976. - Кн. 2.
4. Фритц Дж., Шенк Е. Количественный анализ. М.: Мир, 1978.
5. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: В 2-х кн. М.: Мир, 1979.
6. Коростелев П. П. Лабораторная техника химического анализа. М.: Химия, 1981.
7. Белявская Т. А. Практическое руководство по гравиметрии и титриметрии. М.: МГУ, 1986.

*Далее в тексте при ссылках это издание называется для простоты "учебник".

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Глава 8

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ И ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗЫ

Гравиметрический анализ основан на определении массы вещества с помощью взвешивания (устар. – весовой анализ). Определяемый компонент выделяют обычно отгонкой или осаждением.

В методах осаждения (см. разд. 5.1) полученный осадок фильтруют, промывают, высушивают (прокаливают) и взвешивают. По массе полученного соединения вычисляют содержание определяемого компонента.

Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждают (*форма осаждения*), должно удовлетворять ряду требований:

1) растворимость осадка должна быть настолько малой, чтобы осаждение было количественным (потеря вещества за счет неполноты осаждения не должна превышать 10^{-6} моль/л, т.е. находиться за пределами чувствительности аналитических весов);

2) полученный осадок должен быть чистым и легкофильтруемым (крупнокристаллическим, если осадок кристаллический, и хорошо скоагулированным, если он аморфный).

Промытые осадки (кристаллические и аморфные) переводят в гравиметрическую форму, *в виде которой производят взвешивание*.

Гравиметрическую форму получают из формы осаждения либо высушиванием осадка до постоянной массы на фильтре с пористым дном, либо прокаливанием осадка до постоянной массы в фарфоровом тигле (или тигле из другого материала, если это оговорено в прописи).

К гравиметрической форме предъявляют следующие требования: 1) она должна иметь состав, точно отвечающий химической формуле; 2) должна получаться при невысокой температуре (800–900 °С) и быть устойчивой в широком интервале температур; 3) практически не должна реагировать с компонентами атмосферы; 4) содержание определяемого элемента в гравиметрической форме должно быть малым. Цель гравиметрического анализа – точное (до постоянной массы) взвешивание гравиметрической формы, а затем расчет результата.

Если, например, при определении магния получили гравиметрическую форму $Mg_2P_2O_7$ массой m ($Mg_2P_2O_7$), то результат анализа может быть рассчитан из пропорции

$$\begin{aligned} & M(Mg_2P_2O_7) - 2M(Mg) \\ & m(Mg_2P_2O_7) - m(Mg) \\ m(Mg) &= m(Mg_2P_2O_7) \frac{2M(Mg)}{M(Mg_2P_2O_7)}, \end{aligned}$$

где $M(Mg)$ и $M(Mg_2P_2O_7)$ – молярные массы Mg и $Mg_2P_2O_7$ соответственно.

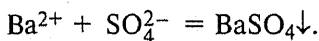
Отношение молекулярных масс $F = 2M(Mg)/M(Mg_2P_2O_7)$ называют *фактором пересчета*, или *гравиметрическим фактором*. Числовые значения F приводятся в справочниках по аналитической химии.

Литература. Учебник, ч. 1, гл. 8.

Электрогравиметрический анализ основан на определении увеличения массы рабочего электрода вследствие выделения на нем определяемого компонента при электролизе. Его широко применяют для анализа сплавов, металлов и растворов электролитных ванн.

Работа 8.1. Определение сульфата

Сущность работы. Определение основано на осаждении SO_4^{2-} -ионов раствором $BaCl_2$:



Сульфат бария является формой осаждения и гравиметрической формой.

Реактивы, посуда. Хлорид бария $BaCl_2$ – 10%-й раствор. Хлороводородная кислота HCl – концентрированная ($\rho = 1,17$). Хлорид аммония NH_4Cl – 10%-й раствор. Нитрат серебра $AgNO_3$ – 1%-й раствор.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Цилиндр вместимостью 25 мл. Стакан вместимостью 300–400 мл. Стакан вместимостью 100 мл. Стеклянная палочка с резиновым наконечником. Воронка. Фильтр – синяя лента.

Выполнение работы. Анализируемый раствор, содержащий не более 0,5 г SO_4^{2-} -ионов, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

Для анализа отбирают аликвоту раствора объемом 20 мл и переносят в стакан вместимостью 300–400 мл. Перед отбором пробы пипетку следует промыть исследуемым раствором.

Раствор в стакане разбавляют водой до 150–200 мл, подкисляют концентрированным раствором HCl (10–15 капель) и прибавляют 10–15 мл 10%-го раствора NH_4Cl . В другом стакане вместимостью 100 мл готовят раствор осадителя (7–8 мл 10%-го раствора BaCl_2 разбавляют 20 мл воды). Анализируемый раствор и раствор осадителя нагревают почти до кипения на асбестовой сетке над газовой горелкой или на электроплитке с терморегулятором. Снимают стакан и *медленно* проводят осаждение, приливая по стеклянной палочке отдельными каплями раствор осадителя при постоянном перемешивании раствора; 1–2 мл раствора осадителя необходимо сохранить для проверки полноты осаждения. Растворы оставляют стоять, пока жидкость над осадком не станет прозрачной. Затем проверяют на *полноту осаждения*: приставляют к стенке стакана палочку так, чтобы нижний конец ее касался стенки стакана немного выше уровня жидкости, и приливают несколько капель оставшегося осадителя, следя за тем, не будет ли помутнения в прозрачном слое жидкости над осадком. Если помутнения не наблюдается, то осаждение закончено. В противном случае дополнительно по каплям вводят осадитель, продолжая нагревание и все время перемешивая раствор. Затем снова проверяют полноту осаждения.

Осадку дают отстояться не менее 2 ч при комнатной температуре. После этого фильтруют через фильтр с синей лентой.

Осадок промывают на фильтре несколько раз дистиллированной водой, сосредоточив его в конусе фильтра, и затем делают пробу на полноту отмывания от Cl^- (капля фильтрата не должна показывать помутнения с раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ или с AgNO_3 , подкисленным HNO_3).

Воронку закрывают чистой бумагой (столбик воды из носика нужно удалить) и ставят в сушильный шкаф на 15–20 мин.

Высушенный фильтр с осадком осторожно вынимают из воронки, загибая края фильтра так, чтобы осадок оказался со всех сторон окруженным бумагой, и помещают в предварительно прокаленный до постоянной массы тигель.

Фильтр озоляют при возможно более низкой температуре, не допуская воспламенения. Поворачивая тигель в фарфоровом треугольнике, достигают полного удаления углерода со стенок тигля, после чего усиливают пламя и, когда масса осадка станет белой (или сероватой), тигель с осадком охлаждают в эксикаторе 30–40 мин и взвешивают на аналитических весах. Прокаливание тигля с осадком повторяют до постоянной массы (допустимо расхождение при последовательных взвешиваниях не более чем на 0,0002 г). Наряду с газовой горелкой для прокаливания тигля с осадком можно использовать муфельную печь.

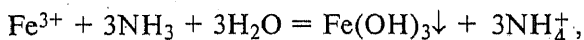
Массу SO_3 в граммах в анализируемом растворе рассчитывают по формуле

$$m(\text{SO}_3) = m(\text{BaSO}_4) F \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

где $m(\text{BaSO}_4)$ – масса осадка; F – фактор пересчета; $F = M(\text{SO}_3)/M(\text{BaSO}_4)$; $V_{\text{к}}$, $V_{\text{п}}$ – объемы колбы и пипетки соответственно.

Работа 8.2. Отделение железа от магния и определение железа

Сущность работы. Отделение железа от магния основано на установлении определенного значения pH раствора (pH \approx 5), при котором железо количественно осаждается в виде гидроксида:



а магниий остается в растворе.

Форма осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Гравиметрическая форма Fe_2O_3 .

Реактивы, посуда. Аммиак NH_3 – 10%-й раствор. Метилловый оранжевый – 0,1%-й раствор. Нитрат аммония NH_4NO_3 – 2%-й раствор.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Стакан вместимостью 300–400 мл. Стакан вместимостью 100 мл. Стекланная палочка с резиновым наконечником. Воронка. Фильтр – красная лента.

Выполнение работы. Анализируемый раствор, содержащий не более 0,4 г железа, разбавляют в мерной колбе вместимостью 100 мл водой до метки, перемешивают и пипеткой отбирают пробу в стакан вместимостью 300–400 мл. Раствор осторожно нагревают, не давая жидкости закипеть. К горячему раствору прибавляют при перемешивании 10%-го раствора аммиака, приливая его до слабого запаха, и каплю метилового оранжевого.

В конце осаждения индикатор должен окраситься в желтый цвет. Содержимое стакана разбавляют 100 мл горячей воды, перемешивают и оставляют стакан на 3–5 мин на горячей водяной бане для коагуляции осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$, затем быстро фильтруют через фильтр с красной лентой. (Фильтр на воронке предварительно прогревают, смачивая горячей водой; раствор сливают по палочке на фильтр, не взмучивая осадка.)

Количественно переносят осадок на фильтр; приставшие к стакану и палочке частицы снимают кусочком беззольного фильтра, кладут его на фильтр с осадком и омывают стенки и дно стакана горячей водой.

Осадок промывают 2%-м раствором NH_4NO_3 , содержащим 3 капли аммиака на 100 мл раствора, до полного удаления хло-

рид-иона, что устанавливается пробой с AgNO_3 . (Электролит-коагулятор NH_4NO_3 вводят в промывную жидкость, чтобы не допустить пептизации осадка; добавка NH_3 служит для увеличения pH до 5, уменьшающего растворимость осадка.)

Промытый осадок высушивают в сушильном шкафу при $\sim 100^\circ\text{C}$ в течение 1 ч (не вынимая фильтра из воронки). Затем помещают свернутый фильтр во взвешенный тигель и прокаливают на горелке или в муфельной печи до постоянной массы.

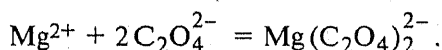
Массу железа (г) рассчитывают по формуле

$$m(\text{Fe}) = m(\text{Fe}_2\text{O}_3) F \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

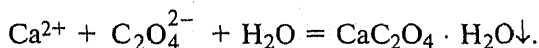
где $F = 2M(\text{Fe})/M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$.

Работа 8.3. Отделение кальция от магния и определение кальция

Сущность работы. Отделение кальция от магния проводят действием избытка раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, который полностью осаждает ионы кальция, но не осаждает Mg^{2+} , образующий с ионами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ комплексное соединение:



В основе определения кальция лежит реакция осаждения:



Форма осаждения $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Поскольку осадок $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обычно бывает загрязнен оксалатом магния, необходимо переосаждение.

Гравиметрическая форма CaSO_4 .

Реактивы, посуда. Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 4,5- и 0,1%-е растворы. Хлороводородная кислота HCl – концентрированная. Аммиак NH_3 – 2,5%-й раствор. Метиловый оранжевый – 0,1%-й раствор. Нитрат серебра AgNO_3 – 1%-й раствор. Серная кислота H_2SO_4 – концентрированная.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Стакан вместимостью 300–400 мл. Стакан вместимостью 100 мл. Стеклянная палочка с резиновым наконечником. Воронка. Асбестовая сетка. Фильтр – белая лента.

Выполнение работы. Анализируемый раствор, содержащий не более 0,2 г кальция, в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют до метки водой и перемешивают.

Аликвоту раствора (20 мл) пипеткой переносят в стакан вместимостью 300 мл, разбавляют водой до 150–200 мл, прибавляют 1 каплю метилового оранжевого, 5 мл концентрированной HCl

и 50 мл 4,5%-го раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Нагревают почти до кипения и медленно, по каплям, при помешивании добавляют 2,5%-го раствора аммиака до перехода розовой окраски в желтую. Стакан с осадком помещают в сосуд для бани, наполненный холодной водой (воду в сосуде меняют несколько раз).

После часового стояния декантируют прозрачную жидкость через фильтр с белой лентой. Затем 2–3 раза промывают осадок методом декантации 0,1%-м раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, переносят осадок на фильтр и промывают на фильтре 2–3 раза тем же раствором до отрицательной реакции на Cl^- (проба с AgNO_3 , подкисленным HNO_3). Полученный осадок $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ переосаждают.

Для переосаждения осадок растворяют в 50 мл горячей разбавленной (1:100) хлороводородной кислоты; раствор разбавляют до 200 мл и добавляют к нему 1 г оксалата аммония, растворенного в небольшом объеме горячей воды; смесь нагревают почти до кипения и снова осаждают кальций, нейтрализуя кислый раствор аммиаком, как и при первом осаждении. Осадок тщательно промывают 0,1%-м раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и высушивают, затем вместе с фильтром помещают в тигель и после озольнения фильтра прокаливают до полного удаления углерода.

К осадку, состоящему из CaCO_3 и CaO , после охлаждения тигля добавляют 2–3 капли воды и 5–7 капель концентрированной H_2SO_4 . Воду и кислоту приливают к осадку медленно по стенке тигля, удерживая его в наклонном положении, выжидая некоторое время после прибавления каждой капли, пока тигель остынет. Затем тигель устанавливают на фарфоровом треугольнике, укрепленном на некотором расстоянии над асбестовой сеткой. Под сетку подводят горелку и осторожно нагревают до полного прекращения выделения паров H_2SO_4 . (Под тягой!) После этого сетку убирают и прокаливают тигель с CaSO_4 до постоянной массы на открытом пламени горелки.

Массу CaO (г) рассчитывают по формуле

$$m(\text{CaO}) = m(\text{CaSO}_4)F \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

где $F = M(\text{CaO})/M(\text{CaSO}_4)$.

Работа 8.4. Разделение и определение меди и никеля методом электрогравиметрии

Сущность работы. Разделение и последовательное определение меди и никеля в растворе основано на различии в потенциалах выделения этих металлов. При напряжении ~2 В медь полностью осаждается из кислых растворов; осаждения никеля в этих условиях не происходит. Для полного выделения никеля из рас-

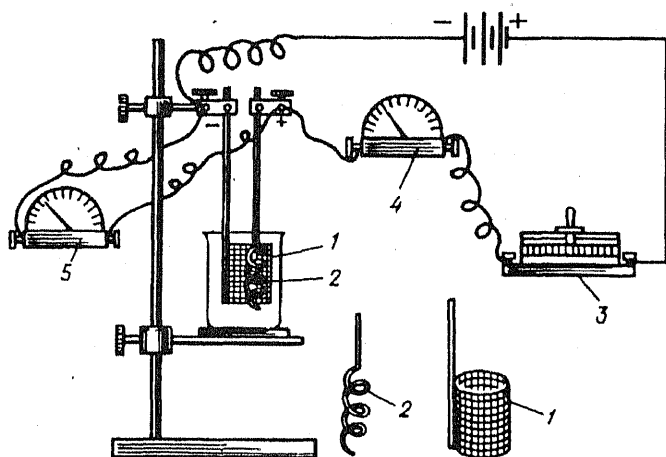


Рис. 8.1. Установка для электрогравиметрического анализа:

1 – платиновая сетка (катод); 2 – платиновая спираль (анод); 3 – реостат; 4 – амперметр; 5 – вольтметр

твора, оставшегося после выделения меди, необходимо повысить напряжение до 3–4 В и существенно понизить концентрацию ионов водорода добавлением аммиака. В этих условиях ионы водорода не разряжаются и не мешают полному выделению никеля на катоде.

Реактивы, посуда, аппаратура. Азотная кислота HNO_3 – 2М раствор. Азотная кислота HNO_3 – разбавленный раствор (1:1). Серная кислота H_2SO_4 – разбавленный раствор (1:4). Этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Ацетат натрия CH_3COONa – 0,025М раствор. Гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ – 0,1%-й раствор. Аммиак NH_3 – 25%-й раствор.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Стакан вместимостью 300 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Установка для электроосаждения.

Выполнение работы. В стакан вместимостью 300 мл переносят анализируемый раствор, содержащий не более чем по 0,1 г меди и никеля, приливают 14–16 мл 2М раствора HNO_3 и 6 мл разбавленного (1:4) раствора H_2SO_4 . Стакан с раствором помещают на кольцо штатива и погружают в него электроды. Электроды предварительно очищают и высушивают; катод взвешивают на аналитических весах.

Сетчатый катод 1 (рис. 8.1) закрепляют так, чтобы он не касался дна и стенок стакана и находился на одинаковом расстоянии от них. Анод 2 закрепляют в центре сетчатого катода.

Исследуемый раствор разбавляют таким объемом дистиллированной воды, чтобы уровень жидкости в стакане приблизи-

тельно на 1 см не доходил до верхнего края платиновой сетки. С помощью реостата \mathcal{Z} устанавливают напряжение 2 В. Электролиз продолжают до полного обесцвечивания раствора (на что требуется около 1 ч), после чего делают пробу на полноту осаждения меди. Для этого добавляют в стакан дистиллированную воду, чтобы уровень жидкости поднялся на 2–3 мм, и снова приблизительно 10 мин продолжают электролиз. Если при этом на вновь погруженной части электрода не появляется золотистый налет металлической меди, берут 1 каплю исследуемого раствора на капельную пластинку и, добавив к ней 2–3 капли раствора ацетата натрия, действуют 1 каплей раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Осаждение меди можно считать практически полным, если не появляется красновато-бурая окраска раствора.

В противном случае в стакан добавляют еще дистиллированной воды и продолжают электролиз до тех пор, пока проба на полноту осаждения меди не даст отрицательного результата.

Добившись полного осаждения меди, приступают к промыванию электрода. При этом выключать источник тока нельзя, так как иначе выделенная на катоде медь начнет растворяться.

Промывание электрода производят следующим образом. Поднимают горизонтальный стержень штатива, несущий клеммы с укрепленными на них электродами, вынимают из штатива стакан с раствором, быстро заменяют его пустым стаканом и сейчас же тщательно промывают электрод струей дистиллированной воды из промывалки.

После этого выключают ток и вынимают электроды из клемм. Катод помещают на листок фильтровальной бумаги, чтобы с него стекла вода, затем промывают катод спиртом, высушивают и взвешивают.

Разность масс катода после электролиза и до него равна массе выделенной меди.

Оставшийся после выделения меди раствор вместе с первой порцией промывных вод выпаривают для удаления HNO_3 на песочной бане в вытяжном шкафу до появления белого дыма SO_3 . С этой целью раствор переливают в фарфоровую чашку, ополаскивая стенки стакана дистиллированной водой, и нагревают так, чтобы раствор испарялся, но не кипел, поскольку при кипении неизбежно разбрызгивание.

После выпаривания практически досуха содержимое чашки охлаждают, осторожно растворяют в 25–40 мл дистиллированной воды и нагревают до полного растворения всех солей. Раствор переносят в стакан для электролиза, ополаскивают чашку 2–3 раза 10-ю мл воды, которую собирают в тот же стакан.

Раствор в стакане нейтрализуют 25%-м раствором аммиака, прибавляя его до перехода зеленой окраски раствора в синюю [ионы $Ni(NH_3)_7^{2+}$ имеют синий цвет]. Затем добавляют еще

20 мл аммиака и разбавляют раствор до 150 мл дистиллированной водой.

Приступая к электролитическому выделению никеля из раствора, вновь готовят электроды, обрабатывая их горячей разбавленной (1:1) HNO_3 , промывая, высушивая и взвешивая их, как при определении меди. Собрав установку, подают на электроды напряжение 3,5–4 В и проводят электролиз.

Оставлять часть катода выше уровня жидкости в этом случае не следует, поскольку выделяющийся никель по внешнему виду мало отличается от платины, поэтому проверять полноту осаждения, как это делалось при определении меди, здесь не удастся. За окончанием электролиза следят по обесцвечиванию раствора. После полного обесцвечивания раствора электролиз продолжают еще 5 мин, затем берут на капельную пластинку 1 каплю раствора и действуют на нее 1 каплей раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Если побурения, вызванного образованием NiS , не происходит, то электролиз продолжают еще 5 мин, после чего электрод промывают и взвешивают.

Увеличивать продолжительность электролиза не следует, так как при этом может начаться растворение платинового анода, а перешедшая в раствор платина будет осаждаться на катоде, вследствие чего результат анализа окажется завышенным.

По окончании определения осажденный на катоде никель растворяют при кипячении в течение 15 мин в разбавленном (1:1) растворе HNO_3 . Если при этом появляются черные хлопья, то вместе с никелем происходит частичное растворение платинового анода. В таком случае определение приходится считать неудавшимся, его необходимо повторить, следя за тем, чтобы электролиз продолжался по времени не больше, чем следует.

Массу меди и никеля (г) в исследуемом растворе вычисляют по формулам

$$m(\text{Cu}) = m'(\text{Cu})V_{\text{к}}/V_{\text{п}},$$

$$m(\text{Ni}) = m'(\text{Ni})V_{\text{к}}/V_{\text{п}},$$

где $m'(\text{Cu})$ – масса меди, выделившейся на катоде; $m'(\text{Ni})$ – масса никеля, выделившегося на катоде при продолжении электролиза в аммиачной среде.

Глава 9

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

9.1. Основные термины и расчетные формулы

Титриметрический анализ основан на точном измерении объема стандартного раствора реагента (титранта), израсходованного на реакцию с определяемым веществом.

Раствор титранта должен быть *стандартизирован*. Под стандартизацией раствора титранта имеют в виду установление его точной концентрации с относительной погрешностью, обычно не превышающей +0,1%.

Расчет результатов титриметрического анализа основан на *принципе эквивалентности*, в соответствии с которым вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах.

Установление объема титранта данной концентрации, соответствующего эквивалентному количеству определяемого вещества, производят с помощью индикатора.

Если известна молярная концентрация щелочи $c(\text{NaOH})$ и объем этого раствора $V(\text{NaOH})$, израсходованный на титрование кислоты, то количество n щелочи (моль), затраченное на реакцию, будет равно:

$$n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})/1000. \quad (9.1)$$

В *точке эквивалентности* количество щелочи, израсходованное на реакцию, равно количеству кислоты в анализируемом растворе:

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}). \quad (9.2)$$

Подставляем (9.1) в (9.2):

$$\frac{c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})}{1000} = n(\text{HCl}). \quad (9.3)$$

Число молей эквивалента кислоты, находящееся в анализируемом растворе, можно также представить соотношением

$$n(\text{HCl}) = \frac{c(\text{HCl})V(\text{HCl})}{1000}. \quad (9.4)$$

Подстановка (9.4) в (9.3) дает очень важное уравнение

$$c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) = c(\text{HCl})V(\text{HCl}). \quad (9.5)$$

Если известен объем анализируемого раствора, из уравнения (9.5) можно рассчитать его концентрацию.

Массу HCl [$m(\text{HCl})$] в анализируемом растворе рассчитывают по соотношению

$$m(\text{HCl}) = n(\text{HCl})M(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})}{1000} M(\text{HCl}),$$

где $M(\text{HCl})$ – молярная масса HCl .

Если, например, $c(\text{NaOH}) = 0,1048$, $V(\text{NaOH}) = 22,52$ мл, то

$$m(\text{HCl}) = \frac{0,1048 \cdot 22,52}{1000} 36,461 = 0,08605 \text{ г.}$$

Аналогично рассчитывают результаты анализа в методах окислительно-восстановительного титрования. Например, железо часто определяют перманганатометрически в соответствии с уравнением реакции титрования:



Количество KMnO_4 , израсходованное на титрование, будет равно:

$$n\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = \frac{c\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right)V(\text{KMnO}_4)}{1000},$$

где $c\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right)$ – молярная концентрация $\frac{1}{5} \text{KMnO}_4$; $f_{\text{экв}} = \frac{1}{5}$; $V(\text{KMnO}_4)$ – объем KMnO_4 .

В соответствии с законом эквивалентности

$$n(\text{Fe}^{2+}) = n\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right)$$

и, следовательно, массу железа в анализируемом растворе рассчитывают по уравнению

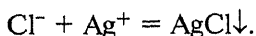
$$m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{c\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right)V(\text{KMnO}_4)}{1000} M(\text{Fe}^{2+}).$$

9.2. Виды титрования

В методах *прямого титрования* определяемое вещество непосредственно реагирует с титрантом. Для проведения анализа этим методом достаточно одного стандартного раствора.

В методах *обратного титрования* (или, как их еще называют, методах *титрования по остатку*) используют два стандартных раствора – основной и вспомогательный. Широко известно, например, обратное титрование хлорид-иона в кислых растворах. К анализируемому раствору хлорида сначала добавляют заведомый избыток титрованного раствора нитрата серебра (основного стандартного раствора). При этом проис-

ходит реакция образования малорастворимого хлорида серебра:

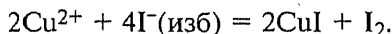


Не вступившее в реакцию избыточное количество AgNO_3 оттитровывают раствором тиоцианата аммония (вспомогательного стандартного раствора):



Количество хлорида в этом случае легко рассчитать, так как известно общее количество AgNO_3 , введенное в раствор, и количество AgNO_3 , не вступившее в реакцию с хлоридом.

В методе *титрования по замещению* к определяемому веществу добавляют избыток специального реагента, вступающего в реакцию с определяемым веществом. Один из продуктов взаимодействия, количество которого эквивалентно количеству определяемого вещества, оттитровывают затем стандартным раствором. Например, при иодометрическом определении меди к анализируемому раствору добавляют заведомый избыток KI . Происходит реакция



Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом натрия.

Литература. Учебник, ч. 1, гл. 9.

9.3. Приготовление и стандартизация растворов титрантов

Существуют два основных способа приготовления титрованных растворов.

По первому способу точную навеску стандартного вещества помещают в мерную колбу и после растворения доводят раствор в колбе до метки, фиксируя таким образом точный объем полученного раствора. По второму способу точную концентрацию раствора устанавливают путем его титрования стандартным раствором точно известной концентрации. На практике обычно поступают следующим образом.

1. Для получения раствора заданной концентрации (*первичного стандарта*) точную навеску вещества из весового стаканчика (*бюкса*) количественно переносят в мерную колбу. С этой целью взвешенное вещество осторожно пересыпают через сухую воронку в колбу; многократно промывают стенки бюкса над воронкой струей воды из промывалки и, наконец, омывают дистиллированной водой воронку и убирают ее. Наливают растворитель в колбу до одной трети или половины ее объема и, не закрывая пробкой, перемешивают раствор до полного растворе-

ния навески круговыми движениями. Затем колбу до метки наполняют водой (растворителем). Такие растворы называются *приготовленными*.

Стандартные вещества, которые используют для приготовления первичного стандарта, должны удовлетворять следующим требованиям: 1) быть химически чистыми; 2) иметь состав, отвечающий химической формуле; 3) быть устойчивыми при хранении и в твердом виде и в растворе; 4) обладать большой молярной массой эквивалента.

2. При изготовлении *вторичных стандартов* (или *установленных растворов*) нет необходимости брать точную навеску вещества. Вещество взвешивают на технических весах (или отмеряют мерным цилиндром), растворяют и разбавляют до определенного объема. Точную концентрацию раствора устанавливают титрованием с помощью раствора первичного стандарта. Титрование заключается в постепенном добавлении из бюретки одного раствора (титранта) к другому, находящемуся в конической колбе, до изменения окраски индикатора.

При стандартизации растворов используют: 1) метод отдельных навесок; 2) метод пипетирования.

Метод отдельных навесок

Рассчитывают навеску стандартного вещества $m_{ст}$ при условии, что расход титранта на ее титрование составляет 18–20 мл. На аналитических весах “методом отсыпания” взвешивают три навески, которые могут отличаться от рассчитанной на $\pm 10\%$.

С этой целью сначала на технических весах взвешивают чистый сухой бюкс с такой массой вещества, которой достаточно для трех навесок. Затем бюкс со стандартным веществом взвешивают на аналитических весах. Записав массу стаканчика с веществом в лабораторный журнал, снимают его с чашки весов и легким постукиванием указательного пальца правой руки отсыпают примерно третью часть содержимого стаканчика в коническую колбу. стакан при этом располагается над центром горлышка колбы. Возвращают его в вертикальное положение, не допуская потерь вещества, и вновь взвешивают. Разность первого и второго взвешиваний не должна отличаться от $m_{ст}$ больше чем на $\pm 10\%$. В случае, если навеска окажется меньше $m_{ст}$, повторным отсыпанием добиваются, чтобы она установилась в указанных пределах. Навеску выше рассчитанной отбрашивают, колбу моют и навеску берут заново. Результаты всех взвешиваний должны быть занесены в лабораторный журнал.

В каждую колбу приливают приблизительно по 20 мл дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения стандартного вещества, вводят 1–2 капли индикатора и титруют.

По бюретке делают отсчет объема стандартизуемого раствора и записывают в журнал. Рассчитывают молярную концентрацию титранта для каждой навески стандартного вещества и расхождение (в процентах) между наибольшим и наименьшим результатами. Если расхождение не превышает 0,2–0,3%, то берут среднее значение из всех трех результатов. В случае большего расхождения взвешивают еще одну навеску стандартного вещества, титруют ее, находят четвертый результат и снова проверяют сходимость значений молярной концентрации.

Метод пипетирования

При стандартизации растворов этим методом рассчитывают навеску стандартного вещества, необходимую для приготовления заданного объема раствора первичного стандарта концентрации, как правило, близкой к молярной концентрации титранта. Взвешенную на аналитических весах навеску твердого вещества количественно переносят в мерную колбу через воронку, смывая навеску из стаканчика струей воды из промывалки. По окончании растворения стандартного вещества раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Аликвоту полученного раствора отбирают пипеткой, предварительно ополоснутой этим раствором, в коническую колбу для титрования и титруют стандартизуемым раствором. При стандартизации раствора титрование проводят не менее трех раз. Если объемы, затраченные на титрование, совпадают между собой в пределах 0,2–0,3%, то берут из них среднее значение и рассчитывают молярную концентрацию титранта. В случае большего расхождения проводят повторное титрование.

Для приготовления стандартных растворов также используют “фиксаналы” (стандарт-титры).

Фиксанал представляет собой запаянную стеклянную ампулу, содержащую точную навеску стандартного твердого вещества (или определенный объем титрованного раствора), необходимую для приготовления 1 л точно 0,1000 н. раствора. Приготовление стандартного раствора из фиксанала заключается в том, чтобы количественно перенести содержимое ампулы в мерную колбу вместимостью 1 л и довести полученный раствор до метки

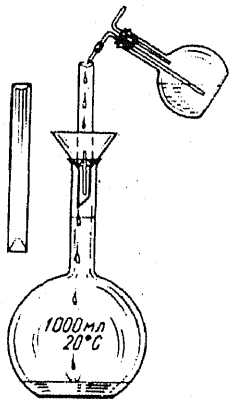


Рис. 9.1. Приготовление раствора фиксанала

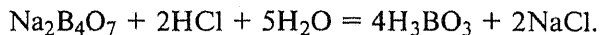
дистиллированной водой. С этой целью в горло мерной колбы вставляют воронку, снабженную специальным шипом (бойком), с помощью которого прокалывают тонкостенное дно ампулы. Затем с помощью острой стеклянной палочки пробивают стенку ампулы в небольшом углублении в верхней ее части. Через образовавшееся отверстие обмывают внутреннюю поверхность ампулы струей дистиллированной воды из промывалки. Воронку также многократно ополаскивают водой и удаляют из колбы. Полученный раствор доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Приготовление раствора фиксана иллюстрирует рис. 9.1.

Глава 10

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Работа 10. 1. Приготовление и стандартизация 0,1М раствора хлороводородной кислоты

Сущность работы. Стандартизация раствора хлороводородной кислоты методом отдельных навесок основана на титровании точной навески буры раствором кислоты в присутствии метилового оранжевого:



Стандартный раствор хлороводородной кислоты готовят разбавлением концентрированного раствора HCl.

Реактивы, посуда. Хлороводородная кислота HCl – концентрированная. Тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (кр.). Метилоранжевый – 0,1%-й раствор.

Колба мерная вместимостью 500 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Цилиндр мерный вместимостью 10 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Весовой стаканчик.

Выполнение работы. Рассчитывают объем концентрированной хлороводородной кислоты плотностью $1,17 \text{ г/см}^3$, необходимый для приготовления 500 мл 0,1М раствора. Рассчитанный объем кислоты (~4,5–4,6 мл) переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, ополаскивают мерный цилиндр 2–3 раза дистиллированной водой, сливая промывную жидкость в ту же колбу. Разбавляют раствор водой до метки и тщательно перемешивают.

Для определения точной концентрации кислоты используют тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (буру), карбонат натрия и другие вещества.

Расчет навески буры на одно титрование (расход кислоты ~20 мл) проводят по уравнению

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \\ = \frac{c(\text{HCl})V(\text{HCl})}{1000} M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right) = \frac{0,1 \cdot 20}{1000} 190,69 = 0,38 \text{ г},$$

где $M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right)$ – молярная масса эквивалента буры.

Методом отсыпания взвешивают несколько точных навесок буры ($0,38 \pm 0,04$ г) в конические колбы для титрования.

В каждую колбу приливают приблизительно по 20 мл дистиллированной воды, перемешивают до растворения всех кристаллов буры и вводят 1–2 капли индикатора метилового оранжевого.

Бюретку ополаскивают 2–3 раза несколькими миллилитрами (2–3 мл) приготовленного раствора кислоты, заполняют и, установив уровень кислоты в бюретке на нуле, приступают к титрованию. Кислоту приливают сначала быстро (до ~15 мл), все время перемешивая круговыми движениями содержимое колбы, а затем по каплям до перехода окраски от желтой к оранжевой. Делают отсчет объема кислоты, затраченного на титрование (с точностью до сотых долей миллилитра), и записывают в журнал.

Для титрования второй навески буры снова доливают кислоту в бюретку, устанавливая уровень раствора на нулевом делении и титруют вторую навеску, а затем третью. Рассчитывают молярную концентрацию раствора хлороводородной кислоты для каждой навески по формуле

$$c(\text{HCl}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})1000}{M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right)V(\text{HCl})}$$

Если расхождение между отдельными определениями не превышает 0,2–0,3%, берут среднее значение молярной концентрации HCl из трех результатов.

Работа 10.2. Приготовление и стандартизация 0,1М раствора щелочи

Сущность работы. Стандартизация раствора NaOH основана на титровании точной навески щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или аликвоты стандартного раствора щавелевой кислоты раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина. Точная концентрация раствора гидроксида натрия может быть установлена также по титрованному раствору хлороводородной кислоты. Стандартный раствор гидроксида натрия готовят раз-

бавлением концентрированного бескарбонатного раствора щелочи.

Реактивы, посуда. Гидроксид натрия NaOH (кр.). Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (кр.). Хлороводородная кислота HCl – 0,1M раствор (стандартизация раствора, см. работу 10.1). Фенолфталеин – спиртовой 0,1%-й раствор. Метиловый оранжевый – 0,1%-й раствор.

Колба мерная вместимостью 250 мл. Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Цилиндр мерный вместимостью 100 мл. Весовой стаканчик. Воронка.

Выполнение работы. Препарат гидроксида натрия, хранящийся на воздухе, всегда содержит некоторое количество воды и карбоната натрия. Чтобы использовать раствор NaOH в качестве титранта, необходимо предварительно удалить карбонат.

С этой целью готовят почти насыщенный раствор гидроксида натрия. Карбонат натрия вследствие малой растворимости в концентрированном растворе NaOH выпадает в осадок. После отстаивания раствора чистый слой жидкости над осадком тщательно декантируют и разбавляют дистиллированной водой, не содержащей CO_2 , до необходимой концентрации.

По другому методу карбонат-ион из раствора NaOH осаждают в виде BaCO_3 , добавляя к раствору щелочи раствор хлорида бария.

Раствор гидроксида натрия, не содержащий карбоната, можно приготовить растворением в воде очищенного металлического натрия. Однако этот способ небезопасен из-за возможности возгорания и взрыва.

Бескарбонатный раствор гидроксида натрия можно приготовить также растворением его в небольшом объеме безводного этилового спирта. После отделения осадка карбоната натрия, нерастворимого в спирте, раствор NaOH разбавляют необходимым объемом воды, свободной от CO_2 .

Во избежание образования карбоната при хранении растворы гидроксида натрия защищают от атмосферного углекислого газа. Сосуды снабжают специальными поглотительными трубками с натронной известью (аскоритом).

Одним из указанных способов готовят 250 мл 0,1M раствора гидроксида натрия.

Стандартизация раствора щелочи по титрованному раствору хлороводородной кислоты. Предварительно вымытую бюретку ополаскивают 2–3 раза малыми порциями (3–5 мл) приготовленного раствора NaOH. Заполняют бюретку раствором щелочи и закрывают ее пробкой, снабженной трубкой с натронной известью.

Отбирают аликвоту (20 мл) стандартного раствора хлороводородной кислоты в коническую колбу для титрования вмести-

мостью 250–300 мл и приливают 1–2 капли метилового оранжевого. Титруют раствором щелочи сначала быстро, а под конец по каплям до перехода розовой окраски в желтую. При титровании с метиловым оранжевым удобно пользоваться *свидетелем*. Для его приготовления в коническую колбу для титрования вносят с помощью мерного цилиндра 40 мл дистиллированной воды, 1 каплю метилового оранжевого и 1–2 капли 0,1М раствора хлороводородной кислоты.

Молярную концентрацию раствора щелочи рассчитывают по формуле

$$c(\text{NaOH}) = c(\text{HCl}) V(\text{HCl}) / V(\text{NaOH}),$$

где $V(\text{HCl})$ – объем пипетки, которой дозировалась хлороводородная кислота; $V(\text{NaOH})$ – объем щелочи, израсходованной на титрование кислоты.

Если значения молярной концентрации NaOH по результатам трех титрований различаются не больше чем на 0,2–0,3%, берут в качестве наиболее вероятного значения среднее арифметическое. При больших расхождениях проводят повторное титрование.

Стандартизация раствора щелочи по щавелевой кислоте ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). 1. Метод отдельных навесок. Рассчитывают навеску щавелевой кислоты, чтобы на ее титрование расходовалось 18–20 мл 0,1М раствора щелочи. На аналитических весах методом отсыпания взвешивают три навески. Растворяют навеску щавелевой кислоты примерно в 20 мл дистиллированной воды, свободной от CO_2 . Прибавляют в каждую из колб по 3–4 капли фенолфталеина и титруют раствор щавелевой кислоты раствором щелочи. Титрование заканчивают, когда окраска раствора становится малиновой и сохраняется в течение примерно 30 с. Рассчитывают молярную концентрацию раствора щелочи для каждой из взятых навесок по формуле

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})1000}{M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})V(\text{NaOH})},$$

где $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ – навеска щавелевой кислоты; $M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ – молярная масса эквивалента щавелевой кислоты; $V(\text{NaOH})$ – объем раствора щелочи.

Если расхождение значений $c(\text{NaOH})$ для трех титрований не превышает 0,2%, берут среднее значение из всех результатов.

2. Метод пипетирования. При установлении молярной концентрации раствора этим методом рассчитывают навеску щавелевой кислоты, необходимую для приготовления 100 мл 0,05М раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Взвешенную на аналитических весах навеску щавелевой кислоты количественно переносят в мерную

колбу вместимостью 100 мл через воронку. По окончании растворения кристаллов щавелевой кислоты раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой и аликвоту полученного раствора щавелевой кислоты пипеткой вместимостью 20 мл переносят в колбу для титрования. Приливают 3–4 капли индикатора фенолфталеина и титруют раствором NaOH до появления малиновой окраски, устойчивой примерно в течение 30 с.

Молярную концентрацию раствора щелочи рассчитывают по формуле

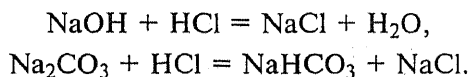
$$c(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})V_{\text{п}} \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right)V_{\text{к}}V(\text{NaOH})}$$

и берут среднее арифметическое значение из сходящихся в пределах $\pm 0,2$ – $0,3\%$ результатов титрования.

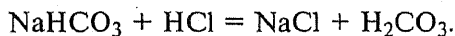
Работа 10.3. Определение содержания щелочи и соды при совместном присутствии

Сущность работы. Определение основано на титровании смеси NaOH и Na_2CO_3 стандартным раствором хлороводородной кислоты с двумя индикаторами – фенолфталеином и метиловым оранжевым, применяемыми последовательно.

При титровании раствора, содержащего эти вещества, хлороводородной кислотой в присутствии фенолфталеина происходят реакции



Обесцвечивание фенолфталеина указывает на то, что обе реакции полностью завершились, и вместо исходных веществ в растворе имеются NaCl и NaHCO_3 . Бесцветный раствор, содержащий NaHCO_3 , имеет слабощелочную реакцию, при добавлении метилового оранжевого он окрашивается в желтый цвет, и если продолжить титрование кислотой, будет происходить реакция



Изменение желтой окраски на оранжевую свидетельствует о том, что реакция полностью закончилась.

Разность объемов хлороводородной кислоты ($V_{\text{HCl}}^{\text{м.ор}} - V_{\text{HCl}}^{\text{ф-ф}}$), затраченных на титрование смеси с метиловым оранжевым и фенолфталеином, соответствует половине количества карбоната натрия, присутствующего в растворе. Удваивая эту разность,

получают объем кислоты, эквивалентный количеству всего карбоната. Вычитая указанную разность из объема $V_{\text{HCl}}^{\text{ф-ф}}$, израсходованного на титрование смеси NaOH и Na_2CO_3 с фенолфталеином, находят объем кислоты, эквивалентный количеству гидроксида натрия.

Реактивы, посуда. Хлороводородная кислота HCl – 0,1M раствор (стандартизация раствора, см. работу 10.1). Фенолфталеин – спиртовой 0,1%-й раствор. Метиловый оранжевый – 0,1%-й раствор.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Стаканчик весовой (бюкс).

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют до метки свежепрокипяченной и охлажденной под краном дистиллированной водой. Пипетку вместимостью 20 мл 2–3 раза ополаскивают этим раствором, после чего дозируют аликвоту в коническую колбу вместимостью 250–300 мл, добавляют 5–8 капель 0,1%-го раствора фенолфталеина и быстро титруют кислотой, чтобы избежать заметного поглощения углекислого газа из воздуха. До 12–15 мл титрование проводят быстро, перемешивая раствор, а под конец титрант добавляют по каплям до обесцвечивания. Записывают отсчет по бюретке ($V_{\text{HCl}}^{\text{ф-ф}}$), прибавляют в колбу 1–2 капли метилового оранжевого и продолжают титрование до перехода окраски из желтой в оранжевую. Производят второй отсчет по бюретке ($V_{\text{HCl}}^{\text{м.ор}}$).

Массу каждого из компонентов анализируемой смеси рассчитывают по формулам

$$m(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl})[V_{\text{HCl}}^{\text{ф-ф}} - (V_{\text{HCl}}^{\text{м.ор}} - V_{\text{HCl}}^{\text{ф-ф}})]}{1000} M(\text{NaOH}) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{н}}},$$

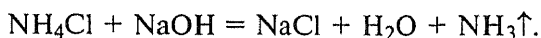
$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCl})2(V_{\text{HCl}}^{\text{м.ор}} - V_{\text{HCl}}^{\text{ф-ф}})}{1000} M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{н}}},$$

$$m(\text{NaOH})_{\text{общ}} = \frac{c(\text{HCl})V_{\text{HCl}}^{\text{м.ор}}}{1000} M(\text{NaOH}) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{н}}},$$

где $m(\text{NaOH})_{\text{общ}}$ – общая щелочность раствора; $M(\text{NaOH})$ и $M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right)$ – молярные массы.

Работа 10.4. Определение аммиака в солях аммония методом обратного титрования

Сущность работы. Определение основано на том, что к раствору соли аммония добавляют точно отмеренный, но заведомо избыточный объем титрованного раствора NaOH и нагревают смесь до полного удаления аммиака:



Оставшуюся щелочь титруют стандартным раствором хлороводородной кислоты в присутствии метилового оранжевого.

Реактивы, посуда. Хлороводородная кислота HCl – 0,1М раствор (стандартизация раствора, см. работу 10.1). Гидроксид натрия NaOH – 0,1М раствор (стандартизация раствора – см. работу 10.2). Метилловый оранжевый – 0,1%-й раствор. Нитрат серебра AgNO₃ – 0,025М раствор. Сульфат марганца MnSO₄ – 0,18М раствор. Ацетат бензидаина – насыщенный раствор в 30%-й CH₃COOH.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Пипетка вместимостью 50 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Сетка асбестовая.

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Аликвоту анализируемого раствора объемом 20 мл переносят в коническую колбу для титрования. Затем добавляют пипеткой 50 мл титрованного раствора щелочи. Колбу ставят на асбестовую сетку и нагревают, не доводя раствор до кипения, пока объем жидкости в колбе не сократится до 1/5 начального объема. Проверяют полноту разложения аммонийной соли ($\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$), поместив над отверстием колбы фильтровальную бумагу, смоченную растворами AgNO₃ и MnSO₄.

Почернение бумаги указывает на присутствие аммиака; при смачивании бумаги раствором ацетата бензидаина пятно синее. Нагревание продолжают до отрицательной пробы на присутствие NH₃ в парах. Содержимое колбы охлаждают водой под краном и оттитровывают оставшуюся щелочь кислотой в присутствии метилового оранжевого.

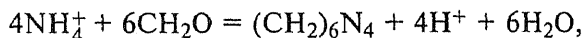
Массу NH₃ рассчитывают по формуле

$$m(\text{NH}_3) = \frac{c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) - c(\text{HCl})V(\text{HCl})}{1000} M(\text{NH}_3) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

где $M(\text{NH}_3)$ – молярная масса аммиака; $c(\text{NaOH})$ – молярная концентрация титрованного раствора NaOH; $V(\text{NaOH})$ – объем титрованного раствора NaOH, введенный в избытке в анализируемый раствор; $c(\text{HCl})$ – молярная концентрация титрованного раствора HCl, пошедшего на титрование избытка щелочи; $V_{\text{к}}/V_{\text{п}}$ – соотношение объемов колбы и пипетки.

Работа 10.5. Определение аммиака в солях аммония методом замещения

Сущность работы. Определение основано на том, что при добавлении к соли аммония формальдегида происходит реакция



в результате которой выделяются ионы водорода в количестве, эквивалентном соли аммония. Выделившиеся ионы водорода титруют стандартным раствором щелочи в присутствии фенолфталеина.

Реактивы, посуда. Гидроксид натрия NaOH – 0,1М раствор (стандартизация раствора, см. работу 10.2). Фенолфталеин – спиртовой 0,1%-й раствор. Формальдегид CH_2O – 20%-й раствор.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Цилиндр мерный вместимостью 10–20 мл.

Выполнение работы. В коническую колбу вместимостью 250–300 мл вводят 5 мл раствора формальдегида (мерным цилиндром), разбавляют 5 мл воды, прибавляют 2–3 капли раствора фенолфталеина и осторожно нейтрализуют 0,1М раствором гидроксида натрия, прибавляя его по каплям до появления не исчезающей бледно-малиновой окраски. Эта операция проводится для нейтрализации муравьиной кислоты, присутствующей в формальдегиде (объем щелочи, израсходованный на эту реакцию, в расчетах не учитывается). В нейтральный раствор вводят пипеткой 20 мл анализируемого раствора аммонийной соли, содержимое колбы перемешивают и через 1 мин титруют выделившуюся кислоту стандартным раствором гидроксида натрия до появления розовой окраски.

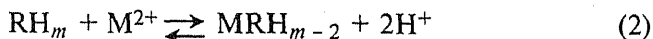
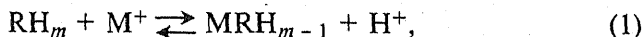
Массу NH_3 рассчитывают по формуле

$$m(\text{NH}_3) = \frac{c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})}{1000} M(\text{NH}_3) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

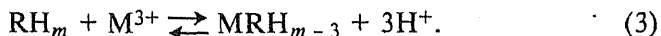
где $M(\text{NH}_3)$ – молярная масса аммиака.

Работа 10.6*. Определение общей концентрации катионов в растворе с помощью ионообменной хроматографии

Сущность работы. При взаимодействии ионов металлов с катионитом в Н-форме протекает реакция замещения:



или



Выделившиеся ионы водорода титруют стандартным раствором щелочи в присутствии метилового оранжевого. Метод определения пригоден для катионов, слабо гидролизующихся в водном растворе (Na^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и др.).

Реактивы, посуда. Хлороводородная кислота HCl – 2М раствор (для перевода катионита в Н-форму). Гидроксид натрия NaOH – 0,1М раствор (стандартизация раствора, см. работу 10.2). Гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – 0,1%-й раствор. Катионит КУ-2. Метилловый оранжевый – 0,1%-й раствор.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Цилиндр мерный вместимостью 200 мл. Палочка стеклянная длиной 50 см. Стекло часовое.

Выполнение работы. 1. Подготовка катионита к работе. Помещают в стакан 10 г воздушно-сухого катионита КУ-2, заливают дистиллированной водой и оставляют на 30 мин для набухания. Затем катионит отмывают от пыли декантацией дистиллированной водой. Набухший катионит переносят в стеклянную колонку (бюретку вместимостью 25 мл со стеклянным краном), на дно которой помещена стеклянная вата (высота слоя 1 см) и налита дистиллированная вода на 1/3 высоты бюретки. В случае попадания в колонку пузырьков воздуха катионит надо взрыхлить стеклянной палочкой.

Для перевода катионита в Н-форму через колонку пропускают 2М HCl . На 10 г катионита достаточно пропустить 200 мл раствора 2М HCl . Катиониты обычно содержат ионы $\text{Fe}(\text{III})$, поэтому окончание промывания колонки устанавливают по отсутствию Fe^{III} в вытекающей из колонки жидкости. Для контроля отбирают на стекло 2 капли вытекающей из колонки раствора и добавляют к ним 2 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В присутствии Fe^{III} раствор окрашивается в синий цвет.

Кислоту следует пропускать через катионит со скоростью 10 мл/мин (примерно 4–5 капель в 1 с). После окончания пропускания кислоты жидкость в колонке опускают до верхнего слоя катионита и промывают катионит дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. На это расходуется примерно 200 мл воды. Скорость промывания 10 мл/мин.

Приготовленный таким образом катионит находится в Н-форме и используется для проведения хроматографических разделений и определений.

2. Определение общей концентрации катиона в растворе. Анализируемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Затем отбирают пипеткой 20 мл полученного раствора и переносят в колонку с катионитом, находящимся в Н-

форме. Раствор пропускают через колонку со скоростью 1,5–2,5 мл/мин (1 капля в 1 с).

Вытекающий из колонки раствор собирают в коническую колбу вместимостью 250 мл. Затем через катионит с той же скоростью пропускают 20–30 мл дистиллированной воды, наливая ее отдельными порциями по 5–10 мл. Новую порцию наливают после того, как жидкость в колонке достигнет поверхности катионита. Затем через колонку пропускают еще около 70–80 мл дистиллированной воды со скоростью 8–10 мл/мин (4–5 капель в 1 с).

Полноту вымывания кислоты, выделившейся по реакции (1), (2) или (3), проверяют по метиловому оранжевому, отбирая на часовое стекло несколько капель вытекающей из колонки жидкости и добавляя туда 1–2 капли индикатора. Желтая окраска метилового оранжевого свидетельствует о полном вымывании кислоты.

Все содержимое конической колбы оттитровывают стандартным 0,1М раствором NaOH, в качестве индикатора используют метиловый оранжевый.

Хроматографическое определение проводят не менее трех раз. В промежутках между определениями колонку регенерируют. Для этого через колонку с катионитом пропускают 200 мл 2М раствора HCl для извлечения поглощенных катионов, затем отмывают катионит от кислоты дистиллированной водой, как указано выше.

Колонка, заполненная дистиллированной водой, сохраняется для повторных определений. Допустима многократная регенерация колонки.

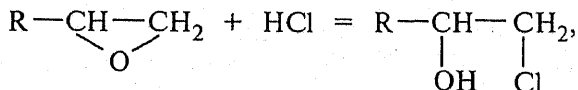
Количество вещества – эквивалента металла – вычисляют по формуле

$$n(M^{z+}) = \frac{c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})}{1000} \frac{V_k}{V_n},$$

где $c(\text{NaOH})$ – молярная концентрация стандартного раствора щелочи; $V(\text{NaOH})$ – его объем; V_k – общий объем исследуемого раствора; V_n – объем пробы анализируемого раствора, отбираемого на анализ пипеткой.

Работа 10.7. Определение эпоксидных групп в смолах

Сущность работы. Определение основано на том, что смолу после растворения в ацетоне обрабатывают избытком стандартного раствора HCl в ацетоне:



а остаток хлороводородной кислоты титруют рабочим раствором щелочи в присутствии фенолфталеина.

Реактивы, посуда. Гидроксид натрия NaOH – 0,1М раствор (стандартизация раствора, см. работу 10.2). Хлороводородная кислота HCl – 0,7М раствор в ацетоне (2,9 мл концентрированной HCl с $\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$ растворяют в 47 мл ацетона). Ацетон (CH₃)₂СО. Фенолфталеин – спиртовой 0,1%-й раствор.

Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Цилиндр мерный вместимостью 25 мл. Бюретка вместимостью 25 мл.

Выполнение работы. В коническую колбу вместимостью 300 мл помещают точную навеску смолы массой 0,2–0,3 г, наливают 20 мл ацетона, закрывают пробкой и выдерживают при 30 °С (в водяной бане) до полного растворения смолы.

Колбу охлаждают, добавляют из бюретки точно 5 мл раствора HCl в ацетоне, плотно закрывают пробкой и выдерживают при комнатной температуре 30 мин. Затем избыток хлороводородной кислоты титруют 0,1М раствором NaOH с индикатором фенолфталеином (3–4 капли) до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 30 с. Определение повторяют не менее трех раз. Проводят титрование с теми же реактивами, но без навески смолы.

Массовую долю w (%) эпоксидных групп в смоле рассчитывают по формуле

$$w(\text{—C}_2\text{H}_3\text{O}) = \frac{c(\text{NaOH})(V_2 - V_1)}{1000} M(\text{—C}_2\text{H}_3\text{O}) \frac{100}{m},$$

где V_2 и V_1 – объемы стандартного раствора NaOH, пошедшего на титрование раствора соляной кислоты в отсутствие смолы и после взаимодействия со смолой соответственно; m – масса смолы, г.

Меры предосторожности. Работу следует проводить под тягой. Отходы растворов с ацетоном выливают в специальную бутылку, а не в раковину.

Работа 10.8. Определение слабых оснований в среде ледяной уксусной кислоты*

Сущность работы. Определение основано на титровании слабого основания стандартным раствором хлорной кислоты в среде безводной уксусной кислоты в присутствии индикатора – кристаллического фиолетового.

Реактивы, посуда. Хлорная кислота HClO₄ – 57%-й раствор. Уксусный ангидрид (CH₃CO)₂O. Ледяная уксусная кислота CH₃COOH. Гидрофталат калия KHC₈H₄O₄ (кр.). Карбонат натрия Na₂CO₃ (кр.). Дифенилгуанидин C₁₃H₁₃N₃ (кр.). Кристаллический фиолетовый – 0,1%-й раствор в уксусной кислоте.

Колба мерная вместимостью 50 мл. Пипетка вместимостью 10 мл. Цилиндр мерный вместимостью 25 мл. Микробюретка вместимостью 5–10 мл. Колба коническая вместимостью 100 мл.

Выполнение работы. 1. Приготовление 0,1М раствора хлорной кислоты в безводной уксусной

кислоте. В колбу вместимостью 100 мл вносят приблизительно 1 мл 57%-й хлорной кислоты, 50 мл безводной уксусной кислоты и небольшими порциями при постоянном охлаждении раствора прибавляют около 4,2 мл уксусного ангидрида для связывания воды. Колбу закрывают пробкой и оставляют на сутки в темном месте, затем ледяной уксусной кислотой доводят объем раствора до 100 мл.

Категорически запрещается засасывать ртом в пипетку ледяную уксусную кислоту. Для отбора требуемого количества ледяной уксусной кислоты необходимо пользоваться грушей или стеклянным капилляром с каучуковым наконечником.

2. Стандартизация раствора хлорной кислоты по гидрофталату калия. Навеску гидрофталата калия около 0,4 г (взятую на аналитических весах с точностью $\pm 0,0002$ г), высушенного при 110 °С до постоянной массы, растворяют при нагревании в небольшом объеме безводной уксусной кислоты, охлаждают раствор до комнатной температуры, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки ледяной уксусной кислотой. Аликвоту раствора отбирают пипеткой с помощью резиновой груши, переносят в колбу для титрования, добавляют 20 мл уксусной кислоты и 1–2 капли 0,1%-го раствора индикатора – кристаллического фиолетового. Стандартный раствор хлорной кислоты заливают в микробюретку. Титрование заканчивают при переходе синей окраски раствора в сине-зеленую.

В холостом опыте определяют объем стандартного раствора хлорной кислоты ($V_{\text{попр}}$), пошедшей на титрование 20 мл растворителя – безводной уксусной кислоты, и вносят поправку в расчет.

Молярную концентрацию хлорной кислоты рассчитывают по формуле

$$c(\text{HClO}_4) = \frac{m(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)1000}{M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)(V_{\text{HClO}_4} - V_{\text{попр}})} \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{к}}}$$

где $M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ – молярная масса гидрофталата калия.

3. Стандартизация раствора хлорной кислоты по карбонату натрия. Навеску около 0,25 г карбоната натрия, высушенного при 270–300 °С, помещают в фарфоровую чашку, прибавляют несколько капель безводной уксусной кислоты для превращения карбоната в ацетат, выпаривают досуха на водяной бане, остаток растворяют, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят объем до метки. Аликвоту раствора (10 мл) переносят в колбу для титрования, добавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты и титруют до изменения окраски индикатора кристаллического фиолетового.

Молярную концентрацию раствора хлорной кислоты рассчитывают по формуле

$$c(\text{HClO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)1000}{M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right)(V_{\text{HClO}_4} - V_{\text{попр}})} \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{к}}},$$

где $M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right)$ – молярная масса эквивалента Na_2CO_3 .

При установлении молярной концентрации раствора хлорной кислоты необходимо проводить холостое титрование 20 мл растворителя и вносить соответствующую поправку в расчет ($V_{\text{попр}}$).

4. Стандартизация раствора хлорной кислоты по дифенилгуанидину. Продажный препарат дифенилгуанидина $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$ марки “ч” предварительно очищают. С этой целью к хлороводородному раствору его добавляют раствор NH_3 ; выпавший осадок дифенилгуанидина отделяют от маточного раствора фильтрованием (с помощью воронки Бюхнера), промывают и высушивают сначала на воздухе, а затем при 105°C доводят до постоянной массы.

На аналитических весах взвешивают три навески дифенилгуанидина по 0,10 г (с точностью до 0,0002 г). Каждую навеску растворяют в 20 мл безводной уксусной кислоты и титруют стандартным раствором хлорной кислоты до изменения окраски индикатора кристаллического фиолетового.

Необходимо проведение холостого опыта.

Молярную концентрацию раствора хлорной кислоты вычисляют по формуле

$$c(\text{HClO}_4) = \frac{m(\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3)1000}{M(\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3)(V_{\text{HClO}_4} - V_{\text{попр}})},$$

где $M(\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3)$ – молярная масса эквивалента дифенилгуанидина.

Расхождение между параллельными определениями $c(\text{HClO}_4)$ не должно превышать 0,2%.

5. Определение анилина. Навеску вещества, содержащую около 0,05–0,1 г анилина, помещают в колбу для титрования, добавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты, 1–2 капли 0,2%-го раствора кристаллического фиолетового и титруют стандартным раствором хлорной кислоты до перехода окраски от синей к сине-зеленой.

Массовую долю (%) анилина в каждой из взятых навесок рассчитывают по формуле

$$w(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = \frac{c(\text{HClO}_4)(V_{\text{HClO}_4} - V_{\text{попр}})}{1000} M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) \frac{100}{m},$$

где $V_{\text{попр}}$ определяют в холостом опыте; $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$ – молярная масса эквивалента анилина; m – масса навески определяемого вещества.

6. Определение триэтанолamina. На аналитических весах взвешивают навеску, содержащую 0,03–0,05 г триэтанолamina. Ход количественного определения триэтанолamina в среде ледяной уксусной кислоты аналогичен определению анилина. Необходимо отметить, что точность фиксирования точки эквивалентности при титровании триэтанолamina выше, поскольку его константа диссоциации больше, чем у анилина.

*Работа 10.9**. Определение свободной щелочи в присутствии солей органических кислот

Сущность работы. Определение основано на титровании смеси NaOH и CH_3COONa стандартным гликолевым раствором HClO_4 с двумя индикаторами – фенолфталеином и метиловым оранжевым, применяемыми последовательно. Анализ проводится в среде гликолевой смеси – этиленгликоля и изопропилового спирта 1:1 (по объему). Объем стандартного раствора HClO_4 ($V_{\text{HClO}_4}^{\text{ф-ф}}$), израсходованный на титрование анализируемой смеси к моменту изменения окраски фенолфталеина, соответствует содержанию щелочи. Разность объемов титранта, затраченных на титрование смеси с метиловым оранжевым и фенолфталеином, ($V_{\text{HClO}_4}^{\text{м.ор}} - V_{\text{HClO}_4}^{\text{ф-ф}}$) соответствует содержанию соли – CH_3COONa .

Реактивы, посуда. Хлорная кислота HClO_4 – 72%-й раствор. Хлорная кислота HClO_4 – 0,1М гликолевый раствор (стандартизация раствора, см. работу 10.2). Изопропиловый спирт $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Этиленгликоль $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$. Гидрофталат калия $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (кр.). Фенолфталеин – 0,1%-й раствор. Метиловый оранжевый – 0,1%-й раствор.

Колба мерная вместимостью 50 мл. Пипетка вместимостью 5–10 мл. Цилиндр мерный вместимостью 25 мл. Микробюретка вместимостью 5–10 мл. Колба коническая вместимостью 100 мл.

Выполнение работы. 1. Приготовление 0,1М гликолевого раствора хлорной кислоты. Приблизительно 4,3 мл 72%-й хлорной кислоты растворяют в 500 мл гликолевой смеси (смеси этиленгликоля и изопропилового спирта в соот-

ношении 1:1 по объему), тщательно перемешивают, закрывают пробкой и оставляют стоять в течение 3–4 сут.

2. Стандартизация раствора хлорной кислоты. В качестве стандартных веществ используют гидрофталат калия, карбонат натрия или дифенилгуанидин. Титрование проводят в среде гликолевой смеси. При стандартизации раствора хлорной кислоты необходимо проводить холостое титрование растворителя и в случае необходимости вводить поправку.

3. Анализ смеси NaOH и CH₃COONa. Смесь NaOH и CH₃COONa помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки смешанным растворителем (этиленгликоль + + изопропиловый спирт) с помощью капилляра с каучуковым наконечником. В колбу для титрования отбирают аликвоту (5,00 мл) полученного раствора, добавляют 20 мл гликолевой смеси и несколько капель фенолфталеина. Анализируемую смесь титруют стандартным 0,1М гликолевым раствором HClO₄ до исчезновения розовой окраски. К бесцветному раствору добавляют 1 каплю метилового оранжевого и продолжают титрование до перехода окраски из желтой в оранжевую.

Массу каждого из компонентов анализируемой смеси рассчитывают по формулам

$$m(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HClO}_4) V_{\text{HClO}_4}^{\text{ф-ф}}}{1000} M(\text{NaOH}) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

$$m(\text{CH}_3\text{COONa}) =$$

$$= \frac{c(\text{HClO}_4)(V_{\text{HClO}_4}^{\text{м.ор}} - V_{\text{HClO}_4}^{\text{ф-ф}})}{1000} M(\text{CH}_3\text{COONa}) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

где $M(\text{NaOH})$ и $M(\text{CH}_3\text{COONa})$ – молярные массы NaOH и CH₃COONa соответственно.

ВОПРОСЫ

1. Как проводится стандартизация растворов титрантов: а) в алкалиметрии; б) в ацидиметрии? Привести примеры.

2. Какие из перечисленных рабочих (стандартных) растворов: а) HCl; б) NaOH; в) Na₂CO₃; г) Na₂B₄O₇; д) H₂C₂O₄ – являются установленными, а какие – приготовленными?

3. Как стандартизировать раствор шавелевой кислоты: а) методом пипетирования; б) методом отдельных навесок? Привести расчетные формулы.

4. Назвать установочные вещества для стандартизации растворов: а) HCl; б) NaOH. Привести уравнения реакций взаимодействия этих веществ со стандартизируемыми растворами и определить молярную массу эквивалентов.

5. Какие первичные стандарты используются для стандартизации растворов хлорной кислоты в среде ледяной уксусной кислоты?

6. Как изменится – увеличится, уменьшится или останется без изменения – погрешность титрования 0,1М раствора NaOH 0,1М раствором HCl, если инди-

катор метиловый оранжевый заменить: а) на метиловый красный; б) на тимол-фталеин; в) на бромфеноловый синий?

7. Какой индикатор (метиловый оранжевый или фенолфталеин) пригоден для титрования: а) 0,1М раствора K_2HPO_4 0,1М раствором HCl; б) 0,1М раствора KH_2PO_4 0,1М раствором KOH?

8. Какой вид имеет кривая титрования: а) раствора NaOH раствором HCl; б) раствора NH_3 раствором HCl; в) раствора HCl раствором NaOH; г) раствора CH_3COOH раствором NaOH?

9. Какой вид имеет кривая титрования: а) смеси HCl и CH_3COOH раствором NaOH; б) смеси NaOH и NH_3 раствором HCl; в) трехосновной кислоты ($pK_1 = 2$; $pK_2 = 6$; $pK_3 = 11$) раствором KOH; г) раствора Na_2CO_3 раствором HCl?

10. Можно ли выполнить раздельное определение азотной и хлороводородной кислот при титровании: а) в воде; б) в ледяной уксусной кислоте?

Глава 11

ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ. МЕРКУРОМЕТРИЯ

Работа 11.1. Приготовление и стандартизация раствора нитрата ртути(I)

Сущность работы. Стандартизация раствора $Hg_2(NO_3)_2$ основана на титровании аликвоты стандартного раствора хлорида натрия раствором нитрата ртути(I). В качестве индикатора применяется тиоцианат железа(III). Стандартный раствор нитрата ртути(I) готовят по навеске препарата $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

Реактивы, посуда. Нитрат ртути $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (кр.). Хлорид натрия NaCl (кр.). Нитрат железа(III) $Fe(NO_3)_3$ - 5%-й раствор. Азотная кислота - концентрированная ($\rho = 1,40$). Ртуть Hg (металл). Тиоцианат калия KSCN - 0,01М раствор.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Колба мерная вместимостью 1 л. Пипетка вместимостью 20 мл. Пипетка дифференциальная вместимостью 5 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Цилиндр мерный вместимостью 20 мл. Колба коническая вместимостью 250-300 мл. Стаканчик весовой (бюкс). Воронка стеклянная.

Выполнение работы. Рассчитывают навеску $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, необходимую для приготовления 1 л 0,05М $[1/2Hg_2(NO_3)_2]$ раствора нитрата ртути(I).

Навеску препарата $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ марки "х. ч." взвешивают на технических весах, растворяют в 300-500 мл теплой воды, предварительно подкисленной 10 мл концентрированной HNO_3 ($\rho = 1,40$). После растворения соли объем доводят до 1 л и тщательно перемешивают. Для восстановления ионов Hg^{2+} в бутылку с полученным раствором добавляют немного металличе-

ской ртути, хорошо взбалтывают и оставляют стоять не менее суток.

В качестве установочного вещества для стандартизации раствора нитрата ртути(I) используют хлорид натрия марки "х. ч."

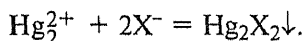
Готовят 0,05М раствор NaCl (первичный стандарт) путем растворения навески хлорида натрия в колбе вместимостью 100 мл (см. раздел 9.2). Аликвоту полученного раствора (20 мл) переносят в колбу для титрования, прибавляют 5 мл 0,01М раствора KSCN и 2 мл 5%-го раствора Fe(NO₃)₃. Смесь титруют раствором Hg₂(NO₃)₂ до обесцвечивания. При расчете молярной концентрации c [$1/2$ Hg₂(NO₃)₂] титранта следует вносить поправку на расход нитрата ртути(I), пошедшего на титрование индикатора. Для этого из объема Hg₂(NO₃)₂, израсходованного на титрование раствора NaCl и индикатора, вычитают объем раствора нитрата ртути(I), пошедшего на разрушение окраски железотиоцианатного комплекса. Этот объем определяют титрованием раствора индикатора (5 мл 0,01М раствора KSCN и 2 мл 5%-го раствора Fe(NO₃)₃ в 40–50 мл воды). Обычно поправка не превышает 1 мл.

Молярную концентрацию $1/2$ Hg₂(NO₃)₂ рассчитывают по формуле

$$c[1/2\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2] = \frac{m(\text{NaCl}) \cdot 1000V_{\text{п}}}{M(\text{NaCl})V_{\text{к}}[V(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) - V_{\text{попр}}]}$$

Работа 11.2. Определение галогенид-ионов

Сущность работы. Меркурометрическое определение галогенидов состоит в титровании раствора галогенида стандартным раствором нитрата ртути(I):



В качестве индикатора применяют тиоцианат железа, получаемый при добавлении к анализируемому раствору растворов KSCN и Fe(NO₃)₃. При полном осаждении галогенида и тиоцианата красная окраска раствора исчезает.

Реактивы, посуда. Нитрат ртути(I) Hg₂(NO₃)₂ – 0,05М [$1/2$ Hg₂(NO₃)₂] раствор (стандартизация раствора, см. работу 11.1). Нитрат железа(III) Fe(NO₃)₃ – 5%-й раствор. Тиоцианат калия KSCN – 0,01М раствор. Хлорид натрия NaCl (кр.).

Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Цилиндр мерный вместимостью 20 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Стаканчик весовой (бюкс). Воронка стеклянная.

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят водой до метки. Аликвоту раствора переносят пипеткой в колбу для титрования, прибавляют индикатор [5 мл 0,01М раствора KSCN и 2 мл 5%-го раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$] и титруют раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ до исчезновения красной окраски раствора.

Массу галогенида рассчитывают с учетом поправки на индикатор по формуле

$$m(\text{X}) = \frac{c \left[\frac{1}{2} \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \right] (V_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2} - V_{\text{попр}})}{1000} M(\text{X}) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}}$$

ВОПРОСЫ

1. Какие из перечисленных веществ: LiCl, NaCl, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – являются установочными при стандартизации растворов AgNO_3 и $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$?

2. Как проводится стандартизация рабочих растворов: а) в аргентометрии; б) в меркурометрии; в) в тиоцианатометрии?

3. Какой рабочий раствор используется при осадительном титровании цинка? Как он стандартизируется?

4. Можно ли выполнять аргентометрическое определение по методу Мора: хлорид-, бромид-, иодид-ионов? Привести объяснения.

5. Почему кислотность среды оказывает влияние на осадительное титрование с адсорбционными индикаторами?

6. Какие адсорбционные индикаторы можно использовать для определения содержания хлорид-ионов в растворе хлороводородной кислоты ($\text{pH} \approx 1$)?

7. Как изменится окраска индикатора – дифениламина – при определении цинка по методу гексацианоферратометрии, если изменить порядок титрования на обратный, т. е. титровать гексацианоферрат калия раствором соли цинка?

8. Какой вид имеет кривая аргентометрического титрования смеси I^- , Cl^- и Br^- -ионов?

9. Как вводится поправка на индикатор при титрованиях по методу меркурометрии?

Глава 12

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

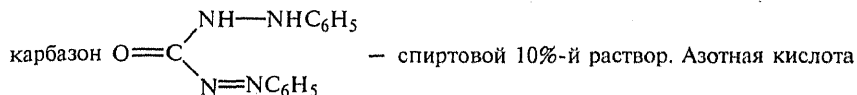
12.1. Меркуриметрия

Работа 12.1. Приготовление и стандартизация раствора нитрата ртути(II)

Сущность работы. Стандартный раствор нитрата ртути(II) готовят по навеске препарата $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Стандартизация раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ основана на титровании аликвоты стандарт-

ного раствора хлорида натрия раствором нитрата ртути(II) в присутствии нитропруссид натрия. В качестве индикатора может быть использован также дифенилкарбазон.

Реактивы, посуда. Нитрат ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (кр.). Хлорид натрия NaCl (кр.). Нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ – 10%-й раствор. Дифенил-



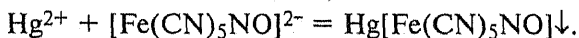
HNO_3 – концентрированная. Азотная кислота HNO_3 – 2М раствор.

Колба мерная вместимостью 250 мл. Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Цилиндр мерный вместимостью 5 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Стаканчик весовой (бюкс). Воронка стеклянная.

Выполнение работы. Рассчитывают навеску $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \times 1/2\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 250 мл 0,05М [$1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$] раствора нитрата ртути(II).

Навеску препарата взвешивают на технических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, добавляют 0,5 мл концентрированной HNO_3 , 100–150 мл дистиллированной воды. После полного растворения соли раствор доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

В качестве стандартного вещества используют хлорид натрия. Рассчитывают массу химически чистого NaCl для приготовления 100 мл 0,05М раствора. Навеску NaCl , взвешенную на аналитических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют, раствор доводят до метки водой. Аликвоту раствора (20 мл) переносят в коническую колбу и подкисляют 1 каплей концентрированной HNO_3 . Затем прибавляют 8–10 капель 10%-го раствора нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ и медленно титруют, тщательно перемешивая раствор. После прибавления 15 мл раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ титруют еще медленнее, перемешивая раствор 2–3 с после добавления каждой капли. Титрование проводят до появления не исчезающего, отчетливо видимого на темном фоне осадка нитропруссид ртути



Молярную концентрацию $1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ рас- цют по

формуле

$$c(1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = \frac{m(\text{NaCl})1000V_{\text{II}}}{M(\text{NaCl})V_{\text{K}}V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2)}$$

Работа 12.2. Определение хлорид-, бромид- и тиоцианат-ионов в растворе

Сущность работы. Меркуриметрическое определение галогенид-иона состоит в титровании анализируемого стандартным раствором нитрата ртути(II) в соответствии с уравнением реакции



В качестве индикатора применяют раствор нитропруссид натрия, образующий с ионами Hg^{2+} белый осадок $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или дифенилкарбазон, который с избытком ионов ртути образует комплексное соединение, окрашенное в сине-фиолетовый цвет.

Реактивы, посуда. Нитрат ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, 0,05М [$1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$], раствор (стандартизация раствора, см. работу 12.1). Железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4 \cdot \text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – насыщенный раствор. Нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ – 10%-й раствор. Азотная кислота HNO_3 – концентрированная.

Дифенилкарбазон $\text{O}=\text{C} \begin{cases} \text{NH}-\text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5 \end{cases}$ – спиртовой 10%-й раствор. Азотная

кислота HNO_3 – 2М раствор. Хлорид натрия NaCl (кр.).

Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл.

Выполнение работы. Анализируемый раствор, содержащий Cl^- , Br^- или SCN^- -ионы, доводят водой до метки в мерной колбе вместимостью 100 мл. Аликвоту (20 мл) переносят пипеткой в колбу для титрования, прибавляют 5 капель спиртового раствора индикатора – дифенилкарбазона – и 5 капель 2М раствора HNO_3 . Титруют стандартным раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ до появления сине-фиолетовой окраски.

При определении хлорид- и бромид-ионов меркуриметрическим методом с нитропруссидом натрия в качестве индикатора анализируемый раствор титруется так же, как и при установлении молярной концентрации $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (см. работу 12.1).

При определении тиоцианат-иона к анализируемому раствору прибавляют 2–3 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов в качестве индикатора и титруют раствором нитрата ртути(II) до обесцвечивания.

12.2. Комплексометрия

Работа 12.3. Приготовление и стандартизация раствора этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА)

Сущность работы. Стандартизация раствора ЭДТА основана на титровании аликвоты стандартного раствора сульфата цинка раствором ЭДТА в присутствии эриохрома черного Т. Стандартный раствор ЭДТА готовят по навеске препарата $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \times 2\text{H}_2\text{O}$.

Реактивы, посуда. Этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА) двузамещенный $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (кр.). Цинк Zn (металл). Серная кислота H_2SO_4 – 20%-й раствор. Аммиак NH_3 – 2%-й раствор. Аммиачный буферный раствор. Метиловый красный – 0,1%-й раствор. Эриохром черный Т или смесь индикаторная – эриохрома черного Т и NaCl в соотношении 1:100 (по массе).

Колба мерная вместимостью 500 мл. Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Цилиндр мерный вместимостью 100 мл. Капилляр с каучуковым наконечником. Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Стаканчик весовой (бюкс). Воронка стеклянная.

Выполнение работы. Рассчитывают навеску $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 372,25$) для приготовления 500 мл 0,01M раствора. Навеску взвешивают в весовом стаканчике на технических весах: она может отличаться от рассчитанной на $\pm 10\%$. Навеску $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ переносят из стаканчика в мерную колбу через воронку, смывают несколько раз стаканчик дистиллированной водой. Растворяют навеску в 200–250 мл воды, по растворении доводят раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Для стандартизации раствора ЭДТА применяют металлический цинк. Точную навеску металлического цинка переносят через воронку в мерную колбу вместимостью 100 мл и растворяют в 10 мл 20%-го раствора H_2SO_4 (колбу пробкой не закрывать!). После растворения цинка раствор охлаждают и доводят до метки водой. В коническую колбу отбирают пипеткой аликвоту (20 мл) полученного раствора соли цинка, разбавляют дистиллированной водой (70–80 мл), вводят 1–2 капли индикатора метилового красного и нейтрализуют избыточную серную кислоту 2%-м раствором аммиака до перехода розовой окраски в желтую (почти бесцветный раствор). После этого прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, индикатора эриохрома черного Т (несколько капель или кристаллов) до винно-красной окраски и титруют ЭДТА до появления синей окраски раствора. Рассчитывают молярную концентрацию раствора ЭДТА по формуле

$$c(\text{ЭДТА}) = \frac{m(\text{Zn})1000V_{\text{п}}}{A(\text{Zn})V_{\text{к}}V(\text{ЭДТА})},$$

где $m(\text{Zn})$ – навеска металлического цинка; $A(\text{Zn})$ – атомная масса Zn; $V_{\text{к}}$, $V_{\text{п}}$ – объемы колбы и пипетки.

Работа 12.4. Определение никеля в растворе

Сущность работы. Определение основано на титровании раствора соли никеля стандартным раствором ЭДТА с индикатором – мурексидом в среде аммиачного буферного раствора.

Реактивы, посуда. Этилендиаминтетраацетат натрия двузамещенный – 0,01М раствор (стандартизация раствора, см. работу 12.3). Мурексид (аммониевая соль пурпуровой кислоты) (кр.). Аммиак NH_3 – 10%-й раствор.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Цилиндр мерный вместимостью 100 мл. Капилляр с каучуковым наконечником. Колба коническая вместимостью 250–300 мл.

Выполнение работы. Анализируемый раствор, содержащий никель, в колбе вместимостью 100 мл доводят водой до метки и перемешивают. Пипеткой переносят 20 мл раствора в коническую колбу для титрования, прибавляют 70–80 мл дистиллированной воды, 10 мл 10%-го раствора аммиака и несколько кристаллов индикатора мурексида до желтой окраски. Титруют 0,01М раствором ЭДТА до перехода желтой окраски в сиренево-фиолетовую. Рассчитывают массу никеля в растворе.

Работа 12.5. Определение кобальта в растворе

Сущность работы. Определение основано на титровании раствора соли кобальта стандартным раствором ЭДТА в среде аммиачного буферного раствора в присутствии индикатора мурексида.

Реактивы, посуда. Этилендиаминтетраацетат натрия двузамещенный – 0,01М раствор (стандартизация раствора, см. работу 12.3). Мурексид (аммониевая соль пурпуровой кислоты) (кр.). Аммиак NH_3 – 2%-й раствор.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Цилиндр мерный вместимостью 100 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Капилляр с каучуковым наконечником.

Выполнение работы. Анализируемый раствор в колбе вместимостью 100 мл доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

Чтобы избежать возможного окисления кобальта(II) в аммиачной среде до Co^{3+} , титруют сначала одну пробу. После того как титрование первой пробы закончено, отбирают и титруют вторую пробу, и т. д. Отбирают пипеткой 20 мл раствора в коническую колбу, прибавляют 70–80 мл дистиллированной воды и несколько кристаллов мурексида. Индикатор мурексид в кислом растворе имеет розовую окраску. Нейтрализуют раствор 2%-м раствором аммиака до появления желтой окраски и титруют 0,01М раствором ЭДТА. Если в процессе титрования появляется розовая окраска раствора, то добавляют еще 1–2 капли аммиака до возвращения желтой окраски раствора. Эту операцию повторяют в процессе всего титрования. Заканчивают тит-

рование при появлении устойчивой красно-фиолетовой окраски раствора, не изменяющейся при добавлении 1–2 капель 2%-го раствора аммиака. Рассчитывают массу кобальта в растворе.

Работа 12.6. Определение висмута

Сущность работы. Определение основано на титровании висмута в кислой среде стандартным раствором ЭДТА в присутствии пирокатехинового фиолетового.

Реактивы, посуда. Этилендиаминтетраацетат натрия двузамещенный – 0,01М раствор (стандартизация раствора, см. работу 12.3). Пирокатехиновый фиолетовый – 0,1%-й раствор. Азотная кислота HNO_3 – 3М раствор.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Цилиндр мерный вместимостью 10 мл.

Выполнение работы. К анализируемому раствору, находящемуся в колбе вместимостью 100 мл, добавляют мерным цилиндром 2 мл 3М HNO_3 и доводят раствор водой до метки. Тщательно перемешивают и отбирают аликвоту раствора пипеткой вместимостью 20 мл в коническую колбу для титрования. Анализируемый раствор разбавляют 50 мл дистиллированной воды и добавляют 3–4 капли 0,1%-го раствора индикатора пирокатехинового фиолетового.

Раствор должен иметь интенсивную синюю окраску. Фиолетовая окраска раствора указывает на слишком большую кислотность. В этом случае избыток кислоты нейтрализуется по каплям 10%-м раствором аммиака до появления синего окрашивания, что свидетельствует о достижении рН 2÷3.

Анализируемые пробы титруют раствором ЭДТА до перехода синей окраски раствора в лимонно-желтую. Перед самым концом титрования появляется переходная фиолетовая окраска. Рассчитывают массу висмута в пробе.

Работа 12.7. Определение свинца

Сущность работы. Определение основано на титровании свинца стандартным раствором ЭДТА в среде ацетатного буферного раствора в присутствии ксиленолового оранжевого.

Реактивы, посуда. Этилендиаминтетраацетат натрия двузамещенный (ЭДТА) – 0,01М раствор (стандартизация раствора, см. работу 12.3). Ксиленоловый оранжевый (кр.). Ацетатный буферный раствор.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Цилиндр мерный вместимостью 20 мл.

Выполнение работы. Анализируемый раствор соли свинца разбавляют дистиллированной водой до метки в колбе вместимостью 100 мл. Отбирают для анализа аликвоту раствора (20 мл)

в коническую колбу для титрования. В колбу приливают мерным цилиндром 20 мл ацетатного буферного раствора, разбавляют водой до 100 мл и прибавляют индикатор ксиленоловый оранжевый на кончике шпателя. Раствор должен иметь интенсивную малиновую окраску. Титрование раствором ЭДТА проводят до перехода малиновой окраски в лимонно-желтую. Рассчитывают массу свинца в исследуемом растворе.

Работа 12.8. Определение алюминия

Сущность работы. Определение основано на том, что к раствору соли алюминия(III) прибавляют избыток рабочего раствора ЭДТА, создают рН 4,2 и нагревают почти до кипения; остаток ЭДТА оттитровывают стандартным раствором соли меди(II) в присутствии индикатора ПАН – (2-пиридилазо)нафтола-2.

Реактивы, посуда. Этилендиаминтетраацетат натрия двузамещенный (ЭДТА) – 0,01М раствор (стандартизация раствора, см. работу 12.3). Сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,01М раствор (стандартизация раствора – см. ниже). Ацетатный буферный раствор. ПАН 1 (2-пиридилазо)нафтол-2 – спиртовой 0,1%-й раствор.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Пипетка вместимостью 50 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Цилиндр мерный вместимостью 100 мл. Колба мерная вместимостью 250 мл.

Приготовление 0,01М раствора CuSO_4 и его стандартизация. Рассчитывают навеску $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 250 мл 0,01М раствора сульфата меди.

Навеску $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ взвешивают на технических весах, переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки, тщательно перемешивают. Стандартизацию раствора сульфата меди проводят титрованием стандартного раствора ЭДТА раствором сульфата меди в среде ацетатного буфера в присутствии индикатора ПАН до перехода зеленой окраски в фиолетовую.

Выполнение работы. Анализируемый раствор, содержащий алюминий, разбавляют до метки водой в мерной колбе вместимостью 100 мл. Аликвоту раствора (20 мл) пипеткой переносят в коническую колбу для титрования. Затем вводят избыток стандартного раствора ЭДТА пипеткой на 50 мл и разбавляют раствор до объема 100 мл. Раствор нагревают до кипения и кипятят 5–10 мин; затем охлаждают, вводят 10 мл ацетата аммония или 10 мл ацетатного буферного раствора, прибавляют 10–12 капель индикатора ПАН и титруют 0,01М стандартным раствором сульфата меди до перехода зеленой окраски в фиолетовую, ус-

тойчивую 30 с. Массу алюминия в растворе рассчитывают по формуле

$$m(\text{Al}) = \frac{[c(\text{ЭДТА})V(\text{ЭДТА}) - c(\text{CuSO}_4)V(\text{CuSO}_4)]A(\text{Al})\frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}}}{1000}$$

где $c(\text{ЭДТА})$, $V(\text{ЭДТА})$ – молярная концентрация и объем стандартного раствора ЭДТА; $c(\text{CuSO}_4)$, $V(\text{CuSO}_4)$ – молярная концентрация и объем стандартного раствора сульфата меди; $A(\text{Al})$ – атомная масса алюминия; $V_{\text{к}}$, $V_{\text{п}}$ – объемы колбы и пипетки соответственно.

Работа 12.9. Определение сульфат-иона в растворе

Сущность работы. Определение основано на том, что сульфат-ионы осаждают раствором хлорида бария, взятым в избытке; остаток непрореагировавшего хлорида бария оттитровывают стандартным раствором ЭДТА в присутствии эриохрома черного Т. Четкий переход окраски происходит только при наличии в растворе ионов магния. С этой целью в осадитель сульфат-ионов – хлорид бария – вводится соль магния.

Реактивы, посуда. Этилендиаминтетраацетат натрия двузамещенный (ЭДТА) – 0,01М раствор (стандартизация раствора, см. работу 12.3). Хлорид бария BaCl_2 – раствор, содержащий хлорид магния (растворяют 0,5 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 0,1 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 250 мл воды). Аммиачный буферный раствор. Хлороводородная кислота HCl – концентрированная. Эриохром черный Т или смесь индикаторная – эриохром черный Т и NaCl в соотношении 1:100 (по массе). Бумага индикаторная, лакмусовая.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Колба мерная вместимостью 250 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Цилиндр мерный вместимостью 100 мл.

Выполнение работы. Анализируемый раствор разбавляют дистиллированной водой до метки в колбе вместимостью 100 мл. В колбу для титрования отбирают пипеткой 20 мл анализируемого раствора, добавляют 80 мл воды и 3 капли хлороводородной кислоты (плотностью $1,17 \text{ г/см}^3$). Нагревают раствор до кипения, кипятят 2–3 мин для удаления диоксида углерода, добавляют пипеткой 20 мл раствора хлорида бария и перемешивают. Раствор охлаждают. Добавляют цилиндром 10 мл аммиачного буферного раствора и на кончике шпателя индикатор для получения интенсивной красно-фиолетовой окраски раствора. Титруют из бюретки раствором ЭДТА до перехода окраски из красно-фиолетовой в чисто синюю (V_1).

Для проведения холостого опыта в коническую колбу вносят 100 мл дистиллированной воды, 3 капли хлороводородной кислоты (плотностью $1,17 \text{ г/см}^3$). Нагревают раствор до кипения, кипятят 2–3 мин, добавляют той же пипеткой на 20 мл раствора хлорида бария и перемешивают. Раствор охлаждают. Добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора и столько же индикатора,

как и в первом опыте. Оттитровывают раствор ЭДТА до перехода окраски из красно-фиолетовой в чисто синюю. Определяют объем V_2 .

Разность объемов ЭДТА ($V_2 - V_1$) эквивалентна содержанию сульфат-иона во взятой пробе.

Массу сульфат-ионов в пересчете на SO_3 рассчитывают по формуле

$$m(\text{SO}_3) = \frac{c[\text{ЭДТА}(V_2 - V_1)]}{1000} M(\text{SO}_3) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

где $c(\text{ЭДТА})$ – молярная концентрация стандартного раствора ЭДТА; V_2, V_1 – объемы раствора ЭДТА, пошедшие на титрование ионов бария в холостом опыте и в растворе с анализируемой пробой; $M(\text{SO}_3)$ – молярная масса SO_3 ; $V_{\text{к}}$ и $V_{\text{п}}$ – объемы колбы и пипетки соответственно.

Работа 12.10. Определение кальция и магния при их совместном присутствии в растворе

Сущность работы. Определение основано на титровании раствора, содержащего ионы кальция и магния, стандартным раствором ЭДТА с двумя индикаторами – эриохромом черным Т и мурексидом. С эриохромом черным Т титруется сумма кальция и магния; затем с мурексидом в щелочной среде – только кальций. Разность объемов, затраченных на титрование смеси с разными индикаторами, соответствует содержанию магния в растворе.

Реактивы, посуда. Этилендиаминтетраацетат натрия двузамещенный – 0,01М раствор (стандартизация раствора, см. работу 12.3). Аммиачный буферный раствор. Гидроксид натрия NaOH – 20%-й раствор. Эриохром черный Т (кр.). Мурексид (кр.). Смесь индикаторная – мурексида с хлоридом натрия в соотношении 1:100 (по массе).

Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Цилиндр мерный вместимостью 100 мл.

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют водой до метки, перемешивают и отбирают пипеткой 20 мл раствора для титрования.

В первой пробе определяют сумму кальция и магния. Для этого разбавляют раствор в колбе для титрования 70–80 мл дистиллированной воды, нагревают до 60–70 °С, добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора и индикатора эриохрома черного Т до образования винно-красной окраски. После этого медленно титруют 0,01М раствором ЭДТА до изменения окраски из винно-красной в синюю (V_1).

К другой пробе прибавляют 70–80 мл воды, 2 мл 20%-го раствора NaOH и индикатора мурексида до образования красной окраски. Затем титруют 0,01М раствором ЭДТА до появления

фиолетовой окраски. Затраченный объем ЭДТА соответствует содержанию кальция (V_2).

Массу кальция и магния в растворе рассчитывают по формулам

$$m(\text{Ca}) = \frac{c(\text{ЭДТА})V_2}{1000} A(\text{Ca}) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

$$m(\text{Mg}) = \frac{c(\text{ЭДТА})(V_1 - V_2)}{1000} A(\text{Mg}) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

где $A(\text{Ca})$ и $A(\text{Mg})$ – атомные массы кальция и магния соответственно.

Работа 12.11. Определение железа и алюминия

Сущность работы. Определение основано на том, что раствор, содержащий ионы железа(III) и алюминия, титруют стандартным раствором ЭДТА в присутствии сульфосалициловой кислоты при pH 2. В этих условиях образуется только комплексонат Fe^{III} , алюминий не мешает определению железа.

Для определения алюминия к той же самой пробе раствора добавляют избыток стандартного раствора ЭДТА, нагревают раствор до кипения, а остаток ЭДТА, не вступившего в реакцию с Al^{3+} , оттитровывают стандартным раствором железоаммонийных квасцов при pH 5. При этом значении pH ранее образовавшийся комплексонат железа(III) не разрушается и не мешает определению ионов алюминия.

Реактивы, посуда. Этилендиаминтетраацетат натрия двузамещенный (ЭДТА) – 0,01М раствор (стандартизация раствора, см. работу 12.3). Железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 0,01М раствор (стандартизация раствора – см. ниже). Хлороводородная кислота HCl – 2М раствор и разбавленная (1:1). Аммиак NH_3 – 10%-й раствор. Сульфосалициловая кислота – 10%-й раствор. Ацетатный буферный раствор.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Колба мерная вместимостью 250 мл. Пипетка вместимостью 10 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Колба коническая вместимостью 250 мл. Цилиндр мерный вместимостью 10 мл.

Приготовление 0,01М раствора железоаммонийных квасцов и его стандартизация. Рассчитывают навеску $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 250 мл 0,01М раствора, взвешивают ее, переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, прибавив 10 мл HCl (1:1), доводят водой до метки, тщательно перемешивают. Стандартизацию раствора железоаммонийных квасцов проводят титрованием стандартного раствора ЭДТА раствором железоаммонийных квасцов, применяя в качестве индикатора сульфосалициловую кислоту, до перехода светло-желтой окраски в золотисто-оранжевую.

Выполнение работы. Анализируемый раствор, содержащий железо и алюминий, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки водой. Пипеткой отбирают аликвоту 20 мл в коническую колбу для титрования и прибавляют по каплям аммиак до появления не исчезающей мути, которую затем растворяют, добавляя по одной капле HCl (1:1). Прибавляют еще 2 мл 2М HCl, воды до 40–50 мл и нагревают до 60–70 °С. В нагретый раствор добавляют 10 капель индикатора (сульфосалициловой кислоты) и титруют ЭДТА до перехода красно-фиолетовой окраски сульфосалицилата железа в светло-желтую. Записывают объем ЭДТА, пошедший на титрование железа, $V(\text{ЭДТА})$.

Далее в ту же колбу, в которой проводилось титрование железа, добавляют пипеткой 10 мл раствора V' (ЭДТА). Нагревают раствор до кипения, прибавляют мерным цилиндром 10 мл ацетатного буферного раствора и 1 мл индикатора. Кипятят 2–3 мин, охлаждают и титруют раствором железомонийных квасцов до перехода светло-желтой окраски в золотисто-оранжевую. Записывают объем квасцов V (квасцы), пошедший на титрование

Массу железа(III) и алюминия в растворе рассчитывают по формулам:

$$m(\text{Fe}) = \frac{c(\text{ЭДТА})V(\text{ЭДТА})}{1000} A(\text{Fe}) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

$$m(\text{Al}) = \frac{c(\text{ЭДТА})V'(\text{ЭДТА}) - c(\text{квасцы})V(\text{квасцы})}{1000} A(\text{Al}) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

где $c(\text{ЭДТА})$ – молярная концентрация ЭДТА; $V(\text{ЭДТА})$ – объем ЭДТА, пошедший на титрование железа; $V'(\text{ЭДТА})$ – объем ЭДТА, добавленный в коническую колбу для связывания ионов алюминия в комплексопат; $c(\text{квасцы})$, V (квасцы) – молярная концентрация и объем раствора квасцов, пошедший на титрование избытка ЭДТА.

Работа 12.12. Определение смеси железа, цинка и кальция*

Сущность работы. Определение основано на том, что раствор, содержащий ионы железа(III), цинка и кальция, сначала титруют стандартным раствором ЭДТА в присутствии сульфосалициловой кислоты при $\text{pH} = 2$. В этих условиях образуется только комплексопат железа и становится возможным селективное титрование $\text{Fe}^{(\text{III})}$. В отдельной пробе раствора после связывания ионов Fe^{3+} добавлением эквивалентного количества раствора ЭДТА титруют ионы цинка в среде ацетатного буферного раствора с индикатором ксиленоловым оранжевым. Кальций

определяют в щелочной среде (рН 12, NaOH), добавив предварительно маскирующий агент – триэтаноламин. В щелочной среде железо(III) и цинк образуют прочные комплексы с триэтаноламином и с ЭДТА не взаимодействуют.

Реактивы, посуда. Этилендиаминтетраацетат натрия двузамещенный (ЭДТА) – 0,01М раствор (стандартизация раствора, см. работу. 12.3). Аммиак NH_3 – 10%-й раствор. Хлороводородная кислота HCl – 2М раствор и разбавленная (1:1). Ацетат натрия CH_3COONa – 1М раствор. Ацетатный буферный раствор. Триэтаноламин $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3\text{N}$ – 30%-й раствор. Гидроксид натрия NaOH – 20%-й раствор. Сульфосалициловая кислота $\text{H}_2\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S}$ – 25%-й раствор. Мурексид (кр.) (смесь с хлоридом натрия 1:100). Ксиленоловый оранжевый (кр.) (смесь с нитратом калия 1:100). Метиловый красный спиртовой 0,2%-й раствор.

Колба мерная вместимостью 250 мл. Пипетки вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Колбы конические вместимостью 250 мл. Цилиндр мерный вместимостью 10 мл.

Выполнение работы. Анализируемый раствор, содержащий железо(III), цинк и кальций, помещают в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят до метки водой. Для титрования в коническую колбу отбирают пипеткой 20 мл этого раствора.

1. Определение железа. Нейтрализуют взятую пробу, добавляя по каплям аммиак до исчезающей мути, которую затем растворяют 1–2 каплями HCl (1:1). Для создания рН $\approx 1,5$ добавляют 2 мл 2М HCl и разбавляют пробу водой до ~ 40 мл.

Раствор нагревают, добавляют 4–5 капель индикатора – сульфосалициловой кислоты – и титруют стандартным раствором ЭДТА до перехода красно-фиолетовой окраски в светло-желтую (V_{Fe}).

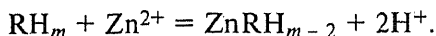
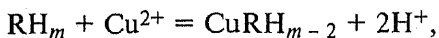
2. Определение цинка. К отобранной пробе (20 мл), помещенной в коническую колбу, добавляют из бюретки V_{Fe} мл раствора ЭДТА для связывания железа(III). Вводят 1 каплю метилового красного и нейтрализуют раствор, добавляя по каплям 1М CH_3COONa , до перехода красной окраски в желтую. Затем прибавляют мерным цилиндром 10 мл ацетатного буферного раствора и титруют цинк(II) стандартным раствором ЭДТА с индикатором ксиленоловым оранжевым до перехода окраски из оранжевой в желтую.

3. Определение кальция. В коническую колбу помещают пипеткой 20 мл анализируемого раствора, добавляют мерным цилиндром 70–80 мл воды, 20 мл раствора триэтанолamina и 2 мл 20%-го раствора NaOH . Титрование стандартным раствором ЭДТА проводят в присутствии мурексида до перехода окраски из красной в фиолетовую.

Рассчитывают массу железа(III), цинка и кальция в исходном растворе.

Работа 12.13*. Определение меди и цинка с предварительным разделением на катионите

Сущность работы. Определение основано на различной сорбируемости ионов меди и цинка на катионите. При пропускании анализируемого раствора через катионит в Н-форме происходят реакции



При промывании колонки раствором оксалата аммония медь, образуя более прочный комплексный ион $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$, переходит в раствор, а цинк остается на катионите. Комплекс меди разрушают пероксидом водорода и определяют медь титрованием стандартным раствором ЭДТА в присутствии мурексида.

Ионы цинка десорбируют хлороводородной кислотой и определяют комплексонометрически.

Реактивы, посуда. Этилендиаминтетраацетат натрия двузамещенный (ЭДТА) – 0,01М раствор (стандартизация раствора, см. работу 12.3). Аммиачный буферный раствор (35 мл аммиака с массовой долей 25% и 5,4 г NH_4Cl разбавляют до 100 мл водой). Эриохром черный Т (кр.). Мурексид (кр.). Катионит КУ-2. Хлороводородная кислота HCl – 2М раствор (для перевода катионита КУ-2 в Н-форму). Метиловый оранжевый – 0,1%-й раствор. Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 1М раствор. Пероксид водорода H_2O_2 – 6%-й раствор. Аммиак NH_3 – 2%-й раствор.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Цилиндр мерный вместимостью 200 мл. Стеклянная палочка длиной 50 см. Часовое стекло. Цилиндр мерный вместимостью 10 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл.

Выполнение работы. Катионит подготавливают к работе в соответствии с описанием на с. 81. Пробу анализируемого раствора объемом 20 мл переносят в колонку с катионитом КУ-2 в Н-форме. Вытекающий из колонки раствор собирают в коническую колбу для титрования. Катионит промывают дистиллированной водой порциями по 10–15 мл до нейтральной реакции по метиловому оранжевому, затрачивая ~80 мл. Затем через колонку пропускают небольшими порциями 40–50 мл 1М раствора оксалата аммония. Скорость пропускания растворов составляет 1–2 капли в 1 с.

Все вытекающие из колонки растворы продолжают собирать в ту же колбу для титрования. В растворе находится медь в виде оксалатного комплекса, который не титруется ЭДТА. Для разрушения оксалатного комплекса раствор обрабатывают 5–6 мл 6%-го раствора пероксида водорода при нагревании в течение 10 мин. Затем раствор охлаждают и добавляют 2–3 мл 2%-го

раствора аммиака до образования медно-аммиачного комплекса (раствор приобретает синюю окраску). После добавления муравьиной кислоты окраска раствора окрашивается в желтый цвет. Титрование стандартным раствором ЭДТА проводят до перехода желтой окраски в фиолетовую. Перед концом титрования раствор окрашивается в темно-красный цвет. Рассчитывают массу меди в анализируемом растворе.

После отделения меди из колонки вытесняют цинк раствором 2М хлороводородной кислоты. Предварительно колонку промывают водой (50–60 мл) для отмывания от избыточных оксалат-ионов. Промывную жидкость отбрасывают.

Для полного выделения цинка требуется пропустить через колонку около 50 мл 2М HCl. Вытекающий из колонки раствор собирают в коническую колбу для титрования, к полученному раствору добавляют 30 мл аммиачного буфера; титрование ведут стандартным раствором ЭДТА в присутствии эриохрома черного Т до перехода окраски из винно-красной в синюю. Рассчитывают массу цинка в анализируемом растворе.

ВОПРОСЫ

1. Как проводится стандартизация рабочего раствора в методе меркуриметрии? Привести уравнения основной и индикаторных реакций.
2. Как определяют содержание хлора в органических соединениях?
3. При титровании каких растворов, содержащих хлорид-, бромид-, тиоцианат-ионы, точность меркуриметрических определений будет выше, если концентрация определяемого иона во всех случаях одинакова?
4. Какую среду нужно создать и поддерживать при стандартизации раствора ЭДТА?
5. Привести уравнения основной и побочных реакций при титровании никеля(II) раствором ЭДТА в среде аммиачного буфера (рН 9). Какие осложнения могут возникнуть: а) при рН > 11; б) при рН < 5?
6. Какие ионы определяют комплексонометрическим методом в кислой среде, какие – в щелочной? Привести примеры.
7. Какие аналитические приемы используют при титровании ЭДТА сложных смесей катионов?
8. Как проводится комплексонометрический анализ сложных смесей катионов: а) Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} ; б) Ni^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} ?
9. Какие из металлохромных индикаторов: а) эриохром черный Т, б) кислеленовый оранжевый, в) пирокатехиновый фиолетовый – используют при титровании раствором ЭДТА в кислой среде?
10. Можно ли оттитровать 0,01М раствор цинка 0,01М раствором ЭДТА при рН 9 и $c(\text{NH}_3) > 1\text{M}$?
11. Возможно ли титрование 0,01М раствора кальция 0,01М раствором ЭДТА при рН < 6?
12. Какие специфические индикаторы используют при комплексонометрическом титровании (ЭДТА) катионов: а) Fe^{3+} ; б) V^{3+} ?
13. Как проводится комплексонометрическое титрование катионов Fe^{3+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , блокирующих металлохромный индикатор?

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

13.1. Перманганатометрия

Работа 13.1. Приготовление и стандартизация раствора перманганата калия по оксалату натрия

Сущность работы. Стандартизация раствора KMnO_4 основана на титровании точной навески оксалата натрия или аликвоты стандартного раствора оксалата натрия раствором перманганата калия. Стандартный раствор перманганата калия готовят по навеске кристаллического KMnO_4 .

Реактивы, посуда, оборудование. Перманганат калия KMnO_4 (кр.). Оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (кр.). Серная кислота H_2SO_4 – 20%-й раствор.

Колба мерная вместимостью 500 мл. Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Цилиндр мерный вместимостью 100 мл. Цилиндр мерный вместимостью 500 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Стекланный фильтр. Весовой стаканчик (бюкс). Воронка стеклянная. Водяная баня. Стакан стеклянный.

Выполнение работы. Рассчитывают навеску KMnO_4 , необходимую для приготовления 500 мл 0,1М ($1/5 \text{ KMnO}_4$) раствора.

Навеску препарата взвешивают на технических весах. Отмеривают мерным цилиндром 500 мл дистиллированной воды для растворения навески. Часть отмеренной воды нагревают почти до кипения и небольшими порциями обрабатывают навеску KMnO_4 в стакане. Осторожно сливают жидкость с кристаллов через воронку в мерную колбу. Ополаскивают стакан холодной водой и по окончании растворения соли и охлаждении доводят полученный раствор до метки оставшейся частью воды и тщательно перемешивают. Раствор оставляют стоять 7–10 дней в темноте и затем фильтруют через стеклянный фильтр или сифоном сливают жидкость над осадком MnO_2 .

В качестве стандартного вещества используют чаще всего оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

1. Стандартизация методом отдельных навесок. Рассчитывают навеску оксалата натрия, на титрование которой будет израсходовано 20 мл 0,1М ($1/5 \text{ KMnO}_4$) раствора перманганата калия. На аналитических весах берут три навески оксалата натрия методом отсыпания; расхождение между вычисленной и взвешенной массой не должно превышать $\pm 0,02$ г. Каждую навеску растворяют в конической колбе в 20–25 мл

воды, прибавляют 15–20 мл раствора 20%-й серной кислоты и нагревают на водяной бане до 60–70 °С. Устанавливают уровень перманганата калия в бюретке на нуль по верхней границе раствора.

Нагретый раствор оксалата натрия титруют перманганатом калия до бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Первые капли перманганата калия реагируют очень медленно, поэтому титрование вначале надо вести осторожно, прибавляя перманганат по каплям по мере обесцвечивания раствора.

Концентрацию раствора перманганата калия рассчитывают по формуле

$$c\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = \frac{m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) V(\text{KMnO}_4)},$$

где $M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right)$ – молярная масса эквивалента оксалата натрия.

2. Стандартизация методом пипетирования. Рассчитывают навеску оксалата натрия, необходимую для приготовления 100 мл 0,1М $\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right)$ раствора. На аналитических весах взвешивают навеску, приблизительно равную вычисленной ($\pm 0,05$ г). Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в небольшом количестве воды и объем раствора доводят до метки. Отбирают пипеткой (20 мл) пробу раствора оксалата в коническую колбу для титрования, прибавляют 15–20 мл 20%-й серной кислоты и нагревают на водяной бане до 60–70 °С. Нагревать раствор до кипения не следует, так как может произойти частичное разложение щавелевой кислоты. Нагретую пробу титруют перманганатом до бледно-розовой окраски.

Концентрацию раствора перманганата калия рассчитывают по формуле

$$c\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = \frac{m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 1000 V_{\text{п}}}{M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) V_{\text{к}} V(\text{KMnO}_4)},$$

где $V_{\text{п}}$ и $V_{\text{к}}$ – объемы пипетки и колбы соответственно.

Работа 13.2. Определение железа(III)

Сущность работы. Определение основано на предварительном восстановлении Fe(III) до Fe(II) с помощью висмутового редуктора и титрования ионов Fe^{2+} стандартным раствором перманганата калия.

Реактивы, посуда, аппаратура. Перманганат калия KMnO_4 – 0,01M ($1/5\text{KMnO}_4$) раствор (стандартизация раствора, см. работу 13.1). Оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (кр.). Серная кислота H_2SO_4 – 20%-й раствор. Хлороводородная кислота HCl – 2M раствор. “Защитная смесь” (растворяют 67 г кристаллического $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 500–600 мл воды, прибавляют 139 мл H_3PO_4 ($\rho = 1,7$) и 130 мл H_2SO_4 ($\rho = 1,8$) и разбавляют водой до 1 л).

Колба мерная вместимостью 500 мл. Пипетка вместимостью 10 мл. Колба мерная вместимостью 100 мл. Колба коническая вместимостью 500 мл. Цилиндр мерный вместимостью 10 мл. Редуктор висмутовый. Бюретка вместимостью 25 мл.

Выполнение работы. 1. Подготовка висмутового редуктора к работе. Колонку-редуктор (рис. 13.1) заполняют зернами металлического Вi диаметром 1–2 мм (2). Высота слоя металла в колонке должна быть не менее 7–8 см, колонку заполняют жидкостью – 2M HCl – выше уровня слоя металла на 1–1,5 см. При заполнении колонки частицами металла колонку сначала заливают водой, а затем засыпают зерна металлического висмута. Это делается для того, чтобы между частицами металла не было пузырьков воздуха. Избыток жидкости вытекает через сливную трубку колонки и уровень ее в колонке определяется положением кончика сливной трубки.

При работе с колонкой раствор вводят через верхнее отверстие и собирают в колбу вместимостью 500 мл, подставленную под сливную трубку. Нужно следить за тем, чтобы в слой металла не попал воздух, так как он препятствует восстановлению железа. В случае попадания воздуха верхнее отверстие колонки следует закрыть пробкой и перевернуть колонку несколько раз до формирования слоя висмутовых зерен без включений воздуха.

Приступая к работе, вынимают пробку, закрывающую верхнее отверстие колонки-редуктора, снимают резиновый колпачок, надетый на кончик сливной трубки, и подставляют под кончик трубки пустую коническую колбу вместимостью 500 мл.

Так как колонка могла быть в употреблении и неизвестно, удалены ли из нее полностью ионы железа, ее промывают 4–5 раз 2M раствором HCl , расходуя на промывание примерно 50 мл нагретого до 40 °С раствора. Очередную порцию кислоты добавляют после прекращения

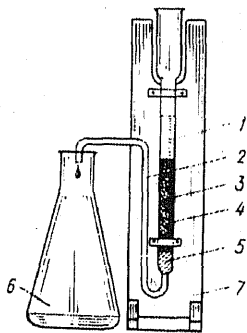


Рис. 13.1. Устройство висмутового редуктора:

1 – слой хлороводородной кислоты; 2 – сливная трубка редуктора; 3 – зерна металлического висмута; 4 – стеклянный редуктор; 5 – тампон из стеклянной ваты; 6 – колба для приема раствора железа (II); 7 – опорный штатив редуктора

вытекания жидкости из колонки. Колонка готова к работе. Подставляют под кончик сливной трубки чистую коническую колбу вместимостью 500 мл, чтобы кончик трубки касался стенки колбы во избежание разбрызгивания раствора, который будет вытекать из колонки.

2. Определение содержания ионов Fe^{2+} в растворе. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

Пипетку вместимостью 10 мл ополаскивают исследуемым раствором и с помощью этой пипетки переносят аликвоту исследуемого раствора в редуктор. Стекающий из сливной трубки раствор двухвалентного железа окрашен в бледно-зеленый цвет. (Если из сливной трубки стекает желтый раствор, это свидетельствует о неполном восстановлении железа. Опыт считают неудавшимся.) По прекращении истечения жидкости уровень ее в колонке должен оставаться выше слоя металла на 1,0–1,5 см. После этого редуктор промывают 2М HCl для количественного удаления из колонки ионов железа(II). Промывание повторяют четыре-пять раз, расходуя на каждое промывание 5 мл 2М HCl . Каждую последующую порцию HCl вносят только после прекращения истечения из колонки-редуктора жидкости от предыдущей промывки.

Все промывные жидкости собирают в той же колбе, что и исследуемый раствор.

По окончании промывания колонки в колбу к полученному раствору добавляют 100 мл дистиллированной воды, 10 мл “защитной смеси” и титруют на холоду раствором перманганата калия до бледно-розового окрашивания от последней капли титранта.

Опыт повторяют три-четыре раза, берут средний объем из сходящихся результатов и рассчитывают массу железа в пробе:

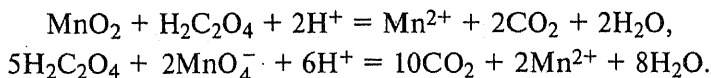
$$m(\text{Fe}) = \frac{c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)V(\text{KMnO}_4)}{1000} M(\text{Fe}) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

где $M(\text{Fe})$ – молярная масса железа.

Работа 13.3. Определение диоксида марганца в пиролюзите

Сущность работы. Определение основано на восстановлении диоксида марганца рабочим раствором щавелевой кислоты с

последующим оттитровыванием избытка щавелевой кислоты стандартным раствором перманганата калия:



Реактивы, посуда. Перманганат калия $\text{KMnO}_4 - 0,1\text{M}$ ($1/5\text{KMnO}_4$) раствор (стандартизация раствора, см. работу 13.1). Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 0,1\text{M}$ ($1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) раствор (стандартизация раствора, см. ниже). Серная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4 - 20\%$ -й раствор.

Колба мерная вместимостью 250 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Цилиндр мерный вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Пипетка вместимостью 50 мл. Бюретка вместимостью 25 мл.

Приготовление и стандартизация раствора щавелевой кислоты. Рассчитывают навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 250 мл $0,1\text{M}$ ($1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) раствора щавелевой кислоты.

Навеску препарата $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ взвешивают на технических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, растворяют в небольшом объеме воды, доводят раствор до метки, тщательно перемешивают. Пипеткой отбирают 20 мл раствора щавелевой кислоты в коническую колбу для титрования, прибавляют 15–20 мл раствора 20%-й серной кислоты, нагревают на водяной бане до 60–70 °С и титруют перманганатом калия до бледно-розовой окраски.

Выполнение работы. На аналитических весах методом отсыпания взвешивают три навески пиролюзита в конические колбы для титрования. Навески берут такими, чтобы на восстановление MnO_2 в пиролюзите расходовалось около 30 мл $0,05\text{M}$ раствора щавелевой кислоты.

Прибавляют пипеткой в каждую колбу 50 мл раствора щавелевой кислоты, 20 мл 20%-го раствора серной кислоты и нагревают на водяной бане до полного растворения пиролюзита. Избыток восстановителя (щавелевую кислоту) оттитровывают раствором перманганата калия.

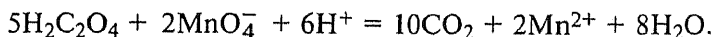
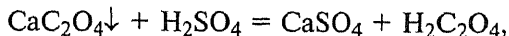
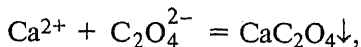
Массовую долю (%) MnO_2 в пиролюзите рассчитывают по формуле

$$\begin{aligned} w(\text{MnO}_2) &= \frac{[c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)V(\text{KMnO}_4)]}{1000} \times \\ &\quad \times M(\frac{1}{2}\text{MnO}_2) \frac{100}{m}, \end{aligned}$$

где m – масса навески пиролюзита; $M(1/2\text{MnO}_2)$ – молярная масса эквивалента MnO_2 .

Работа 13.4. Определение кальция в растворе

Сущность работы. Определение основано на том, что кальций выделяют в виде осадка CaC_2O_4 , который затем растворяют в серной кислоте. Образовавшуюся при этом щавелевую кислоту титруют стандартным раствором перманганата калия:



Реактивы, посуда. Перманганат калия KMnO_4 – 0,1M ($1/5\text{KMnO}_4$) раствор (стандартизация раствора, см. работу 13.1). Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 5%-й раствор. Аммиак NH_3 – 2,5%-й раствор. Хлороводородная кислота HCl – концентрированная ($\rho = 1,17$). Метилловый оранжевый – 0,1%-й раствор. Серная кислота H_2SO_4 – 10%-й раствор. Нитрат серебра AgNO_3 – 0,025M раствор.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Стакан вместимостью 300–400 мл. Воронка стеклянная. Фильтр бумажный (белая лента). Цилиндр мерный вместимостью 100 мл. Бюретка вместимостью 25 мл.

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют водой до метки. Аликвоту раствора (20 мл) переносят в стакан вместимостью 300 мл, прибавляют 0,5 мл концентрированной HCl , 100–120 мл воды, 10 мл 5%-го раствора щавелевой кислоты и 1–2 капли метилового оранжевого. Жидкость нагревают до 70–80 °С и медленно, по каплям, при постоянном перемешивании, нейтрализуют 2,5%-м раствором аммиака до исчезновения розовой окраски раствора. Стакан переносят на песочную или водяную баню и осадку дают отстояться: раствор над осадком должен быть прозрачным.

Охладив раствор до комнатной температуры, переносят осадок из стакана на фильтр. Стакан несколько раз (3–4) промывают дистиллированной водой, сливая ее через фильтр. Осадок на фильтре промывают холодной дистиллированной водой до отрицательной реакции на оксалат-ионы при испытании нитратом серебра. Переносить нацело осадок из стакана на фильтр не нужно, так как последующее растворение осадка производится в том же стакане. По окончании промывания фильтр с осадком развертывают на стенке стакана, в котором проводилось осаждение. Осадок смывают с фильтра в стакан с 50 мл 10%-го раствора H_2SO_4 и разбавляют до 100 мл водой. Раствор нагревают до 70–80 °С и титруют раствором перманганата калия до розовой окраски.

Сбрасывают фильтр в раствор и, если при этом раствор обесцветился, продолжают титрование до бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

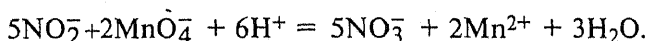
Массу кальция в растворе в пересчете на CaO рассчитывают по формуле

$$m(\text{CaO}) = \frac{c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)V(\text{KMnO}_4)}{1000} M\left(\frac{1}{2}\text{CaO}\right) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

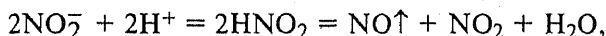
где $M(1/2\text{CaO})$ – молярная масса эквивалента CaO; $V_{\text{к}}$ и $V_{\text{п}}$ – объемы колбы и пипетки соответственно.

Работа 13.5. Определение нитрит-ионов

Сущность работы. Определение нитритов основано на реакции



Во избежание разложения нитрита в кислой среде, протекающего по уравнению



кислый раствор перманганата калия титруют нейтральным раствором нитрита.

Реактивы, посуда. Перманганат калия KMnO_4 – 0,1М ($1/5\text{KMnO}_4$) раствор (стандартизация раствора, см. работу 13.1). Серная кислота H_2SO_4 – 20%-й раствор.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Колба коническая вместимостью 250 мл. Стаканчик весовой (бюкс). Цилиндр мерный вместимостью 20 мл.

Выполнение работы. На аналитических весах взвешивают навеску анализируемого вещества, содержащего нитрит-ион. Навеску из весового стаканчика количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Этим раствором заполняют бюретку.

В колбу для титрования помещают 20 мл стандартного раствора перманганата калия, прибавляют 15–20 мл 20%-го раствора серной кислоты, смесь слегка подогревают и титруют раствором нитрита до обесцвечивания. По бюретке фиксируют расход раствора нитрита на титрование (V_7).

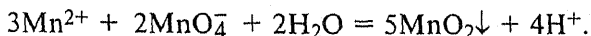
Массовую долю (%) нитрита рассчитывают по формуле

$$w(\text{NO}_2^-) = \frac{c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)V_{\text{п}}V_{\text{к}}}{1000V_{\text{т}}} M(\frac{1}{2}\text{NO}_2) \cdot \frac{100}{m},$$

где m – масса навески анализируемого вещества, содержащего нитрит-ион.

Работа 13.6. Определение марганца(II)

Сущность работы. Определение основано на окислении марганца(II) перманганатом калия в нейтральной среде:



Для нейтрализации образующейся в процессе титрования кислоты в раствор вводят небольшое количество ZnO .

Реактивы, посуда. Перманганат калия KMnO_4 – 0,1М ($\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$) раствор (стандартизация раствора, см. работу 13.1). Оксид цинка ZnO (кр.).

Колба мерная вместимостью 100 мл. Колба коническая вместимостью 600–700 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл.

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 20 мл раствора в коническую колбу вместимостью 600–700 мл, добавляют 400 мл горячей дистиллированной воды, нагревают до кипения. Горячий раствор нейтрализуют оксидом цинка, добавляя небольшой избыток его (раствор при взбалтывании получается мутно-белым; при отстаивании на дне колбы ZnO собирается в виде белого пятна диаметром не более 1–2 см. Большой избыток ZnO вреден – он замедляет коагуляцию осадка MnO_2). Содержимое колбы тщательно перемешивают и вновь доводят до кипения. Горячий раствор быстро титруют перманганатом калия до появления устойчивой в течение 50 с розовой окраски раствора. Образовавшийся осадок MnO_2 собирается на дне колбы в виде темно-бурых хлопьев. При хорошей коагуляции он практически не мешает определению точки эквивалентности.

Особое внимание следует обратить на коагуляцию MnO_2 . В ходе титрования может образоваться коллоидный раствор (желтый, бурый, красно-бурый), который разрушается при сильном нагревании и интенсивном перемешивании. Поэтому в ходе титрования пробу при необходимости подогревают.

При титровании первой пробы определяют ориентировочный объем KMnO_4 , пошедший на титрование. При титровании последующих проб KMnO_4 быстро добавляют к почти кипящему

раствору, но на ~0,5 мл меньше объема, полученного при титровании первой пробы. Дотитрование перманганатом калия проводят по каплям.

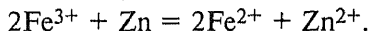
Массу марганца(II) в анализируемом растворе (г) вычисляют по формуле

$$m(\text{Mn}) = \frac{c\left(\frac{1}{3}\text{KMnO}_4\right)V(\text{KMnO}_4)}{1000} M\left(\frac{1}{2}\text{Mn}\right) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}}$$

Следует обратить внимание на то, что стандартизация раствора KMnO_4 проводилась в кислой среде [$f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$], а определение содержания Mn^{2+} – в нейтральной [$f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/3$]. В связи с этим $c(1/3\text{KMnO}_4) = 3/5c(1/5\text{KMnO}_4)$.

Работа 13.7. Определение цинка в цинковом порошке

Сущность работы. Определение основано на взаимодействии мелкодисперсного порошка цинка с кислым раствором железоаммонийных квасцов:



Ионы Fe^{2+} титруют затем стандартным раствором перманганата калия.

Реактивы, посуда, оборудование. Перманганат калия KMnO_4 – 0,1М ($1/5\text{KMnO}_4$) раствор (стандартизация раствора, см. работу 13.1). Селективный растворитель металлического цинка (400 г железоаммонийных квасцов растворяют в воде, прибавляют 150 г ацетата натрия, после растворения разбавляют водой до 1 л и фильтруют). Серная кислота H_2SO_4 – разбавленный раствор (1:20). Фосфорная кислота H_3PO_4 – концентрированная.

Колба мерная вместимостью 1000 мл. Колба мерная вместимостью 250 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 и 500 мл. Пипетка вместимостью 25 мл. Цилиндр мерный вместимостью 100 мл. Механический ротатор.

Выполнение работы. Методом отсыпания взвешивают точную навеску цинкового порошка ($0,50 \pm 0,05$ г) в коническую колбу вместимостью 250 мл, прибавляют мерным цилиндром 50 мл селективного растворителя, закрывают пробкой и помещают в механический ротатор. Непрерывно встряхивают содержимое колбы в течение 40 мин, после чего, обмывая стенки колбы, приливают еще 35 мл селективного растворителя и продолжают перемешивать еще 20 мин. Затем раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят до метки водой.

Для титрования отбирают пипеткой 25 мл полученного раствора в коническую колбу вместимостью 500 мл, приливают 250 мл серной кислоты (1:20), 5 мл фосфорной кислоты и титруют раствором перманганата калия до бледно-розовой окраски (V_1). Одновременно проводят контрольный опыт с теми же реактивами, за исключением цинкового порошка (V_2).

Массовую долю (%) цинка рассчитывают по формуле

$$m(\text{Zn}) = \frac{c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)(V_1 - V_2)}{1000} M\left(\frac{1}{2}\text{Zn}\right) \frac{V_{\text{к}} 100}{V_{\text{п}} m},$$

где m – масса навески цинкового порошка.

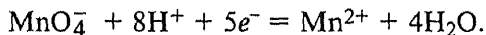
Работа 13.8*. Определение окисляемости воды по методу Кубеля

Сущность работы. Под окисляемостью воды понимают способность веществ, содержащихся в воде, реагировать с окислителями. Количество кислорода, требуемого на окисление органических веществ и восстановителей (Fe^{2+} , NO_2^- , H_2S и др.), дает величину ХПК – химического потребления кислорода.

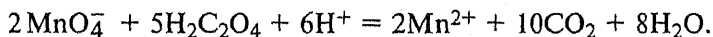
ХПК – это масса кислорода в (миллиграммах), необходимая для окисления веществ, содержащихся в 1 л исследуемой воды (мг О/л).

Методика определения ХПК зависит от концентрации хлорид-ионов в воде. Если содержание Cl^- -ионов меньше 100 мг/л, ХПК определяют в кислой среде (метод Кубеля). При значительном содержании Cl^- -ионов используют метод Шульца (окисление в щелочной среде).

Восстановление KMnO_4 в кислой среде протекает по уравнению



Избыток введенного стандартного раствора KMnO_4 титруют раствором щавелевой кислоты:



Воду, предназначенную для определения ХПК, предварительно фильтруют через бумажный фильтр, промытый горячей дистиллированной водой.

Реактивы, посуда. Перманганат калия KMnO_4 – 0,01М ($1/5\text{KMnO}_4$) раствор (стандартизация раствора, см. работу 13.1). Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 0,01М

($1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) раствор (стандартизация раствора, см. работу 13.3). Серная кислота H_2SO_4 – 4М раствор.

Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Цилиндр мерный вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 10 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Воронка. Бусинки стеклянные.

Выполнение работы. В коническую колбу вместимостью 250–300 мл отмеривают пипеткой 100 мл исследуемой воды, прибавляют 10 мл раствора H_2SO_4 и из бюретки – 15 мл стандартного раствора перманганата калия. Должна появиться интенсивная розовая окраска. Колбу закрывают маленькой воронкой, бросают несколько стеклянных бусинок, нагревают до кипения и кипятят в течение 10 мин, наблюдая за окраской: если окраска жидкости во время кипячения сильно ослабевает, то прибавляют еще несколько миллилитров раствора перманганата калия и снова кипятят. Необходимо добиться такого положения, чтобы при кипячении сохранялась розовая окраска раствора. Фиксируют суммарный объем прибавленного перманганата калия (V_1).

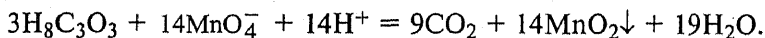
Затем раствор снимают с плитки и к горячей жидкости осторожно прибавляют пипеткой 10 мл стандартного раствора щавелевой кислоты; перемешивают до тех пор, пока раствор не обесцветится. Избыток прибавленной щавелевой кислоты в горячем растворе оттитровывают тем же раствором KMnO_4 (V_2).

Расчет ХПК проводят по формуле

$$\text{ХПК} = \frac{c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4)(V_1 + V_2) - c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 1000}{V_{\text{воды}}} M(\frac{1}{2} \text{O}).$$

Работа 13.9*. Определение глицерина

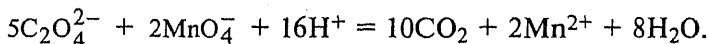
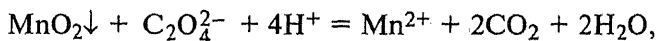
Сущность работы. Определение глицерина основано на реакции



Поскольку реакция окисления глицерина протекает медленно и сопровождается образованием осадка MnO_2 , целесообразно использовать метод обратного титрования.

К анализируемому раствору добавляют избыток стандартного раствора перманганата калия. Раствор нагревают. После завершения реакции окисления глицерина добавляют избыток оксалата натрия, что приводит к растворению оксида марганца и

восстановлению перманганата калия, не вступившего в реакцию с глицерином:



Избыток стандартного раствора оксалата натрия оттитровывают раствором перманганата калия.

Реактивы, посуда. Перманганат калия KMnO_4 – 0,1М ($1/5\text{KMnO}_4$) раствор (стандартизация раствора, см. работу 13.1). Оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 0,1М ($1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) раствор (стандартизацию раствора см. в работе 13.1). Серная кислота H_2SO_4 – 20%-й раствор.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Цилиндр мерный вместимостью 50 мл.

Выполнение работы. Раствор глицерина в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования помещают пипеткой 20 мл раствора глицерина, 20 мл стандартного раствора перманганата калия (из бюретки) и 30 мл (цилиндром) 20%-го раствора серной кислоты. Смесь подогревают 10–15 мин и выпавший осадок растворяют, добавив пипеткой 20 мл 0,1М ($1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) раствора оксалата натрия. При этом раствор обесцвечивается, так как восстанавливается и перманганат калия. Избыток оксалата натрия оттитровывают стандартным раствором перманганата калия. Массу глицерина (г) рассчитывают по формуле

$$m(\text{H}_8\text{C}_3\text{O}_3) = \frac{c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)V(\text{KMnO}_4) - c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{1000} \times \\ \times M(\frac{1}{14}\text{H}_8\text{C}_3\text{O}_3) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

где $V(\text{KMnO}_4) = (V_1 + V_2)$ – суммарный объем раствора перманганата калия, складывающийся из V_1 – объема, добавленного на первом этапе к раствору глицерина, и V_2 – объема, затраченного на титрование.

13.2. Иодометрия

Работа 13.10. Приготовление и стандартизация раствора иода

Сущность работы. Стандартный раствор иода готовят по точной навеске кристаллического иода, очищенного методом сублимации (возгонки).

Реактивы, посуда, аппаратура. Иод I (кр.). Иодид калия KI (кр.).

Колба мерная вместимостью 100 мл. Воронка стеклянная. Палочка стеклянная. Колба круглодонная. Стаканчик весовой (бюкс). Стекло часовое. Кристаллизатор. Горелка газовая. Сетка асбестовая.

Выполнение работы. Очистку иода возгонкой проводят следующим образом. Навеску иода массой 1,0–1,5 г, взвешенную на технических весах, помещают в кристаллизатор, на который ставят круглодонную колбу с холодной водой или снегом. Кристаллизатор осторожно подогревают на сетке небольшим пламенем горелки, чтобы избежать потерь иода. Возогнанный иод снимают с колбы стеклянной палочкой на часовое стекло или в весовой стаканчик. Стекло с иодом ставят на сутки в эксикатор с хлоридом кальция для высушивания.

Рассчитывают навеску иода, необходимую для приготовления 100 мл 0,02M ($\frac{1}{2}I_2$) раствора. Затем навеску иода взвешивают на часовом стекле на технических весах. Для растворения иода взвешивают также на технических весах 1 г иодида калия, переносят в весовой стаканчик, прибавляют 1 мл воды (осторожно, чтобы не смочить место шлифа), закрывают плотно крышкой и переносят стаканчик в весовую комнату, где выдерживают не менее полчаса до взвешивания.

Стаканчик с раствором иодида калия взвешивают на аналитических весах, затем снимают с чашки весов и быстро при помощи стеклянной палочки переносят навеску иода в стаканчик, плотно закрывают крышкой и снова взвешивают. После растворения иода содержимое стаканчика количественно переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл через воронку, быстро обмывают стенки стаканчика и воронку водой, раствор в колбе доводят до метки, плотно закрывают колбу пробкой и перемешивают раствор.

Молярную концентрацию $1/2I_2$ раствора иода рассчитывают по формуле

$$c\left(\frac{1}{2}I_2\right) = m(I_2)1000/M\left(\frac{1}{2}I_2\right)V_k,$$

где $M(1/2I_2)$ – молярная масса эквивалента I_2 ; $m(I_2)$ – масса навески иода, г.

Работа 13.11. Приготовление и стандартизация раствора тиосульфата натрия

Сущность работы. Стандартизация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ основана на титровании иода, выделившегося из аликвоты стандартного раствора дихромата калия, раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала как индикатора. Точная концентрация раствора тиосульфата натрия может быть установлена также по стандартному раствору иода. Стандартный раствор тиосульфата натрия готовят по навеске препарата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Реактивы, посуда. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (кр.). Карбонат натрия Na_2CO_3 (кр.). Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (кр.). Иод I (кр.). Иодид калия (кр.). Серная кислота H_2SO_4 – 1М раствор. Крахмал – 0,2%-й раствор.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Колба мерная вместимостью 250 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл.

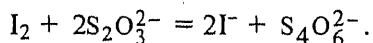
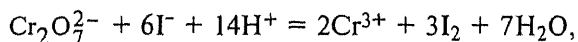
Цилиндр мерный вместимостью 20 мл. Стаканчик весовой (бюкс). Воронка стеклянная. Стекло часовое.

Выполнение работы. Рассчитывают навеску $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 250 мл 0,02М раствора тиосульфата натрия.

Навеску $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ взвешивают на технических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, растворяют в небольшом объеме воды; для стабилизации раствора тиосульфата добавляют 0,025 г карбоната натрия. Доводят раствор до метки свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Раствор выдерживают 10 дней в темноте в закрытой склянке; его защищают от действия света и CO_2 воздуха.

Стандартизацию раствора тиосульфата натрия проводят титрованием стандартного раствора иода раствором тиосульфата натрия или по дихромату калия.

Установление молярной концентрации раствора тиосульфата натрия по дихромату калия основано на реакциях



Рассчитывают навеску дихромата калия, необходимую для приготовления 100 мл 0,02М ($1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) раствора. Навеску взвешивают на аналитических весах и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют и доводят дистиллированной водой до метки. Отбирают пипеткой 20 мл раствора дихромата калия в коническую колбу для титрования,

прибавляют 15 мл 1М раствора серной кислоты, 1 г иодида калия, взвешенного в стакане на технических весах и растворенного в 1–2 мл воды. Колбу закрывают часовым или простым стеклом и оставляют стоять в темном месте (лабораторный стол) 5–7 мин, так как реакция между дихроматом и иодидом калия протекает во времени.

По истечении указанного времени вынимают колбу, обмывают стекло водой из промывалки и выделившийся иод титруют раствором тиосульфата, прибавляя его сначала быстро (можно сразу добавить 10 мл при легком перемешивании), затем медленно, по каплям, при перемешивании до получения светло-желтой окраски раствора. Так как крахмал частично разлагается в присутствии большого избытка иода, прибавление индикатора производят после того, как раствор изменил свою окраску с красной на светло-желтую. Прибавляют 2–3 мл раствора крахмала, перемешивают и продолжают титрование по каплям до перехода синей окраски раствора в бледно-зеленую (почти бесцветную). Титрование повторяют три раза и, если расхождение между результатами не превышает 0,2%, берут средний объем $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$.

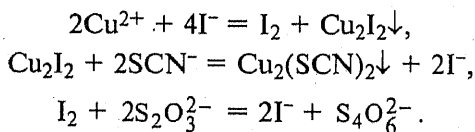
Молярную концентрацию раствора тиосульфата натрия рассчитывают по формуле

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 1000 V_{\text{п}}}{M\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) V_{\text{к}} V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)},$$

где $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – масса навески дихромата калия; $M\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)$ – молярная масса эквивалента дихромата калия.

Работа 13.12. Определение меди

Сущность работы. Определение основано на том, что раствор, содержащий ионы меди, подкисляют и добавляют тиоцианат-иодидную смесь:



Выделившийся иод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия.

Реактивы, посуда. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 0,02М раствор (стандартизацию раствора см. в работе 13.10). Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (кр.). Серная кислота H_2SO_4 – 1М раствор. Иодид калия KI (кр.). Тиоцианат-иодидная смесь (33 г NH_4SCN = 4 г KI в 1 л раствора). Крахмал – 0,2%-й раствор.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Колба мерная вместимостью 250 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Цилиндр мерный вместимостью 20 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл.

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Пипетку вместимостью 20 мл обмывают этим раствором и переносят первую аликвоту в колбу для титрования, прибавляют 5 мл 1М раствора H_2SO_4 и 10 мл тиоцианат-иодидного раствора. При этом наблюдается бурое окрашивание вследствие выделения иода. Смесь сразу же титруют 0,02М раствором тиосульфата натрия. Когда основная часть иода будет оттитрована и окраска раствора станет светлее, прибавляют 2–3 мл крахмала (индикатор). Окраска раствора становится грязно-синей; титрование продолжают до перехода синей иод-крахмальной окраски в бледно-лиловую.

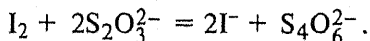
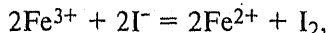
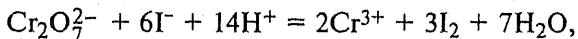
К анализу второй пробы приступают после того, как проведено первое титрование. Находят средний объем тиосульфата и рассчитывают массу меди в исследуемом растворе:

$$m(\text{Cu}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} M(\text{Cu}) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

где $M(\text{Cu})$ – молярная масса меди.

Работа 13.13. Определение дихромат-иона и железа(III) при их совместном присутствии в растворе

Сущность работы. Определение проводят в двух пробах. В первой пробе определяют сумму обоих окислителей. С этой целью к анализируемому раствору добавляют кислоту и иодид калия, а выделившийся иод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала как индикатора:



Во второй пробе связывают железо(III) в пирофосфатный комплекс и определяют один дихромат. Объем тиосульфата натрия, эквивалентный содержанию железа(III), находят по разности объемов первого и второго титрования.

Реактивы, посуда. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 0,02М раствор (стандартизацию раствора см. в работе 13.10). Хлороводородная кислота HCl – 2М раствор. Иодид калия KI (кр.). Пирофосфат натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – насыщенный раствор. Крахмал – 0,2%-й раствор.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Цилиндр мерный вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл.

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают. Затем пипеткой вместимостью 20 мл переносят раствор в колбу для титрования, прибавляют 15 мл 2М раствора HCl и 1 г иодида калия, взвешенного в стаканчике на технических весах и растворенного в воде (1–2 мл). Колбу быстро закрывают стеклом и оставляют стоять для завершения реакции 5–7 мин в темном месте. Обмывают часовое стекло и выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия, прибавляя его вначале быстро (можно сразу добавить 10 мл), затем медленно, по каплям, до светло-желтой окраски раствора. После чего прибавляют 2–3 мл раствора крахмала и продолжают титрование по каплям до перехода синей окраски в бледно-зеленую (почти бесцветную) (V_1).

Во вторую пробу вносят той же пипеткой анализируемый раствор, 30 мл насыщенного раствора пирогосфата натрия, 15 мл 2М раствора HCl и 1 г иодида калия, растворенного в 1–2 мл воды. Колбу закрывают стеклом, оставляют 5–7 мин в темном месте и выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия, как и в первом случае (V_2).

Массу железа(III) и хрома(III) в анализируемом растворе рассчитывают по формулам:

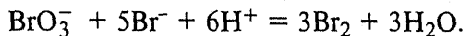
$$m(\text{Cr}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V_2}{1000} M\left(\frac{1}{3}\text{Cr}\right) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

$$m(\text{Fe}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)(V_1 - V_2)}{1000} M(\text{Fe}) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

где $M(1/3\text{Cr})$ – молярная масса эквивалента хрома; $M(\text{Fe})$ – молярная масса железа.

Работа 13.14*. Определение фенола и его производных (резорцина, пирокатехина)

Сущность работы. Определение основано на том, что в анализируемый раствор вводится избыток бромат-бромидной смеси, которая в кислой среде выделяет свободный бром:

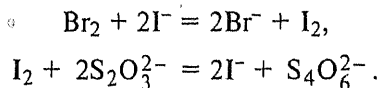


Образующийся бром реагирует с фенолом:



При добавлении к этому раствору иодида калия избыточный,

непрореагировавший бром окисляет иодид до иода, который титруют стандартным раствором тиосульфата натрия:



Реактивы, посуда. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 0,02М раствор (стандартизация раствора, см. работу 13.10). Бромат-бромидная смесь (0,334 г KBrO_3 и 1,2 г KBr растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки в мерной колбе вместимостью 500 мл). Серная кислота H_2SO_4 – 1М раствор. Крахмал – 0,5%-й раствор. Иодид калия KI (кр).

Колба мерная вместимостью 500 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Цилиндр мерный вместимостью 20 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Пипетка вместимостью 25 мл.

Выполнение работы. Для анализа отбирают аликвоту (20 мл) раствора пипеткой в коническую колбу для титрования. Прибавляют 25 мл (пипеткой) бромат-бромидной смеси, 10 мл 1М серной кислоты, закрывают пробкой и оставляют на 30 мин. Затем прибавляют 1 г иодида калия, взвешенного на технических весах, и снова закрывают пробкой. Через 5 мин титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия, прибавляя в конце титрования, когда окраска раствора станет светло-желтой, 2–3 мл раствора крахмала. Титрование продолжают до исчезновения синей окраски раствора. Проводят три титрования и рассчитывают средний объем из сходящихся результатов ($\pm 0,03$ мл) (V_1).

Определение общей массы брома, выделяющейся из бромат-бромидного раствора, выполняют следующим образом.

В чистые конические колбы приливают дистиллированную воду в том же объеме, в каком был взят анализируемый раствор, прибавляют 25 мл (той же пипеткой) бромат-бромидный раствор, 10 мл 1М серной кислоты, закрывают пробкой, выдерживают 30 мин, прибавляют 1 г иодида калия и также через 5 мин оттитровывают выделившийся иод тиосульфатом натрия. Титрование повторяют три раза, находят средний результат (V_2).

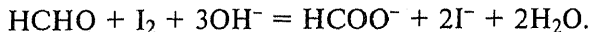
Рассчитывают концентрацию фенола (мг/л):

$$c(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)(V_2 - V_1)M\left(\frac{1}{6}\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}\right)}{1000} \frac{1000}{V_{\text{пр}}} 1000,$$

где $M\left(\frac{1}{6}\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}\right)$ – молярная масса эквивалента фенола; $V_{\text{пр}}$ – объем пробы, взятой для анализа.

Работа 13.15. Определение содержания формальдегида в формалине

Сущность работы. Определение основано на окислении формальдегида иодом в щелочной среде. Суммарная* реакция имеет вид



По окончании реакции раствор подкисляют и непрореагировавший иод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия.

Реактивы, посуда. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 0,1М раствор (стандартизация раствора, см. в работе 13.10). Иод – 0,1М ($1/2\text{I}_2$) раствор (стандартизация раствора, см. работу 13.10). Гидроксид натрия NaOH – 2М раствор. Крахмал – 0,5%-й раствор. Хлороводородная кислота HCl – 2М раствор.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Колба коническая вместимостью 250–300 мл. Цилиндр мерный вместимостью 10 мл. Пипетка вместимостью 50 мл. Пипетка вместимостью 5 мл. Бюретка вместимостью 25 мл.

Выполнение работы. В мерной колбе вместимостью 250 мл разбавляют водой до метки 5 мл анализируемого раствора формалина. К 5 мл полученного раствора прибавляют 5 мл 2М раствора NaOH и 50 мл 0,1М($1/2\text{I}_2$) раствора иода. Полученную смесь оставляют стоять 10–15 мин, чтобы реакция окисления формальдегида прошла полностью. Затем прибавляют хлороводородную кислоту до кислой реакции. Непрореагировавший иод оттитровывают 0,1М стандартным раствором тиосульфата натрия. Концентрацию формальдегида в исследуемом растворе рассчитывают по формуле

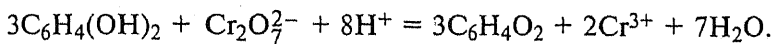
$$m(\text{НСНО}) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{I}_2)V(\text{I}_2) - c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} \times \\ \times \frac{1000}{V_{\text{пробы}}} M(\frac{1}{2}\text{НСНО}) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

где $M(1/2\text{НСНО})$ – молярная масса эквивалента формальдегида.

*В щелочной среде I_2 переходит в IO^- , который и взаимодействует с формальдегидом.

Работа 13.16. Определение гидрохинона хроматометрическим методом

Сущность работы. Определение гидрохинона основано на реакции



Содержание гидрохинона определяется прямым титрованием его стандартным раствором дихромата калия.

Реактивы, посуда. Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 0,1М ($1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) раствор. Стандартный раствор дихромата калия готовится по точной навеске (стандартизация раствора, см. гл. 9). Серная кислота H_2SO_4 – 20%-й раствор. Дифениламин $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ – 0,1%-й раствор.

Колба мерная вместимостью 250 мл. Колба мерная вместимостью 100 мл. Колбы конические вместимостью 250–300 мл. Пипетка вместимостью 25 мл. Цилиндр мерный вместимостью 100 мл.

Выполнение работы. Навеску анализируемого вещества массой 0,1 г взвешивают на аналитических весах и количественно переносят из бюкса в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 70–80 мл воды, нагревают до 40–60 °С в течение 5–8 мин до полного растворения навески. Раствор в колбе охлаждают до комнатной температуры, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

В колбу для титрования помещают пипеткой 25 мл анализируемого раствора гидрохинона, прибавляют 15–20 мл раствора серной кислоты с массовой долей 20% и 3 капли 0,1%-го раствора дифениламина. Колбу нагревают в течение 8–10 мин при температуре 40–60 °С и титруют стандартным раствором дихромата калия.

В начале титрования раствор имеет желтую окраску, а к концу титрования – вблизи точки эквивалентности – титруемый раствор становится грязно-зеленым вследствие наличия в нем смеси хинона и солей хрома(III). Массовую долю (%) гидрохинона в анализируемом веществе находят по формуле

$$w[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2] = \frac{c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{1000} \times \\ \times M\left[\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2\right] \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}} \frac{100}{m},$$

где m – масса навески анализируемого вещества.

ВОПРОСЫ

1. Какие из указанных рабочих (стандартных) растворов: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 , I_2 – являются приготовленными, а какие – установленными?

2. Почему рабочие растворы перманганата калия и тиосульфата натрия нельзя использовать сразу после приготовления? Что происходит с этими растворами при хранении? Привести уравнения соответствующих реакций.

3. Какие установочные вещества (первичные стандарты) используют при стандартизации растворов: а) KMnO_4 ; б) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$? Привести уравнения химических реакций и определить молярные массы эквивалентов.

4. Какие рабочие растворы используют при обратном титровании в методе: а) перманганатометрии; б) иодометрии? Привести примеры определений.

5. Как изменится (понижится, повысится или останется неизменной) точность перманганатометрического определения ионов Fe , если в раствор ввести: а) "защитную" смесь; б) избыток фторида натрия?

6. Предложить два различных метода определения MnO_2 в пиролюзите. Записать уравнения химических реакций, расчетные формулы.

7. Какие функциональные группы органических соединений можно определять методами: а) перманганатометрии; б) иодометрии; в) дихроматометрии; г) броматометрии?

8. Привести примеры перманганатометрических титрований в кислой и нейтральной средах.

9. Почему при перманганатометрическом определении нитрит-ионов используют обратный порядок титрования?

10. В каких случаях и почему при редоксиметрических титрованиях рекомендуется нагреть анализируемый раствор?

11. Определение формальдегида основано на окислении его иодом в щелочной среде. Почему непрореагировавший иод оттитровывают тиосульфатом уже в кислой среде?

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ (ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Глава 14

ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И РАСЧЕТА КОНЦЕНТРАЦИИ

14.1. Прямые методы

В прямых методах используется зависимость физико-химического свойства, называемого *аналитическим сигналом* или просто *сигналом*, от природы вещества и его количества или концентрации. Свойством, зависящим от природы вещества, является, например, длина волны спектральной линии в эмиссионной спектроскопии, потенциал полуволны в полярографии и т.д., а количественной характеристикой служит интенсивность сигнала – интенсивность спектральной линии в первом случае, сила диффузионного тока во втором и т.п. В некоторых случаях связь аналитического сигнала с природой вещества установлена строго теоретически. Например, линии в спектре атома водорода могут быть рассчитаны по теоретически выведенным формулам с использованием фундаментальных констант (постоянная Планка, заряд электрона и т.д.).

Связь интенсивности аналитического сигнала I с концентрацией вещества c имеет различный характер. Во многих случаях эта зависимость (уравнение связи) выражается простым линейным соотношением

$$I = kc, \quad (14.1)$$

где k – константа, характеризующая молярное свойство.

Наибольшее распространение в аналитической практике получили следующие методы прямого количественного определения с помощью физико-химических измерений: 1) метод градуировочного графика; 2) метод молярного свойства; 3) метод добавок. Все они основаны на использовании стандартных образцов или стандартных растворов.

Метод градуировочного графика

Измеряют интенсивность аналитического сигнала I нескольких стандартных образцов или нескольких стандартных растворов и

строят градуировочный график обычно в координатах $I = f(c)$, где c – концентрация определяемого компонента в стандартном образце или стандартном растворе. Затем в тех же условиях измеряется интенсивность сигнала анализируемой пробы и по градуировочному графику находится концентрация анализируемого вещества. Интервал концентраций на градуировочном графике должен охватывать предполагаемую область анализируемых концентраций. Желательно, чтобы градуировочный график был линейным, поскольку нелинейность снижает точность результатов анализа.

*Метод молярного свойства
(метод сравнения со стандартом)*

Измеряют интенсивность аналитического сигнала нескольких стандартных образцов или растворов и рассчитывают величину молярного свойства k : $k = I/c$. Затем в тех же условиях измеряют интенсивность сигнала анализируемой пробы и по соотношению $c = I/k$ рассчитывают концентрацию анализируемого компонента.

Метод добавок

Сначала измеряют интенсивность аналитического сигнала пробы, затем в пробу вводят известное количество стандартного раствора $c_{ст}$ и снова измеряют интенсивность сигнала. Если I_x – интенсивность аналитического сигнала пробы, а $I_{x+ст}$ – интенсивность сигнала после добавки стандартного раствора, то

$$I_x = kc_x, I_{x+ст} = k(c_x + c_{ст}),$$

откуда

$$c_x = c_{ст} I_x / (I_{x+ст} - I_x). \quad (14.2)$$

14.2. Методы титрования

В этих методах в ходе титрования измеряется интенсивность аналитического сигнала I и строится кривая титрования в координатах $I - V$ или $\Delta I / \Delta V - V$, где V – объем добавленного титранта, мл. Точку эквивалентности находят по кривой титрования. Расчет содержания анализируемого вещества выполняют обычными методами, принятыми в титриметрическом анализе.

14.3. Расчеты результатов анализа

В результате анализа обычно требуется найти массовую долю вещества в образце или его концентрацию. В ряде случаев бы-

вает необходимо рассчитать массу определяемого элемента или его соединения. При расчетах рекомендуется соблюдать следующие указания.

В физико-химических методах анализа часто используется градуировочный график в координатах свойство – концентрация определяемого вещества. При расчете концентрации стандартных растворов (г/мл) учитывают все производимые разбавления:

$$\begin{aligned}
 c_1 &= \frac{T_{\text{ст}} V_{\text{ст}} V' K V_1}{V_K V'_K K V_p}, \\
 c_2 &= \frac{T_{\text{ст}} V_{\text{ст}} V' K V_2}{V_K V'_K K V_p}, \\
 &\dots\dots\dots \\
 c_n &= \frac{T_{\text{ст}} V_{\text{ст}} V' K V_n}{V_K V'_K K V_p},
 \end{aligned}
 \tag{14.3}$$

где $T_{\text{ст}}$ – титр стандартного раствора, г/мл; $V_{\text{ст}}$ – первоначальный объем стандартного раствора, взятый для получения более разбавленного раствора в мерную колбу вместимостью V_K (раствор 1); V' – объем раствора 1, разбавленный в мерной колбе V'_K (раствор 2), и т.д.; V_n – объем полученного при последнем разбавлении раствора, взятый в мерную колбу вместимостью V_p , где проводится перевод анализируемого вещества в форму, пригодную для измерения данным методом.

В ряде случаев градуировочный график строят в координатах «свойство – масса вещества, г». Тогда абсциссы точек градуировочного графика рассчитывают по соотношениям

$$\begin{aligned}
 m_1 &= \frac{T_{\text{ст}} V_{\text{ст}} V' K V_1}{V_K V'_K}, \\
 m_2 &= \frac{T_{\text{ст}} V_{\text{ст}} V' K V_2}{V_K V'_K}.
 \end{aligned}$$

Для расчета содержания анализируемого вещества в пробе по результатам, полученным с помощью градуировочного графика, используют несколько формул в зависимости от того, в каких единицах измерения требуется выразить результат. Во всех случаях прежде всего рассчитывают массу вещества X в анализируемом растворе:

$$m(X) = \frac{c_x V_K V'_K V''_K K V_p}{V V''_K V_n},
 \tag{14.4}$$

где $m(X)$ – масса анализируемого вещества в навеске или первоначальном объеме пробы, г; c_x – концентрация определяемого вещества, найденная по

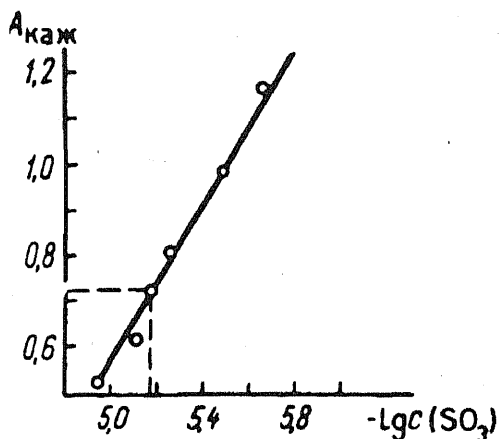


Рис. 14.1. Градуировочный график для определения концентрации нефелометрическим методом

графику, г/мл; V_k – вместимость мерной колбы, в которой проводилось растворение или первое разбавление пробы (раствор 1); V'_k , V''_k и т.д. – вместимости колб, в которых проводилось последовательное разбавление первоначально приготовленного раствора (растворы 2, 3 и т.д.); V_p – вместимость колбы, в которой проводилось приготовление измеряемого тем или

иным методом раствора; V' , V'' и т.д. – объемы, взятые для последовательного разбавления в колбы V'_k , V''_k и т.д.; V_p – объем раствора, полученного при последнем разбавлении, взятый в колбу V_p .

Вычислив массу анализируемого вещества в пробе, можно рассчитать либо его концентрацию в исследуемом растворе, либо его массовую долю (%).

Пример 1. Для построения градуировочного графика при нефелометрическом определении сульфат-иона 25,0 мл раствора H_2SO_4 , содержащего $2,15 \cdot 10^{-4}$ г/мл SO_3 , поместили в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели водой до метки. Затем в такие же мерные колбы поместили 20,0; 15,0; 10,0; 6,00 и 2,00 мл этого раствора, добавили реагенты, необходимые для получения устойчивой суспензии BaSO_4 , довели водой до метки и измерили кажущуюся оптическую плотность ($A_{\text{каж}}$) раствора в каждой колбе, получив следующие значения $A_{\text{каж}}$: 0,51; 0,62; 0,80; 0,98 и 1,15 соответственно. Пробу анализируемого раствора 50,0 мл разбавили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Затем 20,0 мл этого раствора перенесли в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, приготовили в ней суспензию BaSO_4 и довели водой до метки. При измерении получили $A_{\text{каж}} = 0,72$. Определить содержание SO_3 в растворе, г/л.

Решение. Используя уравнения (14.3), рассчитываем концентрацию в каждой точке градуировочного графика:

$$T_{\text{ст}} = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл},$$

$$c_1 = \frac{2,15 \cdot 10^{-4} \cdot 25,0 \cdot 20,0}{100,0 \cdot 100,0} = 10,8 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл},$$

$$c_2 = \frac{2,15 \cdot 10^{-4} \cdot 25,0 \cdot 15,0}{100,0 \cdot 100,0} = 8,1 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл и т.д.}$$

По градуировочному графику, построенному в координатах $A_{\text{каж}} - \lg c(\text{SO}_3)$ (рис. 14.1), находим $\lg c_x$, а затем c_x – концентрацию SO_3 в исследуемом растворе, полученном при последнем разбавлении. Она равна $6,6 \cdot 10^{-6}$ г/мл.

Тогда масса SO_3 в объеме пробы равна [уравнение (14.4)]:

$$m(\text{SO}_3) = \frac{6,6 \cdot 10^{-6} \cdot 100,0 \cdot 100,0}{20,0} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ г,}$$

а концентрация SO_3 в исходном растворе

$$c(\text{SO}_3) = \frac{3,3 \cdot 10^{-3}}{50,0} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл, или } 66 \text{ мг/мл.}$$

Пример 2. При определении железа в технической H_2SO_4 фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой навеску H_2SO_4 массой 5,1284 г количественно перенесли в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, куда добавили все реагенты, необходимые для получения окрашенного соединения, и довели водой до метки. Измеренная оптическая плотность этого раствора A_x оказалась равной 0,20.

Для построения градуировочного графика приготовили стандартный раствор I путем растворения навески 0,4210 г железоаммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 50,0 мл разбавленной хлороводородной кислоты. Из этого раствора взяли 10,0 мл и разбавили водой в мерной колбе вместимостью 100,0 мл (раствор II). В мерные колбы вместимостью 100,0 мл отмерили 1,00; 2,00; 3,00 и 4,00 мл раствора II, добавили все реагенты, необходимые для получения окрашенного комплекса, довели до метки водой и измерили оптическую плотность каждого раствора. Она оказалась равной 0,08; 0,18; 0,24; 0,32 соответственно. Определить массовую долю (%) железа в анализируемой серной кислоте.

Решение. Рассчитываем титр стандартного раствора I по железу:

$$T_{\text{ст}}(\text{Fe}) = \frac{0,4210 \text{ М}(\text{Fe})}{M[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] \cdot 50} = \frac{0,4210 \cdot 55,85}{482,18 \cdot 50,0} = 0,98 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл.}$$

Находим абсциссы точек градуировочного графика:

$$c_1 = \frac{0,98 \cdot 10^{-3} \cdot 10,0 \cdot 1,0}{100,0 \cdot 100,0} = 0,98 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл,}$$

$$c_2 = \frac{0,98 \cdot 10^{-3} \cdot 10,0 \cdot 2,0}{100,0 \cdot 100,0} = 1,96 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл и т.д.}$$

По градуировочному графику, построенному в координатах A - $c(\text{Fe})$ (рис. 14.2), находим c_x - концентрацию железа в растворе, приготовленном для измерения, - $2,4 \cdot 10^{-6}$ г/мл.

Тогда масса железа в навеске пробы равна [уравнение (14.4)]:

$$m(\text{Fe}) = 2,4 \cdot 10^{-6} \cdot 100,0 = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ г,}$$

а массовая доля (%) железа в H_2SO_4 составляет

$$w = \frac{2,4 \cdot 10^{-4} \cdot 100,0}{5,1284} = 4,7 \cdot 10^{-3}.$$

В тех случаях, когда наблюдается разброс эксперименталь-

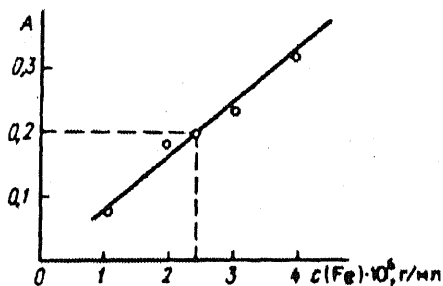


Рис. 14.2. Градуировочный график для фотометрического определения железа с сульфосалициловой кислотой

ных данных и погрешность измерений достаточно велика, для построения градуировочного графика используют метод наименьших квадратов (см. гл. 2). Расчет коэффициентов линейного уравнения $y = a + bx$ удобно выполнять с помощью программируемых микрокалькуляторов. Программа такого расчета приведена в разд. 7.2. Ниже дан пример использования метода наименьших квадратов для нахождения концентрации методом пламенной эмиссионной спектроскопии.

Пример 3. Концентрацию натрия в водопроводной воде определили с помощью пламенного фотометра. Использовали метод градуировочного графика. Для серии стандартных растворов были получены следующие результаты:

x	$c(\text{Na})$, мкг/мл.....	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	8,0	10,0
y	показания прибора.....	11	17	28	32	44	48	67	76

При фотометрировании анализируемого раствора получили следующие показания прибора: 46; 47; 47; 47; 49; 50. Необходимо статистически обработать результаты с целью получения параметров градуировочной зависимости типа $y = a + bx$. Найти концентрацию натрия в анализируемом растворе.

Решение. Вычисления коэффициентов линейного уравнения, проведенные по программе, дали: $a = 3,83$; $b = 7,50$. Рассчитываем среднее значение показаний прибора для анализируемого раствора: $\bar{y} = 47,8$. Используя полученную градуировочную зависимость $y = 3,83 + 7,50x$, рассчитываем концентрацию натрия в анализируемом растворе:

$$x = \frac{y - 3,83}{7,50} = \frac{47,8 - 3,83}{7,50} = 5,86 \text{ мкг/мл.}$$

При проведении какого-либо титрования массу анализируемого вещества рассчитывают по формуле

$$m(X) = \frac{c_T V_T}{1000} M [f_{\text{экв}}(X) X] \frac{V_K}{V_n},$$

где $m(X)$ – масса вещества X в пробе, г; c_T – молярная концентрация эквивалента титранта; V_T – объем титранта в точке эквивалентности, мл; $M(X)$ – молярная масса определяемого вещества X ; $f_{\text{экв}}(X)$ – фактор эквивалентности вещества X в данной реакции; V_K – вместимость колбы с анализируемым раствором, мл; V_n – аликвота, взятая на титрование, мл.

При использовании фотометров КФК-2М или КФК-3 методика расчета упрощается, поскольку коэффициенты градуировочного графика закладываются в память микропроцессора, смонтированного в фотоэлектроколориметр.

Л и т е р а т у р а . Учебник. Ч. 2, гл. 1.

Глава 15

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

15.1. Основные количественные соотношения

К *оптическим методам* анализа относится совокупность методов качественного и количественного анализов по интенсивности инфракрасного (ИК), видимого и ультрафиолетового (УФ) излучения. Это *атомно-абсорбционный, эмиссионный спектральный, люминесцентный анализы, турбидиметрия, нефелометрия и фотометрический анализ*, под которым обычно понимают методы регистрации поглощения молекулами определяемого компонента излучения в ИК, видимой и УФ-областях.

Фотометрический анализ включает *спектрофотометрию, фотокolorиметрию* и визуальную фотометрию, которую обычно называют *колориметрией*.

Каждое вещество поглощает определенные (характерные только для него) длины волн, т.е. *длина волны* поглощаемого излучения индивидуальна для каждого вещества, и на этом основан качественный анализ по светопоглощению.

Основой количественного анализа является закон *Бугера – Ламберта – Бера*:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon cl}, \quad (15.1)$$

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

Из уравнения (15.1) следует $(I/I_0)10^{-\varepsilon cl}$, откуда

$$\lg(I/I_0) = -\varepsilon cl, \text{ или } -\lg(I/I_0) = A = \varepsilon lc.$$

Часто используют также величину, называемую *пропусканием, T*:

$$T = I/I_0.$$

Пропускание связано с оптической плотностью раствора соотношением

$$-\lg T = -\lg(I/I_0) = A. \quad (15.2)$$

Из (15.1) и (15.2) получается еще одно выражение для закона Бугера – Ламберта – Бера:

$$A = \varepsilon lc. \quad (15.3)$$

Графически зависимость оптической плотности от концентрации окрашенного вещества, если выполняется закон Буге-

ра – Ламберта – Бера, выражается прямой, проходящей через начало координат. Эта зависимость соблюдается при выполнении определенных условий (работа с разбавленными растворами, монохроматичность падающего света и т.д.).

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

Для определения концентрации анализируемого вещества наиболее часто используют следующие методы: 1) молярного коэффициента светопоглощения; 2) градуировочного графика; 3) добавок; 4) дифференциальной фотометрии; 5) фотометрического титрования.

Фотометрическим методом можно определять также компоненты смеси двух и более веществ. Эти определения основаны на свойстве *аддитивности оптической плотности*.

$$A_{см} = A_1 + A_2 + \dots + A_n$$

или

$$A_{см} = l(\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + \dots + \varepsilon_n c_n),$$

где $A_{см}$ – оптическая плотность смеси; A_1, ε_1, c_1 – соответственно оптическая плотность, молярный коэффициент светопоглощения и концентрация первого компонента смеси; A_2, ε_2, c_2 – те же величины для второго компонента смеси, и т.д.

Расчет концентрации веществ, находящихся в смеси, может быть выполнен либо графическим, либо аналитическим методом.

Литература. Учебник. Ч. 2, гл. 3.

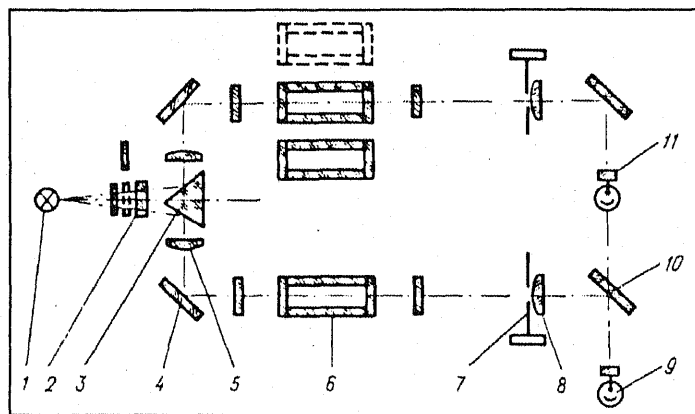


Рис. 15.1. Оптическая схема фотоэлектроколориметра ФЭК-56-2:

1 – источник света; 2 – светофильтр; 3 – разделительная призма; 4, 10 – отражательные зеркала; 5 – линзы; 6 – кюветы с растворами; 7 – раздвижные диафрагмы; 8 – фокусирующие линзы; 9 – фотоэлементы; 11 – матовые стекла

15.2. Приборы и техника измерений

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

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

Двухлучевые фотоэлектроколориметры. Отечественное приборостроение выпускает ряд фотоэлектроколориметров ФЭК-56: ФЭК-56, ФЭК-56-2, ФЭК-56М. Все они предназначены для работы в области 315–630 нм и снабжены двумя источниками света: лампой накаливания и ртутной лампой, позволяющей использовать ближнюю ультрафиолетовую часть спектра. На рис. 15.1, 15.2 приведены

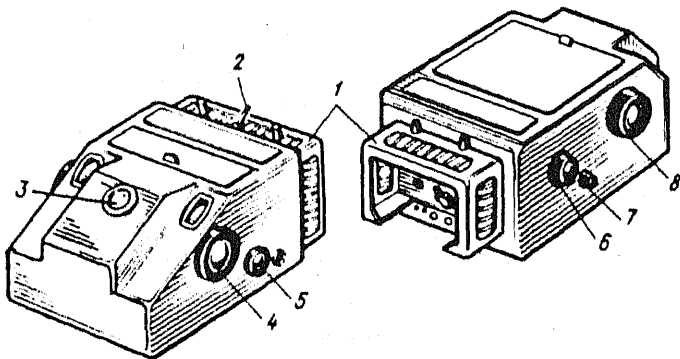


Рис. 15.2. Внешний вид фотоэлектроколориметра ФЭК-56-2:

1 – узел осветителя; 2 – рукоятка шторки; 3 – индикаторная лампа; 4, 8 – отсчетные барабаны измерительных диафрагм; 5 – рукоятка перемещения кювет; 6 – рукоятка переключения светофильтров; 7 – рукоятка установки «электрического нуля»

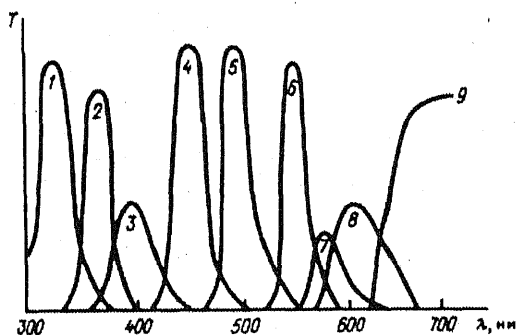


Рис. 15.3. Спектральные характеристики светофильтров фотоэлектроколориметра ФЭК-56-2 (цифры под кривыми обозначают номер светофильтра)

рис. 15.1, 15.2 приведены оптическая схема и внешний вид фотоэлектроколориметра ФЭК-56-2

2. Спектральные характеристики светофильтров даны на рис. 15.3.

Измерение коэффициента светопропускания или оптической плотности раствора на приборе ФЭК-56-2

1. Включают прибор в сеть и прогревают 15–20 мин.

2. Устанавливают «электрический нуль» прибора. Для этого рукояткой 2 (см. рис. 15.2) перекрывают световые пучки шторкой, ручкой 7 устанавливают положение, при котором наблюдается смыкание секторов индикаторной лампы 3, после чего шторку открывают.

3. В левый пучок света помещают кювету с раствором сравнения и оставляют ее там на все время измерений. В правый световой пучок помещают кювету с исследуемым раствором. С помощью ручки 6 вводят необходимый светофильтр. Правый барабан 4 устанавливают на отсчет 100 по шкале светопропус-

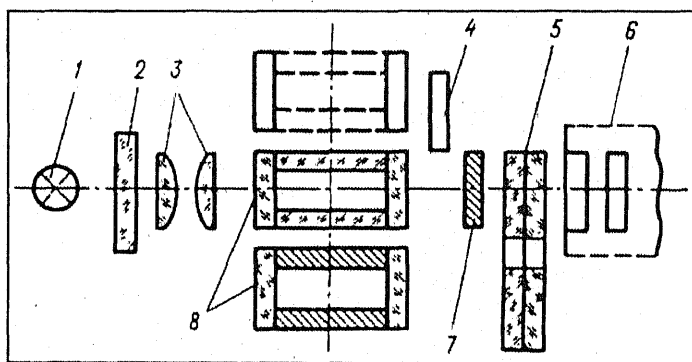


Рис. 15.4. Оптическая схема фотоэлектроколориметра КФО:

1 – источник света; 2 – светофильтр; 3 – конденсор; 4 – шторка для перекрытия светового потока; 5 – фотометрический клин; 6 – фотоприемник; 7 – защитное стекло кюветной камеры; 8 – кюветы с растворами

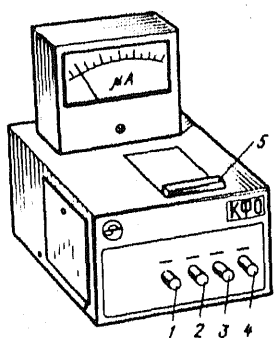


Рис. 15.5. Внешний вид фотоэлектроколориметра КФО:

1 – ручка смены светофильтров; 2 – ручка перемещения кювет; 3 – ручка установки 100%-го светопропускания; 4 – ручка установки нуля; 5 – крышка кюветного отделения

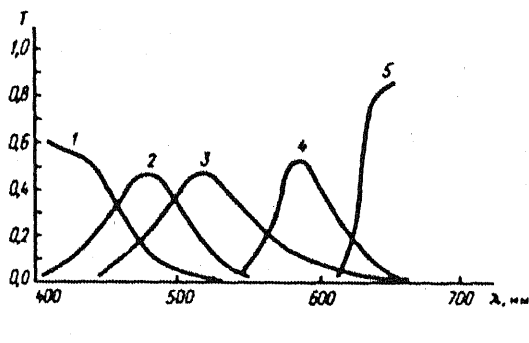


Рис. 15.6. Спектральные характеристики светофильтров фотоэлектроколориметра КФО (цифры над кривыми обозначают номер светофильтра)

кания (цифры черного цвета), после чего вращением левого барабана 8 добиваются смыкания сектора индикаторной лампы 3.

4. Поворотом рукоятки 5 кювету с исследуемым раствором, находящуюся в правом световом пучке, заменяют кюветой с раствором сравнения. При этом происходит расхождение сектора индикаторной лампы. Вращением правого барабана добиваются первоначального смыкания сектора лампы и по шкале правого барабана отсчитывают величину коэффициента светопропускания (по черной шкале) или оптической плотности раствора (по красной шкале).

Однолучевые фотоэлектроколориметры. Среди отечественных приборов этого типа последними моделями являются фотоэлектроколориметры КФО и КФК.

Таблица 15.1. Перевод значений коэффициентов светопропускания τ в соответствующие значения оптической плотности

τ ($T \cdot 100$)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0		2,000	1,699	1,523	1,398	1,301	1,222	1,155	1,097	1,046
10	1,000	0,959	0,921	0,886	0,854	0,824	0,796	0,770	0,745	0,721
20	0,699	0,678	0,658	0,638	0,620	0,602	0,585	0,569	0,553	0,538
30	0,523	0,509	0,495	0,485	0,469	0,456	0,444	0,432	0,420	0,409
40	0,398	0,387	0,377	0,367	0,357	0,347	0,337	0,328	0,319	0,310
50	0,301	0,292	0,284	0,276	0,268	0,260	0,252	0,244	0,237	0,229
60	0,222	0,215	0,208	0,201	0,194	0,187	0,181	0,174	0,168	0,161
70	0,155	0,149	0,143	0,137	0,131	0,125	0,119	0,114	0,108	0,102
80	0,097	0,092	0,086	0,081	0,076	0,071	0,066	0,061	0,056	0,051
90	0,046	0,041	0,036	0,032	0,027	0,022	0,018	0,013	0,009	0,004

Таблица 15.2. Основные характеристики фотозлектроколориметров типа КФК

Марка прибора	Источник излучения	Диспергирующий элемент	Спектральная область, нм	Спектральный интервал, выделяемый монохроматором, нм	Применяемое излучение	Регистрирующий прибор	Измеряемые свойства	Дополнительные устройства
КФК-2	Галогенная лампа КГМ-6,3-15	Светофильтры	315-980	20-45	Фотоэлемент Ф-26 (315-540 нм) и фотодиод ФД-7К (ФД-24К)	Микроамперметр типа М907 или М907-10	Коэффициент пропускания, оптическая плотность	-
КФК-2ПМ	Галогенная лампа КГМН-6,3-15	Светофильтры	315-980	20-45	Фотоэлемент Ф-26 (315-540 нм) и фотодиод ФД-24К	Цифровое табло	Коэффициент пропускания, оптическая плотность, концен-трация (в режиме одиночных измерений и в циклическом режиме с периодом 5 с), изменение оптической плотности во времени	Микропроцессорная система «Электроника МС-2703»
КФК-3	Галогенная лампа КГМ-12-10	Дифракционная решетка	315-990	≤7	Фотодиод ФД-288Б	Цифровое табло	Коэффициент пропускания, оптическая плотность, концен-трация (в режиме одиночных измерений), изменение оптической плотности во времени	Микропроцессорная система «Электроника МС-2703», блок про-точной кюветы с тер-мостатом (37,0±0,2)°С, печатающее устройст-во

КФО – колориметр фотоэлектрический однолучевой – предназначен для измерения коэффициентов пропускания прозрачных сред в видимой области спектра. Оптическая схема прибора и его внешний вид приведены на рис. 15.4, 15.5, характеристика светофильтров – на рис. 15.6.

ПОРЯДОК РАБОТЫ НА ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРЕ КФО

1. Включают прибор в сеть и прогревают 15–20 мин при закрытой шторке (открытой крышке кюветного отделения 5).

2. Ручкой 1 вводят выбранный для работы светофильтр. Рукояткой 4 устанавливают «0» по шкале микроамперметра.

3. В кюветное отделение помещают две кюветы: с исследуемым раствором и с раствором сравнения. На пути светового потока помещают кювету с раствором сравнения, закрывают крышку 5 (при этом открывается шторка перед фотоэлементом) и с помощью рукоятки 3 устанавливают отсчет «100» по шкале микроамперметра.

4. Переключателем 2 вводят в световой поток кювету с исследуемым раствором и записывают показание шкалы микроамперметра. Отсчет соответствует коэффициенту светопропускания измеряемого образца.

Для расчетов, связанных с переходом от коэффициентов пропускания к оптической плотности, рекомендуется пользоваться табл. 15.1. На пересечении строки со столбцом приведены соответствующие значения оптической плотности. По этой таблице можно найти оптическую плотность, отвечающую любым значениям коэффициента пропускания от 0 до 99%. Промежуточные значения оптической плотности находят методом линейной интерполяции. При определении оптической плотности, соответствующей коэффициентам пропускания, меньшим 10%, рекомендуется сначала увеличить данный коэффициент пропускания в 10 раз, затем найти оптическую плотность, соответствующую полученному коэффициенту пропускания, и к этому значению оптической плотности прибавить единицу.

Фотоэлектроколориметры КФК – колориметры фотоэлектрические концентрационные – являются современными моделями отечественных фотометров. Их основные характеристики приведены в табл. 15.2.

Особенностью последних моделей таких приборов – КФК-2МП и КФК-3 – является наличие микропроцессорной системы (МПС), предназначенной для обработки аналоговой информации, поступающей от колориметров. Несомненным достоинством МПС является то, что она в качестве результата измерения выдает непосредственно концентрацию вещества. При этом колориметр КФК-2МП позволяет получать значения concentra-

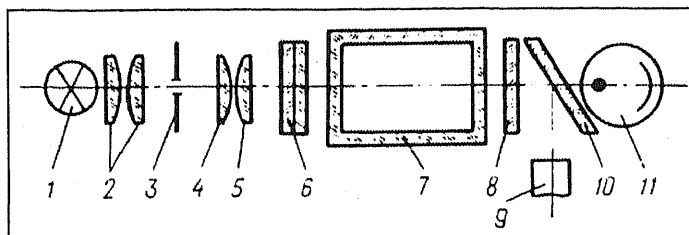


Рис. 15.7. Оптическая схема фотоэлектроколориметров КФК-2 и КФК-2МП:

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)

ции, изменяющейся во времени, через каждые 5 с. На шести-разрядном индикаторном устройстве производится индикация типа выполняемой задачи, результатов ее решения, значений констант градуировочного графика и интервала времени. Колориметр КФК-3 снабжен, кроме того, термопечатающим устройством для вывода результатов измерения на бумажную ленту.

Оптические схемы колориметров КФК-2 и КФК-2МП практически одинаковы (рис. 15.7). Оба колориметра оснащены набором из одиннадцати светофильтров, спектральные характеристики которых даны в табл. 15.3. Внешний вид приборов показан на рис. 15.8 и 15.9.

Порядок измерений на фотоэлектроколориметре КФК-2

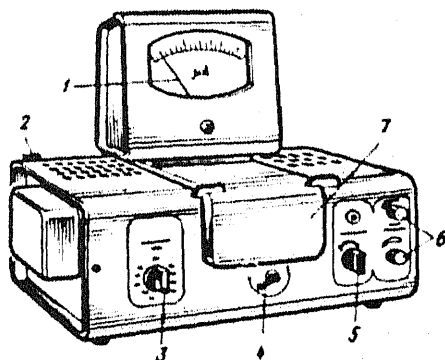
1. С помощью шнура и выключателя 2 «сеть» включают прибор (см. рис. 15.8) в сеть за 15 мин до начала измерений и

Таблица 15.3. Спектральные характеристики светофильтров фотоэлектроколориметров КФК-2 и КФК-2МП

№ светофильтра	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±10	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

Рис. 15.8. 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



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» ручки 5, отмеченные на лицевой панели черным цветом, должны использоваться при работе со светофильтрами в области 315–540 нм, а положения «1», «2», «3», отмеченные красным цветом, – при работе со светофильтрами в области 590–980 нм.

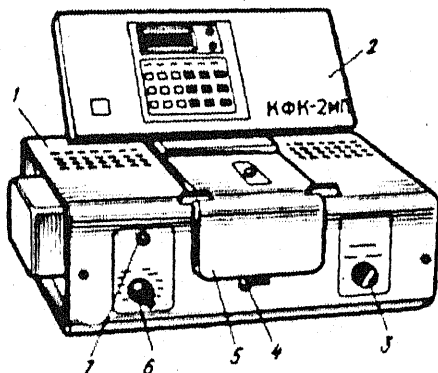
4. В кюветное отделение помещают кюветы с исследуемым раствором и с раствором сравнения. Крышку кюветного отделения закрывают.

5. Ручкой 4 в световой поток вводят кювету с раствором сравнения и ручками 6 и 5 устанавливают отсчет «100» по верхней шкале микроамперметра.

6. Поворотом ручки 4 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. 15.9. 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



Порядок работы на фотоэлектроколориметре КФК-2МП
Подготовка прибора к работе

1. Присоединяют колориметр к сети 220 В с помощью шнура, открывают крышку кюветного отделения 5 и включают тумблер «сеть» (см. рис. 15.9). 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 n_0 , а слева – символ «0». Значение n_0 должно быть не менее 0,001 и не более 1,000. Если отсчет n_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 (см. рис. 15.9). Установку значений n_0 производят для каждого фотоприемника. Проверку нулевого отсчета производят перед каждым видом измерений.

**Измерение коэффициента светопропускания
или оптической плотности**

5. В кюветное отделение устанавливают кюветы с раствором сравнения (в дальнее гнездо кюветодержателя) и с исследуемым раствором (в ближнее гнездо).

6. Ручку 4 устанавливают в положение «1» (в световой пучок вводится кювета с раствором сравнения). Закрывают крышку 5 и нажимают клавишу «К(1)». На цифровом табло слева от мигающей запятой должен загореться символ «1».

7. Ручку 4 устанавливают в положение «2» (в световой пучок вводят кювету с исследуемым раствором).

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

8. 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.

9. Для измерения оптической плотности нажимают клавишу «Д(5)». На цифровом табло слева от мигающей запятой появля-

ется цифра «5» – произошло измерение оптической плотности, значение которой отсчитывается справа от мигающей запятой.

Операции по п. 8 и 9 проводят 3–5 раз и определяют измеряемую величину как среднее из полученных значений.

Измерение концентрации вещества

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 c и b : $c = A_0$ – значение оптической плотности при концентрации, равной нулю (отрезок, отсекаемый градуировочной прямой на оси ординат); $b = \operatorname{tg} \alpha = (A_i - c)/c_i$ (где α – угол наклона градуировочной прямой; c_i и A_i – текущие значения концентрации и оптической плотности). Вычислив коэффициенты c и b , после подготовки прибора (см. пп. 1–4) приступают к измерению концентрации вещества.

Вводят в память вычислительного блока константы c и b . Для этого нажимают клавиши « c » (« b ») и «СБР» – на цифровом табло слева от мигающей запятой высвечивается символ « c » (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 $c = 0,000$ или $b = 1,000$, то соответствующий коэффициент не вводится.

В процессе измерений можно контролировать значения констант c и b . Для этого нажимают клавишу « c » (« b ») – на табло высвечиваются их значения.

После введения коэффициентов производят операции, указанные в пп. 5–7, и нажимают клавишу « $c(4)$ ». 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.

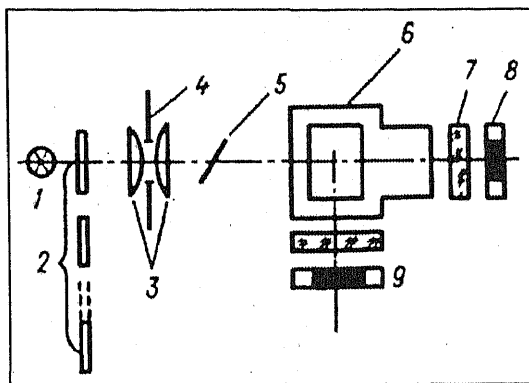


Рис. 15.10. Оптическая схема абсорбиометра-нефелометра ЛМФ-69:

1 – источник света; 2 – светофильтры; 3 – конденсор; 4 – диафрагма; 5 – шторка; 6 – кюветный блок; 7 – защитные стекла; 8 – абсорбиометрический светоприемник; 9 – нефелометрический светоприемник

Лабораторный фотоэлектрический абсорбиометр-нефелометр ЛМФ-69. Этот прибор служит для измерения светопропускания или светорассеяния окрашенных коллоидных растворов, взвесей и эмульсий. Встроенная в прибор электромеханическая мешалка обеспечивает возможность измерения концентрации быстроосаждающихся взвесей. Источником света служит лампа накаливания А-12-21. Оптическая характеристика пяти стеклянных светофильтров приведена ниже:

№ светофильтра.....	1	2	3	4	5
λ_{\max} , нм.....	450	500	540	610	650

Приемниками излучения служат два селеновых фотоэлемента: один для фотометрических измерений (абсорбиометрический светоприемник), другой – для нефелометрических (нефелометрический светоприемник). Регистрирующим прибором является встроенный микроамперметр М-907. Оптическая схема и внешний вид абсорбиометра ЛМФ-69 даны на рис. 15.10 и 15.11.

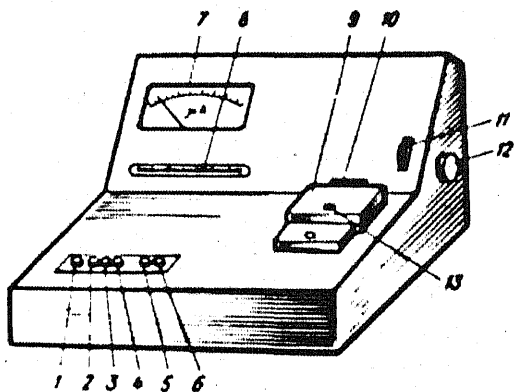


Рис. 15.11. Внешний вид абсорбиометра-нефелометра ЛМФ-69:

1 – тумблер включения прибора; 2 – ручка установки нуля; 3 – ручка установки диапазона измерений; 4 – переключатель рода работы; 5 – регулятор скорости перемешивания; 6 – тумблер включения мешалки; 7 – измерительный прибор; 8 – номограмма; 9 – кюветный блок; 10 – шторка; 11 – барабан для открытия шторки; 12 – барабан с набором светофильтров; 13 – отверстие для бюретки с титрантом

Измерение коэффициента светопропускания на приборе ЛМФ-69

1. Перед включением прибора в сеть все ручки управления приводят в исходное положение: барабан шторки 11 поворачивают в положение «закрыто» до упора, переключатель рода работ 4 – в положение «выкл», ручки 2 и 3 – в средние положения. Вставляют в прорезь шторку 10 и закрывают крышкой блок кюветного отделения 9. После этого присоединяют прибор к сети 220 В, включают тумблером 1 и дают ему прогреться в течение 30 мин.

2. Проводят настройку прибора, которая заключается в установке 0- и 100%-го светопропускания. Для этого в кюветный блок помещают стакан или кювету с нулевым раствором, барабаном 12 устанавливают нужный светофильтр, ставят переключатель 4 в положение «М 1:1» и вращением ручки 2 устанавливают стрелку микроамперметра на 0 (при закрытой шторке 10). Затем вынимают шторку 10 и вращением барабана 11 и ручки 3 устанавливают стрелку на 100%. Снова вставляют шторку 10 и проверяют установку нуля; при необходимости проводят регулировку еще раз. Извлекают шторку 10 и проверяют 100%-е пропускание. Настройку проводят несколько раз – до тех пор, пока стрелка микроамперметра каждый раз не будет устанавливаться на 0 и на 100%. При смене светофильтра настройку и регулировку проводят заново. После настройки приступают к измерениям.

3. Вставляют шторку 10 и заменяют кювету или стакан с нулевым раствором сосудом с исследуемым раствором. Извлекают шторку и записывают показания измерительного прибора τ (%). С помощью номограммы 8, закрепленной на передней панели прибора, или табл. 15.1 коэффициент светопропускания может быть пересчитан в соответствующее значение оптической плотности.

Спектрофотометры. *Спектрофотометр двухлучевой СФ-26* предназначен для измерения коэффициентов пропускания и оптической плотности жидких и твердых веществ в области спектра от 186 до 1100 нм. Оптическая схема и внешний вид спектрофотометра приведены на рис. 15.12 и 15.13. Для обеспечения работы прибора в столь широком диапазоне спектра используют два источника излучения: дейтериевую лампу ДДС-30 для работы в области спектра 186–350 нм и лампу накаливания ОП-33-0,3 для работы в области 340–1100 нм. Приемниками излучения служат также два фотоэлемента. Сурьмяно-цезиевый с окном из кварцевого стекла применяется для измерений в области спектра от 186 до 650 нм, кислородно-цезиевый – для измерений в диапазоне от 600 до 1100 нм. Длину волны падающего излучения устанавливают поворотом кварцевой призмы. Анализируемый образец может быть как в твердом виде (тогда его помещают в специальный держатель), так и в виде раствора

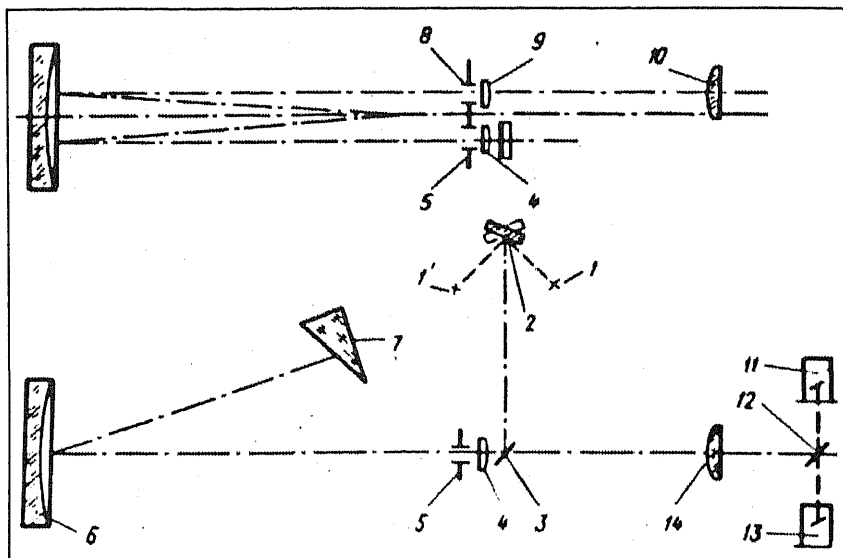


Рис. 15.12. Оптическая схема спектрофотометра СФ-26:

1, 1' - источник излучения; 2 - зеркальный конденсор; 3 - плоское поворотное зеркало; 4 - линза; 5 - входная щель; 6 - зеркальный объектив; 7 - призма; 8 - выходная щель; 9, 10, 14 - линзы; 11, 13 - фотоэлементы; 12 - поворотное зеркало

(наливают в прямоугольные кюветы из кварцевого стекла с толщиной слоя 10 мм). Конструкция каретки с образцами позволяет работать с четырьмя кюветами. Переключение фотоэлементов производится с помощью рукоятки 4 (см. рис. 15.13): положение «Ф» свидетельствует о том, что в схему включен сурьмяно-цезиевый фотоэлемент, положение «К» соответствует кислородно-цезиевому фотоэлементу.

Смена источников излучения производится в диапазоне от 340 до 350 нм переключением зеркального конденсора, ручка управления которого находится в прорези верхней крышки стабилизатора 1. О включении источника можно судить по загоранию сигнальных ламп 14 (Д) - дейтериевой лампы и 15 (Н) - лампы накаливания. На передней панели спектрофотометра имеются две шкалы измерительного прибора 10, оцифрованные в процентах пропускания τ и единицах оптической плотности $A(D)$.

Порядок измерения на приборе СФ-26

1. Перед включением прибора в сеть устанавливают фотоэлемент и источник излучения, соответствующие выбранному спектральному интервалу.

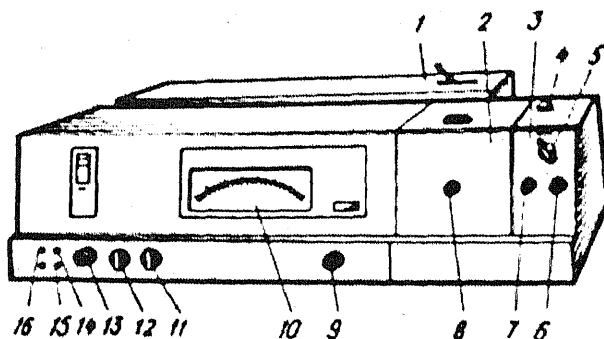


Рис. 15.13. Внешний вид спектрофотометра СФ-26:

1 – осветитель с источником излучения и стабилизатором; 2 – кюветное отделение; 3 – камера с фотоприемником и усилителем; 4 – рукоятка переключения фотоэлементов; 5 – рукоятка установки чувствительности; 6 – рукоятка установки нуля; 7 – рукоятка открытия шторки; 8 – ручка перемещения каретки с кюветами; 9 – рукоятка установки ширины щели; 10 – измерительный прибор; 11 – рукоятка выбора шкалы измерений; 12 – рукоятка включения резисторов компенсации при растяжке 10%-го диапазона на всю шкалу; 13 – рукоятка установки длин волн; 14 – сигнальная лампа (Д); 15 – сигнальная лампа (Н); 16 – сигнальная лампа включения в сеть

2. Ручку 7 ставят в положение «закр», перекрывая этим шторку перед фотоэлементом.

3. Включают тумблер «сеть» (загораются сигнальные лампы «сеть» и лампа «Д» или «Н» в зависимости от выбранного источника). Стабильная работа прибора обеспечивается примерно через 1 ч после включения.

4. Рукоятку «компенсация» 12 устанавливают в положение «0».

5. Рукояткой 13 устанавливают требуемую длину волны, вращая рукоятку в сторону увеличения длин волн. Если при этом шкала повернется на большую величину, возвращают ее назад на 3–5 мм и снова подводят к нужному делению.

6. Ручку «чувствительность» 5 ставят в положение «1». При недостаточной интенсивности потока излучения и значительном поглощении увеличивают чувствительность, ставя рукоятку в положение «2», «3» или «4».

7. В поток излучения вводят кювету с раствором сравнения, перемещая каретку рукояткой 8.

8. Устанавливают рукоятку 11 в положение «1» и рукояткой 12 подводят стрелку измерительного прибора к 0.

9. Открывают шторку фотоэлемента, устанавливая ручку 7 в положение «откр», и переводят стрелку измерительного прибора на «100», вращая рукоятку 9.

10. Вводят в поток света кювету с исследуемым раствором и снимают отсчет по шкале измерительного прибора.

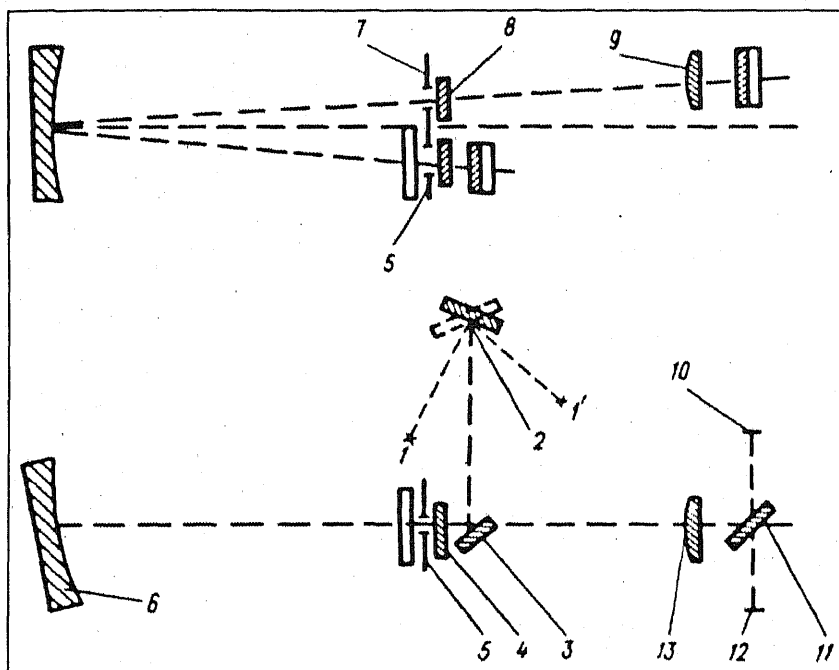


Рис. 15.14. Оптическая схема спектрофотометра СФ-46:

1,1' - источник освещения; 2 - зеркальный конденсор; 3 - поворотное зеркало; 4 - линза; 5 - входная щель монохроматора; 6 - дифракционная решетка; 7 - выходная щель монохроматора; 8,9,13 - линзы; 10,12 - фотоэлементы; 11 - поворотное зеркало

11. Снова вводят в поток света кювету с раствором сравнения; при этом стрелка измерительного прибора должна вернуться на деление «100». Выключают спектрофотометр тумблером «сеть».

Спектрофотометр СФ-46, так же как СФ-26, предназначен для измерения коэффициентов пропускания жидких и твердых прозрачных веществ в области спектра от 190 до 1100 нм, но снабжен микропроцессорной системой (МПС) «Электроника МС-2703», значительно расширяющей возможности спектрофотометра. Так, кроме значений светопропускания и оптической плотности, прибор может показывать непосредственно концентрацию вещества как в одноразовом, так и в циклическом режиме с периодом 5 с. Возможно также определение скорости изменения оптической плотности $\Delta A/\Delta t$.

Оптическая схема и внешний вид спектрофотометра СФ-46 приведены на рис. 15.14 и 15.15.

Порядок измерений на спектрофотометре СФ-46
Подготовка прибора к работе

1. С помощью рукоятки 9 закрывают шторку фотоэлемента и переключателем 11 устанавливают ширину щели 0,15 нм (см. рис. 15.15).

2. Нажимают кнопку «сеть» (загорается индикаторная лампа «сеть») и нажимают клавишу «пуск» на клавиатуре (высвечивается запятая на цифровом табло МПС).

3. Рычаг 4 устанавливают в положение «Н» (лампа накаливания) или в положение «Д» (дейтериевая лампа). Дейтериевая лампа загорается после минутного прогрева. Прогревают прибор в течение 30 мин.

4. Помещают в кюветодержатель одну, две или три кюветы с исследуемым раствором. В четвертую позицию держателя ставят кювету с раствором сравнения. Устанавливают держатель на каретку в кюветное отделение.

5. С помощью ручки 13 находят требуемую длину волны, вращая ручку в сторону увеличения длин волн.

6. Устанавливают рукояткой 6 в рабочее положение фотоэлемент, соответствующий выбранному спектральному диапазону измерения.

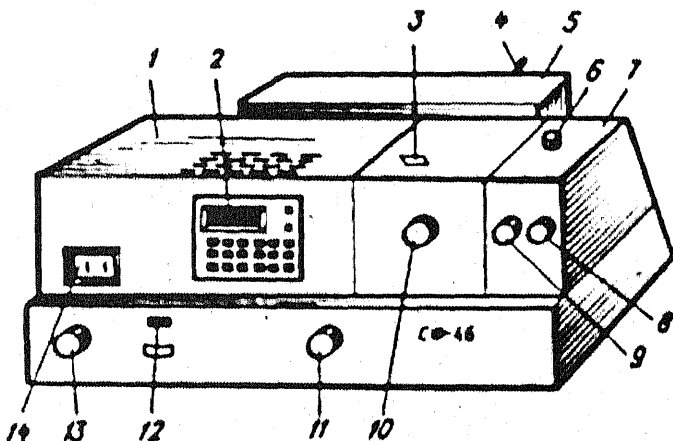


Рис. 15.15. Внешний вид спектрофотометра СФ-46:

1 – блок монохроматора; 2 – микропроцессорная система (МПС); 3 – кюветное отделение; 4 – рычаг для смены источников излучения; 5 – блок осветителя; 6 – рукоятка смены фотоэлементов; 7 – камера с фотоприемниками; 8 – рукоятка компенсации темнового тока; 9 – рукоятка переключения шторки; 10 – рукоятка перемещения каретки с кюветами; 11 – переключатель щели; 12 – индикаторная лампа; 13 – рукоятка установки длин волн; 14 – отсчетное устройство длин волн

Измерение коэффициента светопропускания или оптической плотности

7. Рукоятку 9 ставят в положение «закр».

8. Нажимают клавишу «Ш(0)»; при этом на табло высвечивается значение сигнала в вольтах, пропорциональное значению темного тока фотоэлемента.

9. Устанавливают рукояткой 8 на табло числовое значение от 0,05 до 0,1. Показания с табло снимают, нажимая клавишу «Ш(0)» до появления показания, равного предыдущему или отличающегося от него не более чем на 0,001. Последнее показание заносится в память МПС и остается там до следующего нажатия клавиши «Ш(0)».

10. С помощью рукоятки 10 устанавливают на пути потока излучения кювету с раствором сравнения.

11. Рукоятку 9 ставят в положение «откр».

12. Нажимая клавишу «К(1)», рукояткой «щель» устанавливают на табло показание в диапазоне от 0,5 до 5,0. Наблюдая за миганием запятой на табло (частота мигания – 1 раз в 1 с), отсчитывают 10 с и нажимают клавишу «К(1)» – слева высвечивается символ «1» (при положении, большем 5,0, высвечивается индекс «П»).

13. При измерении коэффициента пропускания нажимают клавишу «τ(2)», при этом на табло должно появиться значение $100,0 \pm 1$, а слева – индекс «2». Если показание имеет другое значение, еще раз нажимают клавишу «К(1)».

14. Нажимают клавишу «Ц/Р»; при этом светится индикатор режима «Ц». Нажимают клавишу «τ(2)». Спектрофотометр переходит в циклический режим измерения, и на табло каждые 5 с высвечивается результат измерения образца.

15. Перемещая каретку рукояткой 10, устанавливают поочередно на пути потока излучения кюветы с исследуемыми растворами и снимают показания с фотометрического табло. Стабильное значение устанавливается не сразу; записывают то значение, которое отличается от предыдущего не более чем на 0,1.

16. Для измерения оптической плотности после операции по п. 12 нажимают клавишу «Д(5)», при этом на табло должно появиться значение $0,000 \pm 0,001$, а слева – индекс «5». Если показание имеет другое значение, еще раз нажимают клавишу «К(1)».

17. Нажимают клавишу «Ц/Р» (светится индикатор «Ц»), затем – клавишу «Д(5)». Выполняют операции, указанные в п. 15, и записывают то показание, которое отличается от предыдущего не более чем на 0,001.

Определение концентрации

Предварительно определяют константы градуировочной характеристики, которые предстоит ввести в память МПС. Для этого

готовят ряд стандартных растворов определяемого вещества с концентрациями, охватывающими область возможных концентраций исследуемого вещества. Измеряют оптическую плотность каждого из растворов и строят градуировочный график в координатах оптическая плотность – концентрация. По градуировочному графику или методом наименьших квадратов определяют коэффициенты c и b . Коэффициент $c = A_0$ – значение оптической плотности при $c = 0$, т.е. на пересечении градуировочного графика с осью оптической плотности.

Коэффициент $b = \operatorname{tg} \alpha = (A_i - c)/c_i$ (где α – угол наклона градуировочной прямой; c_i , A_i – текущие значения концентрации и оптической плотности).

18. Устанавливают рукоятку 9 в положение «закр».

19. Помещают в кюветное отделение кюветы с исследуемым раствором и с раствором сравнения.

20. Вращая рукоятку 13, устанавливают необходимую длину волны. С помощью ручек 4 и 6 устанавливают источник излучения и фотоэлемент, соответствующие данному спектральному диапазону.

21. Нажимая клавишу «Ш(0)», устанавливают рукояткой 8 на фотометрическом табло числовое значение в диапазоне от 0,05 до 0,1. Снова нажимая клавишу «Ш(0)», убеждаются, что последующее показание отличается от предыдущего не более чем на 0,001.

22. Вводят в память МПС константы градуировочного графика. Нажимают клавишу «с» – при этом на табло должен появиться индекс «с» и высвечивается число 0,000. Нажимают клавишу «СБР» и набирают с клавиатуры числовое значение константы c , после чего нажимают клавишу «УТВ». Затем вводят константу b : нажимают клавишу «b» – на табло появляется индекс «b» и высвечивается цифра 1,000. Нажимают клавишу «СБР», вводят с клавиатуры числовое значение b и нажимают клавишу «УТВ».

23. Устанавливают на пути потока излучения кювету с растворителем. Рукоятку 9 переводят в положение «откр».

24. Повторяют все операции по п. 12.

25. Вводят в световой поток кювету с исследуемым раствором. Нажимают клавишу «С(4)» и снимают показания с фотометрического табло.

Работа 15.1*. Разработка оптимальных условий фотометрического определения висмута на основе математического планирования эксперимента

Сущность работы. Ион висмута образует с тиомочевинной $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (ThiO) комплексные соединения различного состава в зависимости от концентрации реагента от бесцветного BiThiO^{3+} до желтого $\text{Bi}(\text{ThiO})_3^{3+}$.

Оптимизируемым параметром данного фотометрического метода является величина оптической плотности раствора; в качестве факторов, влияющих на протекание реакции комплексообразования, рассматриваются концентрация тиомочевины, кислотность раствора и время развития окраски. Выбирают *центр планирования* (нуль отсчета) и задают *верхний и нижний уровни варьирования факторов*. Составляют *матрицу планирования* эксперимента и, следуя принятым условиям эксперимента, готовят растворы и измеряют их оптическую плотность. По *критерию Кохрена* проверяют *однородность дисперсий*, рассчитывают коэффициенты *уравнения регрессии* и с помощью *критерия Стьюдента* устанавливают их *значимость*.

Полученные уравнения регрессии проверяются на *адекватность* с помощью *критерия Фишера*. При положительном результате проверки, т.е. если уравнение регрессии адекватно эксперименту, производят *оптимизацию по методу крутого восхождения*. Результаты оптимизации используют для установления практических условий фотометрирования или для разработки новой матрицы планирования эксперимента с учетом результатов оптимизации.

Реактивы, посуда, аппаратура. Стандартный раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Навеску 0,2321 г кристаллического $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в воде, подкисленной 5 мл концентрированной HNO_3 , и объем раствора доводят до 100 мл в соответствующей мерной колбе. Помещают 10 мл этого раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, подкисляют и доводят до метки водой. Этот раствор содержит 0,1 мг/мл Bi . Азотная кислота HNO_3 – концентрированная. Азотная HNO_3 или хлорная HClO_4 кислота – 5М раствор. Тиомочевина $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ – 1,7М раствор.

Мерные колбы вместимостью 100 и 50 мл. Пипетка вместимостью 5 мл. Мерные цилиндры вместимостью 50 и 25 мл. Фотозлектроколориметр любого типа.

Выполнение работы. Оптимальные условия определения следует искать в области концентраций тиомочевины от 0,5 до 0,9М, концентрации азотной или хлорной кислоты от 0,5 до 1,5М и времени развития окраски от 10 до 30 мин.

В соответствии с этими условиями составляют план проведения экспериментов (табл. 15.4).

Вводят *кодированные переменные X* по уравнениям типа $X = (x - x_0)/\Delta x$ и составляют матрицу планирования эксперимента (табл. 15.5).

Готовят растворы в соответствии с условиями матрицы планирования эксперимента и измеряют оптическую плотность.

Таблица 15.4. План проведения экспериментов

Характеристика	$x_1(\text{ThiO})$, моль/л	$x_2[\text{HNO}_3(\text{HClO}_4)]$, моль/л	x_3 , мин
Основной уровень	0,7	1,0	20
Интервал варьирования	0,2	0,5	10
Верхний уровень	0,9	1,5	30
Нижний уровень	0,5	0,5	10

Таблица 15.5. Матрица планирования эксперимента

Опыт	X_1	X_2	X_3	x_1 (ThiO), моль/л	x_2 [HNO ₃ (HClO ₄)], моль/л	x_3 , мин
1	-1	-1	-1	0,5	0,5	10
2	+1	-1	-1	0,9	0,5	10
3	-1	+1	-1	0,5	1,5	10
4	+1	+1	-1	0,9	1,5	10
5	-1	-1	+1	0,5	0,5	20
6	+1	-1	+1	0,9	0,5	20
7	-1	+1	+1	0,5	1,5	20
8	+1	+1	+1	0,9	1,5	20

Исследуемые растворы готовят по следующей методике.

В восемь мерных колб вместимостью 50 мл пипеткой вводят 5 мл стандартного раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, затем добавляют определенные объемы 5M HNO_3 или HClO_4 и 1,7M раствор тиомочевины в соответствии с матрицей планирования эксперимента (см. табл. 15.5). В момент добавления тиомочевины фиксируют время, с тем чтобы первые четыре колбы могли быть фотометрированы через 10 мин после добавления реактива, а следующие четыре – через 20 мин. Колбы доводят до метки водой, закрывают пробкой и тщательно перемешивают раствор многократным переворачиванием колбы. Измеряют оптическую плотность раствора, выбирая для фотометрирования светофильтр, при котором оптическая плотность раствора максимальна. Измерения повторяют несколько раз и среднее значение оптической плотности записывают в заранее подготовленную таблицу.

После фотометрирования растворы выливают, колбы моют и вновь готовят серию таких же растворов, которые также фотометрируют. Результаты измерений заносят в ту же таблицу и проводят их статистическую обработку. Сначала рассчитывают среднее значение оптической плотности каждого раствора, отклонения от среднего d и дисперсию S^2 по уравнению

$$S^2 = \frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k d_i^2,$$

где k – число параллельных измерений; d_i – отклонение от среднего.

Для определения однородности дисперсий рассчитывают критерий Кохрена G по формуле

$$G = S_{j_{\max}}^2 / \sum_{j=1}^n S_j^2, \quad (15.4)$$

(где n – число опытов в соответствии с матрицей планирования эксперимента) и сравнивают с табличным значением $G_{\text{табл}}$

Таблица 15.6. Критерий Кохрена ($P = 0,95$)

n	$f=1$	$f=2$	$f=3$	$f=4$	$f=5$	$f=6$	$f=7$	$f=8$	$f=9$	$f=10$	$f=16$
2	0,9985	0,9750	0,9392	0,9057	0,8772	0,8534	0,8332	0,8159	0,8010	0,7880	0,7341
3	0,9669	0,8709	0,7977	0,7457	0,7071	0,6771	0,6530	0,6333	0,6167	0,6025	0,5466
4	0,9065	0,7679	0,6841	0,6287	0,5895	0,5593	0,5365	0,5175	0,5017	0,4884	0,4366
5	0,8412	0,6838	0,5981	0,5441	0,5065	0,4783	0,4564	0,4387	0,4241	0,4118	0,3645
6	0,7808	0,6161	0,5321	0,4803	0,4447	0,4184	0,3980	0,3817	0,3682	0,3568	0,3135
7	0,7271	0,5612	0,4800	0,4307	0,3974	0,3726	0,3535	0,3384	0,3259	0,3154	0,2756
8	0,6798	0,5157	0,4377	0,3910	0,3595	0,3362	0,3185	0,3043	0,2926	0,2829	0,2462
9	0,6385	0,4775	0,4027	0,3584	0,3286	0,3067	0,2901	0,2768	0,2659	0,2568	0,2226
10	0,6020	0,4450	0,3733	0,3311	0,3029	0,2823	0,2666	0,2541	0,2439	0,2353	0,2032
12	0,5410	0,3924	0,3264	0,2880	0,2624	0,2439	0,2299	0,2187	0,2098	0,2020	0,1737
15	0,4709	0,3346	0,2758	0,2419	0,2195	0,2034	0,1911	0,1815	0,1736	0,1617	0,1429
20	0,3894	0,2705	0,2205	0,1921	0,1735	0,1602	0,1501	0,1422	0,1357	0,1303	0,1108

(табл. 15.6). Если $G < G_{\text{табл}}$, дисперсии однородны. Последующие работы имеют смысл только для однородных дисперсий. Если дисперсии неоднородны, эксперименты повторяют заново. Для однородных дисперсий рассчитывают дисперсию воспроизводимости S_y^2 по уравнению

$$S_y^2 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^n S_j^2. \quad (15.5)$$

Коэффициенты уравнения регрессии

$$A = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 \quad (15.6)$$

рассчитывают по формулам

$$b_0 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^n A_j, \quad b_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^n X_{ji} A_j,$$

где A – оптическая плотность.

Погрешность коэффициентов подсчитывают по соотношению

$$S_b = \sqrt{S_y^2 / nk}.$$

Значимость коэффициентов регрессии устанавливают по данным об этих погрешностях и критерию Стьюдента $t_{p,f}$ (см. табл. 7.1). Если выполняется условие

$$b \geq S_b t_{p,f} \quad \text{или} \quad t_{p,f} \leq \frac{b}{S_b},$$

коэффициент регрессии значим, т.е. отличается от нуля. При

невыполнении этого условия коэффициент b признается незначимым и в уравнение регрессии не включается.

Полученное уравнение регрессии проверяют на адекватность с помощью критерия Фишера. Для этого сначала по уравнению регрессии (15.6) рассчитывают величину оптической плотности $A_{\text{расч}}$ и по формуле (15.7) определяют дисперсию адекватности $S_{\text{аг}}^2$:

$$S_{\text{аг}}^2 = \frac{k}{n-B} \sum_{j=1}^n (A_j - A_{j \text{ расч}})^2, \quad (15.7)$$

где B – число коэффициентов в уравнении регрессии, включая свободный член; A_j и $A_{j \text{ расч}}$ – экспериментальное и рассчитанное по уравнению регрессии значения оптической плотности в j -м опыте.

Затем вычисляют значение критерия Фишера по формуле

$$F = S_{\text{аг}}^2 / S_y^2, \quad (15.8)$$

где S_y^2 – дисперсия воспроизводимости, рассчитываемая по соотношению (15.5).

При этом в числитель формулы (15.8) ставят большую из дисперсий.

Вычисленное значение критерия Фишера сравнивают с табличным $F_{\text{табл}}$ (табл. 15.7). Если выполняется условие $F \leq F_{\text{табл}}$, уравнение регрессии следует считать адекватным исследуемому процессу.

Для расчета шагов крутого восхождения фактор x_1 выбирают как *базовый* и вычисляют произведение $b_1 \Delta x_1$, где b_1 – коэффициент уравнения регрессии, Δx_1 – *интервал варьирования*. Выбирают *шаг движения по градиенту* Δx_1^* (обычно $\Delta x_1^* \leq$

Таблица 15.7. F-критерий при вероятности появления $P = 0,95$

f_2	$f_1 = 1$	$f_1 = 2$	$f_1 = 3$	$f_1 = 4$	$f_1 = 5$	$f_1 = 6$	$f_1 = 8$	$f_1 = 10$	$f_1 = 12$	$f_1 = 20$
1	161	200	216	225	230	234	239	242	244	248
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,39	19,41	19,44
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,78	8,74	8,66
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,96	5,91	5,80
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,74	4,68	4,56
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06	4,00	3,87
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,63	3,57	3,44
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,34	3,28	3,15
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,13	3,07	2,93
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,97	2,91	2,77

$\leq \Delta x_1$) и по уравнению

$$\gamma = \Delta x_1^* / b_1 \Delta x_1.$$

Определяют пересчетный коэффициент γ , используемый далее для расчета шага для других факторов, по формуле

$$\Delta x_i^* = \gamma b_i \Delta x_i.$$

Значения шагов округляют и прибавляют или отнимают от основного уровня в зависимости от знака коэффициента регрессии.

Для каждого набора шагов по уравнению регрессии рассчитывают значение оптической плотности и определяют оптимальные условия фотометрического определения. При выбранных условиях строят градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от концентрации висмута. Для построения графика используют 3–5 стандартных растворов нитрата висмута, приготовленных по ранее описанной методике.

Работа 15.2. Фотометрическое определение железа в присутствии никеля

Сущность работы. Растворы солей никеля и тиоцианатного комплекса железа имеют различную окраску, что позволяет выделить область, где светопоглощение тиоцианата железа достаточно велико, а светопоглощение соли никеля в присутствии тиоцианат-иона незначительно. Выбрав светофильтр и фотометрируя анализируемый раствор дважды – без добавления тиоцианата и после его добавления, получают соответственно два значения оптической плотности. Первое (A_0) соответствует светопоглощению соли никеля, второе (A) – суммарному светопоглощению соли никеля и тиоцианата железа. Разность $\Delta A = A - A_0$ пропорциональна концентрации железа в растворе.

Реактивы, посуда, аппаратура. Железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – стандартный раствор с содержанием железа 0,25 мг/мл (раствор I). Сульфат никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – раствор с содержанием никеля 40 мг/мл. Тиоцианат калия (аммония) KSCN (NH_4SCN) – 10%-й раствор. Хлороводородная кислота HCl – 2М раствор.

Колбы мерные вместимостью 100 и 50 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Фотоэлектроколориметр любого типа.

Выполнение работы. 1. Выбор светофильтра и построение градуировочного графика. Для выбора оптимального светофильтра снимают кривые светопоглощения растворов соли никеля и тиоцианатного комплекса железа. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 20 мл стандартного раствора железоаммонийных квасцов и доводят водой до метки (раствор II). Аликвоту 10 мл раствора II помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, подкисляют 5 мл

HCl, прибавляют 5 мл раствора тиоцианата калия (аммония) и доводят до метки водой. Приготовленный раствор фотометрируют при различных светофильтрах ($l = 1$ см). Затем так же фотометрируют неразбавленный раствор соли никеля.

Полученные для железа и никеля данные наносят на один график в координатах оптическая плотность – длина волны. Значения λ_{\max} для каждого светофильтра приведены в описаниях соответствующих приборов. На основании кривых светопоглощения производят выбор светофильтра. Подходящим является тот участок спектра, где поглощение тиоцианатного комплекса железа является максимальным, а поглощение соли никеля незначительно.

Для построения градуировочного графика готовят несколько разбавленных растворов железомонийных квасцов. Для этого берут последовательно точно отмеренные объемы (от 5 до 10 мл) раствора II в мерную колбу вместимостью 50 мл, каждый раз прибавляя туда 5 мл HCl и 5 мл раствора тиоцианата калия (аммония). Доводят растворы до метки водой и измеряют оптическую плотность каждого при выбранном светофильтре. График, построенный в координатах оптическая плотность – концентрация железа, является градуировочным.

2. Определение железа в исследуемом растворе. Анализируемый раствор, представляющий собой смесь солей железа и никеля, в колбе вместимостью 100 мл доводят до метки водой. Затем его дважды фотометрируют. Сначала берут пипеткой 20 мл в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл HCl и доводят до метки водой. Измеряют оптическую плотность полученного раствора при выбранном светофильтре (A_0). В другую такую же колбу берут 20 мл исследуемого раствора, добавляют 5 мл HCl, 5 мл тиоцианата калия (аммония) и доводят водой до метки. Измеряют оптическую плотность этого раствора при той же длине волны (A). Находят $\Delta A = A - A_0$ и с помощью градуировочного графика определяют концентрацию железа. Рассчитывают массу железа в исследуемом растворе в миллиграммах, учитывая все произведенные разбавления.

Работа 15.3*. Определение железа в технической серной кислоте

Сущность работы. Железо (III) образует с сульфосалициловой кислотой ряд комплексов, состав и окраска которых зависят от кислотности раствора. При $pH \approx 3$ образуется соединение фиолетового цвета состава 1:1. Светопоглощение этого комплекса максимально при 510 нм ($\epsilon = 1600$).

При $pH = 4-9$ образуется соединение состава 1:2, имеющее красный цвет, а при $pH = 9-11,5$ – желтое комплексное соеди-

нение состава 1:3 ($\lambda_{\max} = 416$ нм, $\varepsilon = 4000$). При $\text{pH} \approx 12$ комплекс разлагается с выделением гидроксида железа.

Железо(II) не образует окрашенных соединений с сульфосалициловой кислотой. Однако в аммиачной среде Fe^{II} легко окисляется до Fe^{III} , поэтому в этих условиях можно определять суммарное содержание железа.

Содержание железа в технической серной кислоте регламентируется ГОСТом, в соответствии с которым оно не должно превышать 0,02%. Определение содержания железа выполняется фотометрическим методом по реакции образования желтого комплекса с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде.

Реактивы, посуда, аппаратура. Кислота сульфосалициловая $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$ – 25%-й раствор. Квасцы железоаммонийные $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (кр). Аммиак NH_3 – водный 10%-й раствор. Кислота серная H_2SO_4 (х.ч.) – 0,05М раствор.

Пипетка градуированная вместимостью 10 мл и простая вместимостью 2 мл. Колбы мерные вместимостью 100 и 50 мл. Цилиндры мерные вместимостью 10 и 25 мл. Фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56 или КФК.

Выполнение работы. 1. Приготовление стандартного раствора железоаммонийных квасцов. Навеску квасцов массой около 0,43 г взвешивают на аналитических весах, переносят с помощью воронки в мерную колбу вместимостью 50 мл и растворяют в 10 мл H_2SO_4 при нагревании. После растворения и охлаждения доводят раствор до метки водой (раствор А). Рассчитывают точное содержание железа в полученном растворе, мг/мл. Раствор Б готовят разбавлением водой раствора А в 10 раз в другой мерной колбе вместимостью 50 мл. Раствор Б используется для снятия кривой светопоглощения и для построения градуировочного графика.

2. Снятие спектра поглощения сульфосалицилата железа, выбор светофильтра и расчет молярного коэффициента светопоглощения. В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 5 мл рабочего раствора железоаммонийных квасцов (раствор Б), 2 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 25 мл аммиака и доводят раствор до метки дистиллированной водой. Хорошо перемешивают и наливают раствор в кювету фотоэлектроколориметра ($l = 1$ см); в качестве раствора сравнения берут воду. Измеряют оптическую плотность полученного раствора на светофильтрах, пропускающих свет в области 400–600 нм. Строят кривую светопоглощения в координатах оптическая плотность – длина волны и выбирают для дальнейшей работы светофильтр, соответствующий максимуму поглощения света окрашенным соединением (λ_{\max}).

По данным измерений рассчитывают молярный коэффициент светопоглощения сульфосалицилатного комплекса железа при λ_{\max} :

$$\varepsilon = A_{\max} / c_{\text{компл}}$$

где A_{\max} – оптическая плотность окрашенного раствора при длине волны λ_{\max} ; l – толщина светопоглощающего слоя (здесь $l = 1$ см); $c_{\text{компл}}$ – концентрация комплексного соединения железа (она равна концентрации железа в окрашенном растворе), моль/л.

3. Расчет навески технической серной кислоты для анализа. Сначала рассчитывают оптимальную концентрацию окрашенного вещества, оптическую плотность которого предстоит измерить:

$$c_{\text{опт}} = \frac{A_{\text{опт}}}{\varepsilon l} = \frac{0,44}{\varepsilon l}$$

Затем рассчитывают навеску серной кислоты, необходимую для анализа, принимая во внимание, что содержание железа в анализируемой кислоте не превышает 0,02%; следует также учесть объем колбы, в которой будет находиться окрашенный раствор. Расчет ведут под руководством преподавателя.

4. Фотометрирование исследуемого раствора. Рассчитанную навеску H_2SO_4 взвешивают в сухом закрытом бюксе на аналитических весах, после чего количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, куда предварительно наливают около 20 мл воды. Добавляют 2 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 25 мл аммиака и после охлаждения доводят раствор в колбе водой до метки. Перемешивают и измеряют оптическую плотность при выбранном светофильтре ($l = 1$ см). Ее значение должно находиться в пределах 0,10–0,70, в противном случае корректируют массу серной кислоты, взятую для анализа, и повторяют измерение*.

5. Выполнение «холостой» пробы. В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 2 мл сульфосалициловой кислоты, 25 мл аммиака и доводят водой до метки. Измеряют оптическую плотность относительно воды (A_0).

6. Построение градуировочного графика. Для построения градуировочного графика измеряют оптическую плотность 3–5 стандартных растворов железоаммонийных квасцов, содержащих различные количества железа. Для этого в мерные колбы вместимостью 100 мл пипеткой помещают различные точно отмеренные объемы стандартного раствора железа

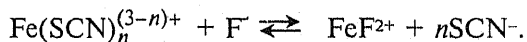
* При увеличении навески за счет повышения кислотности может получиться комплекс другого состава, имеющий фиолетовую или розовую окраску. В этом случае в колбу, где проходит колориметрическая реакция, следует добавить больше аммиака – столько, сколько нужно для появления чисто желтой окраски.

(раствор *Б*) и в каждую колбу добавляют по 2 мл сульфосалициловой кислоты и по 25 мл аммиака, после чего содержимое колб доводят до метки водой. Объемы стандартного раствора железа, требуемые для построения градуировочного графика, следует выбирать, исходя из значения оптической плотности A_x и учитывая значение A_{\max} , полученное для 5 мл рабочего раствора на данном светофилт্রে (см. п. 2). Объемы должны быть выбраны так, чтобы оптическая плотность стандартных растворов была как больше A_x , так и меньше этой величины. Измеряют оптическую плотность стандартных растворов ($A_{\text{ст}}$) в тех же условиях, что и для исследуемого раствора (п. 4), и строят градуировочный график в координатах ΔA – концентрация железа (мг/мл), где $\Delta A = A_{\text{ст}} - A_0$.

7. Расчет содержания железа в серной кислоте. По результатам измерений рассчитывают $\Delta A = A_x - A_0$, после чего по градуировочному графику находят c_x – концентрацию железа в исследуемом растворе, мг/мл. Рассчитывают массовую долю (%) железа в серной кислоте.

Работа 15.4. Определение фторида аммония в электролите фторидного цинкования

Сущность работы. Железотиоцианатный комплекс поглощает свет в сине-зеленой области спектра. В присутствии фторид-иона образуется более устойчивый фторид железа, не имеющий окраски, и раствор тиоцианата железа частично или полностью обесцвечивается:



Следовательно, оптическая плотность раствора, содержащего тиоцианат и соль Fe^{III} , обратно пропорциональна концентрации фторид-иона в растворе, причем эта зависимость не всегда имеет линейный характер. Для получения воспроизводимых результатов следует соблюдать строгое постоянство условий фотометрирования: один и тот же избыток тиоцианата, постоянный солевой фон и постоянное значение pH (оптимальное значение pH \approx 2). Оптическую плотность тиоцианата железа надо измерять сразу же после приготовления растворов, так как интенсивность окраски железотиоцианатного комплекса уменьшается во времени в результате восстановления железа(III) тиоцианат-ионом. Содержание фторид-иона в электролите определяют методом градуировочного графика, который строят по стандартным растворам фторида аммония.

Реактивы, посуда, аппаратура. Стандартный раствор NH_4F (или NaF) с содержанием фторид-иона 0,1 мг/мл. Тиоцианат калия (аммония) KSCN (NH_4SCN) – 5%-й раствор. Железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – раствор с содержанием железа около 0,1 мг/мл. Раствор электролита для анализа: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 75 г/л, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 35 г/л, NH_4F – 15–35 г/л, H_3BO_3 – 20 г/л.

Раствор фильтруют и анализируют на содержание фторид-иона описанным ниже методом.

Колбы мерные вместимостью 50 мл. Бюретки вместимостью 25 мл. Пипетка вместимостью 1 мл градуированная. Фотоэлектроколориметр любого типа.

Выполнение работы. 1. Построение градуировочного графика. В мерные колбы вместимостью 50 мл вносят по 5 мл раствора квасцов, по 5 мл раствора тиоцианата калия (аммония) и разные точно отмеренные объемы (от 5 до 25 мл) стандартного раствора фторида аммония. Доводят водой до метки, перемешивают и фотометрируют при 450–490 нм в кювете с толщиной слоя 1 см. Строят кривую в координатах оптическая плотность – содержание фторид-иона в пробе, мг.

2. Анализ исследуемого раствора. Рассчитывают объем электролита, который следует взять для анализа, учитывая содержание фторид-иона в электролите, соответствующее рецептуре. Оптическая плотность анализируемого раствора должна соответствовать среднему участку градуировочного графика, и ее значение должно находиться в пределах 0,2–0,5. По градуировочному графику определяют интервал концентраций фторид-иона, соответствующий указанным пределам оптической плотности. Затем рассчитывают объем электролита, который нужно взять, чтобы содержание в нем фторид-иона соответствовало выбранному интервалу. Если рассчитанный объем окажется меньше, чем 0,1 мл, целесообразно разбавить раствор электролита перед анализом в 5–10 раз и взять соответственно большую аликвоту.

Рассчитанный таким образом объем электролита градуированной пипеткой помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют те же реактивы в тех же количествах, что и при построении градуировочного графика, доводят водой до метки, перемешивают и фотометрируют. По градуировочному графику находят содержание фторид-иона во взятой пробе и рассчитывают концентрацию (г/л) NH_4F в электролите.

Работа 15.5. Определение бора в природных водах

Сущность работы. Метод основан на измерении интенсивности окраски комплекса бора с карминовой кислотой, который поглощает свет при 585 нм (максимум поглощения раствора карминовой кислоты приходится на 520 нм). Реакция протекает в среде концентрированной серной кислоты. Содержание бора находят путем сравнения оптической плотности исследуемого и стандартного раствора, имеющего концентрацию бора, близкую к определяемой.

Реактивы, посуда, аппаратура. Кармин $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13}$ (х.ч.) – 0,025%-й раствор: 250 мг кармина тщательно растирают стеклянной палочкой в ступке с концен-

трированной серной кислотой до полного растворения реактива и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 л; доводят до метки концентрированной серной кислотой. Серная кислота H_2SO_4 (х.ч.) – концентрированная. Борная кислота H_3BO_3 (х.ч.) – перекристаллизованная и высушенная (кр.). Стандартный раствор бора: навеску борной кислоты массой 0,2857 г помещают в мерную колбу вместимостью 500 мл, растворяют в воде и доводят до метки (раствор А). Разбавленный стандартный раствор (раствор Б) готовят разбавлением раствора А в 10 раз водой. Он содержит 10 мкг/мл бора.

Колба мерная вместимостью 500 мл. Пипетки вместимостью 1 и 10 мл. Пробирки вместимостью 20 мл. Фотоэлектроколориметр любого типа.

Выполнение работы. 1. Фотометрирование исследуемого раствора. Аликвоту 1 мл исследуемой воды, содержащей бор в пределах 1–10 мг/л, помещают пипеткой в пробирку, добавляют 2–3 капли H_2SO_4 (конц.) и 10 мл раствора кармина. Тщательно перемешивают, охлаждают и через 45 мин измеряют оптическую плотность раствора при 585 нм в кювете с толщиной слоя 1 см (A_x). В качестве нулевого раствора используют дистиллированную воду, в которую добавляют все указанные выше реактивы.

2. Фотометрирование стандартного раствора сравнения. В пробирку помещают определенный объем (в пределах 0,2–1,0 мл) стандартного разбавленного раствора бора (раствор Б), добавляют все реактивы, указанные выше, и фотометрируют раствор в тех же условиях. Записывают значение $A_{ст}$. Если оптическая плотность стандартного раствора отличается от оптической плотности исследуемого раствора больше чем на 20%, повторяют опыт со стандартным раствором, изменив в ту или другую сторону его аликовоту. По данным измерений рассчитывают массу бора в пробе в миллиграммах.

Работа 15.6. Определение фосфора в нитроаммофоске методом дифференциальной фотометрии

Сущность работы. Метод основан на измерении светопоглощения растворов ванадиймолибденофосфорного комплекса в области 400–420 нм.

В работе используют метод дифференциальной фотометрии. Установка прибора на 100% по шкале пропусканий (0 оптической плотности) выполняется при прохождении света через раствор сравнения, который содержит анализируемое вещество с известной концентрацией c_0 . Затем измеряют оптическую плотность исследуемых растворов ($A_{отн}$). Расчетная формула при выполнении анализа по этому методу имеет вид

$$c_x = c_0 + kA_{отн}, \text{ где } k = 1/\varepsilon l.$$

Градуировочный график представляет собой прямую, отсекающую отрезок на оси абсцисс, соответствующий c_0 .

Реактивы, посуда, аппаратура. Молибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 10%-й раствор (раствор *A*). Метаванадат аммония NH_4VO_3 – 0,4%-й раствор в хлорной кислоте (раствор *B*). Раствор *C* готовится непосредственно перед использованием смешиванием равных объемов растворов *A* и *B*. Стандартный раствор фосфата натрия с концентрацией P_2O_5 0,1 мг/мл (готовится по точной навеске Na_2HPO_4). Хлороводородная кислота HCl – разбавленный раствор (1:1).

Колбы мерные вместимостью 50 мл и 250 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56 или КФК.

Выполнение работы. 1. Построение градуировочного графика. В мерные колбы вместимостью 50 мл наливают из бюретки точно отмеренные (от 5 до 30 мл) объемы стандартного раствора фосфата натрия, добавляют из бюретки по 6 мл реактива (раствора *C*) и доводят водой до метки. Оптическую плотность каждого раствора измеряют не ранее чем через 5 мин при 400–420 нм в кюветах с толщиной слоя 1 см относительно первого раствора, содержащего наименьший объем стандартного раствора (c_0). (Оптическую плотность этого раствора не измеряют: он служит раствором сравнения.) По результатам измерений строят градуировочный график в координатах оптическая плотность – масса P_2O_5 , мг.

2. Анализ исследуемого образца. Исходя из примерного процентного содержания P_2O_5 в образце, указанного преподавателем, рассчитывают навеску нитроаммофоски, необходимую для анализа. При этом оптическая плотность исследуемого раствора должна находиться в пределах градуировочного графика.

Рассчитанную навеску взвешивают на аналитических весах и растворяют в 5 мл хлороводородной кислоты (1:1) при нагревании. Охлажденный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят до метки водой. Аликвоту 20 мл этого раствора пипеткой помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют из бюретки 6 мл раствора *C*, доводят водой до метки и через 5 мин измеряют оптическую плотность относительно раствора сравнения (c_0). По градуировочному графику находят массу P_2O_5 во взятой аликвоте и рассчитывают массовую долю (%) P_2O_5 в нитроаммофоске, учитывая все произведенные разбавления.

Работа 15.7. Ионообменное разделение железа и меди и их фотометрическое определение

Сушность работы. С помощью катионита разделяют медь и железо, предварительно переведя их в комплексные ионы с противоположными знаками заряда: медь – в аммиакат $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, железо – в трисульфосалицилат $\text{Fe}(\text{SSal})_3^{6-}$. При пропускании

смеси через катионит в NH_4^+ -форме положительно заряженные комплексные ионы меди поглощаются, а ионы трисульфосалицилата железа проходят в фильтрат, где их определяют фотометрическим методом. Ионы меди затем элюируют хлороводородной кислотой и определяют в фильтрате по реакции с аммиаком.

Реактивы, посуда, аппаратура. Стандартный раствор соли меди с содержанием меди 2 мг/мл. Стандартный раствор соли железа с содержанием железа 0,1 мг/мл. Аммиак NH_3 - 5- и 25%-е растворы. Хлороводородная кислота HCl - 2М раствор. Сульфосалициловая кислота $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$ - 10%-й раствор.

Мерные колбы вместимостью 250 и 50 мл. Мерные цилиндры вместимостью 100, 25 и 10 мл. Пипетки вместимостью 25 мл. Стаканы химические вместимостью 200 и 100 мл. Фотозлектроколориметр типа ФЭК-56 или КФК-2. Хроматографическая колонка ($d = 15$ мм, $l = 300$ мм) с 10 г катионита КУ-2 в Н-форме.

Выполнение работы. 1. Подготовка катионита к работе. Для перевода катионита в Н-форму через колонку пропускают 200 мл 2М раствора HCl со скоростью 2–3 капли в 1 с. Затем отмывают катионит от кислоты дистиллированной водой (скорость 10 кап/с). Степень отмывки контролируют периодически, отбирая на предметное стекло 1 каплю вытекающего из колонки раствора и проводя пробу с помощью метилового оранжевого. **Надо следить, чтобы над слоем катионита все время находилась жидкость.**

Для перевода катионита из Н-формы в NH_4 -форму через катионит пропускают 100 мл 5%-го раствора аммиака. Фильтрат отбрасывают, а над катионитом оставляют небольшой слой раствора аммиака.

2. Разделение смеси катионов. Анализируемый раствор помещают в стакан вместимостью 100 мл, приливают туда 30 мл раствора сульфосалициловой кислоты, перемешивают и добавляют 20 мл 25%-го раствора аммиака. Полученную смесь пропускают через подготовленный катионит со скоростью 2 капли в 1 с. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл. После прохождения через колонку всей смеси для полного вымывания железа пропускают через катионит порциями по 10–15 мл 200 мл промывной жидкости (20 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 20 мл NH_3 (конц.) и 160 мл воды). Промывным раствором дважды ополаскивают стакан, в котором находилась анализируемая смесь, и пропускают промывные воды через колонку. Вытекающий из колонки раствор собирают в ту же мерную колбу, пока объем не будет доведен до метки. После этого тщательно перемешивают раствор и сохраняют его для определения железа (фильтрат 1), катионит промывают 100 мл воды, фильтрат отбрасывают. Затем извлекают медь, пропуская через катионит 250 мл хлороводородной кислоты

порциями по 10–15 мл. Фильтрат 2 собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводя объем раствора в колбе водой до метки. Катионит отмывают от кислоты 200 мл воды; он остается в Н-форме и может быть использован для дальнейшей работы.

3. Определение железа в фильтрате 1. Из мерной колбы, содержащей фильтрат 1, отбирают пипеткой 25 мл раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Доводят раствор до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность относительно воды при 400–420 нм (величину кюветы подбирают так, чтобы оптическая плотность была равна 0,4–0,5).

Далее строят градуировочный график для определения железа. Для этого берут 3–4 аликвоты стандартного раствора железа, помещают в мерные колбы вместимостью 50 мл, куда добавляют 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 4 мл 25%-го раствора аммиака и воду до метки. Перемешивают растворы и измеряют оптическую плотность стандартных растворов железа. Аликвоты выбирают таким образом, чтобы оптическая плотность стандартных растворов была как меньше, так и больше оптической плотности исследуемого раствора. По полученным данным строят градуировочный график в координатах оптическая плотность – содержание железа, мг и, пользуясь им, рассчитывают массу железа в анализируемой смеси в граммах.

4. Определение меди в фильтрате 2. Из мерной колбы, содержащей фильтрат 2, отбирают пипеткой 25 мл и переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Добавляют 15 мл 25%-го раствора аммиака, доводят раствор до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность при 610–620 нм, подбирая кювету так же, как это было указано для определения железа (п. 3).

Для построения градуировочного графика отбирают 3–4 аликвоты стандартного раствора меди в мерные колбы вместимостью 50 мл, добавляют туда по 15 мл 25%-го раствора аммиака, доводят водой до метки и измеряют оптическую плотность стандартных растворов. Аликвоты выбирают так же, как это описано для железа (п. 3). Строят градуировочный график в координатах оптическая плотность – содержание меди, мг и рассчитывают массу меди в анализируемой смеси в граммах.

Работа 15.8. Экстракционно-фотометрическое определение молибдена в растворах

Сущность работы. Определение молибдена основано на восстановлении Mo^{VI} до Mo^{V} , образовании тиоцианатного комплекса $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ и экстракции последнего изоамиловым спиртом.

Молярный коэффициент поглощения тиоцианатного комплекса молибдена(V) $\epsilon = 15000$ при 475 нм.

Для восстановления Mo^{VI} до Mo^{V} используется обычно аскорбиновая кислота или хлорид олова(II); при этом одновременно обесцвечивается тиоцианат железа(III), если последнее присутствует в растворе. Кроме того, в присутствии ионов Fe^{2+} интенсивность окраски раствора увеличивается.

Экстрагирование молибдентииоцианатного комплекса можно проводить простыми и сложными эфирами, спиртами, бутилфосфатом и другими растворителями. Экстракция значительно понижает предел обнаружения молибдена, а также устраняет мешающее влияние других окрашенных ионов, которые могут присутствовать в растворе, – хрома, никеля, меди и т.д.

Реактивы, посуда, аппаратура. Молибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (х.ч.) – стандартный раствор с содержанием молибдена 1 мг/мл (раствор А): навеску перекристаллизованной соли массой 1,8400 г растворяют в 1 л горячей воды. Разбавленный стандартный раствор (раствор Б) готовят разбавлением раствора А в 10 раз водой. Тиоцианат калия KSCN – 10%-й раствор. Хлорид олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 10%-й раствор: 10 г соли растворяют в 10 мл HCl (конц.) и доводят водой до 100 мл. Соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 1%-й раствор в 0,2М HCl. Изоамиловый спирт $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHOHCH}_3$. Хлороводородная кислота HCl – концентрированная.

Воронки делительные вместимостью 100–200 мл. Пипетки градуированные вместимостью 5 и 1 мл. Пипетки вместимостью 10 мл. Бюретки вместимостью 25 мл. Фотоэлектроколориметр любого типа.

Выполнение работы. 1. Анализ исследуемого раствора. Предварительно рассчитанную аликвоту кислого раствора, содержащую 1–50 мкг молибдена, помещают в делительную воронку, добавляют 2 мл HCl (конц.), 1 мл раствора соли Мора, 3 мл раствора тиоцианата калия и 3 мл раствора хлорида олова(II). Разбавляют водой примерно до 25 мл и пипеткой приливают 10 мл изоамилового спирта. Встряхивают воронку в течение 1 мин, сливают слой органического растворителя в сухую цветку фотоэлектроколориметра ($l = 1$ см) и через 10 мин измеряют оптическую плотность окрашенного в красный цвет раствора при 470–490 нм. Если величина оптической плотности находится за пределами значений 0,1–0,8, повторяют измерение с другой аликвотой исследуемого раствора.

2. Построение градуировочного графика. Берут 3–5 аликвот разбавленного стандартного раствора Б молибдена в диапазоне 0,10–1,0 мл, помещают в делительные воронки и выполняют все операции, описанные в п. 1. Измеряют оптическую плотность и строят градуировочный график в координатах оптическая плотность – содержание молибдена, мкг. Значения оптической плотности стандартных растворов должны быть как меньше, так и больше оптической плотности исследуемого раствора. Пользуясь графиком, рассчитывают концентрацию молибдена в исследуемом растворе, мг/л.

**Работа 15.9. Фотометрическое определение
дихромат- и перманганат-ионов
при их совместном присутствии**

Сущность работы. Растворы, содержащие перманганат- и дихромат-ионы, имеют значительно различающиеся спектры поглощения. В спектрах поглощения этих ионов можно выделить участок (λ_1), где поглощением одного из компонентов ($K_2Cr_2O_7$) можно пренебречь. Тогда можно записать

$$A_{\lambda_1}(X) = A_{\lambda_1}(Mn) = \varepsilon_{\lambda_1}(Mn)c(Mn)l,$$

$$A_{\lambda_2}(X) = A_{\lambda_2}(Cr) + A_{\lambda_2}(Mn) = \varepsilon_{\lambda_2}(Cr)c(Cr) + \varepsilon_{\lambda_2}(Mn)c(Mn)l, \quad (15.9)$$

где $A_{\lambda_1}(X)$ и $A_{\lambda_2}(X)$ – оптическая плотность анализируемой смеси при длине волны соответственно λ_1 и λ_2 ; $A_{\lambda_1}(Mn)$ и $A_{\lambda_2}(Mn)$ – оптическая плотность раствора $KMnO_4$ при длине волны λ_1 и λ_2 ; $A_{\lambda_2}(Cr)$ – оптическая плотность раствора $K_2Cr_2O_7$ при длине волны λ_2 ; $c(Cr)$ и $c(Mn)$ – молярные концентрации хрома и марганца; ε_{λ_1} и ε_{λ_2} – молярные коэффициенты поглощения веществ при длинах волн λ_1 и λ_2 .

Концентрацию хрома и марганца можно найти графическим способом. При этом поступают следующим образом (рис. 15.16).

1. Снимают кривые светопоглощения для $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$.
2. Выбирают два светофильтра с длиной волны λ_1 и λ_2 . При этом один из светофильтров соответствует максимальному поглощению $KMnO_4$ (λ_1), а второй – максимальному поглощению $K_2Cr_2O_7$ (λ_2).
3. Строят градуировочные графики для $KMnO_4$ (1 и 2) и для $K_2Cr_2O_7$ (3) при выбранных светофильтрах. Для $K_2Cr_2O_7$ строят лишь один график, так как при другой длине волны λ_2 его светопоглощение пренебрежимо мало.
4. Измеряют $A(X)$ исследуемого раствора при λ_1 и λ_2 , $A_{\lambda_1}(X)$ и $A_{\lambda_2}(X)$.
5. Зная $A_{\lambda_1}(X)$, по графику 1 (для $KMnO_4$ при λ_1) находят $c(Mn)$.
6. С помощью найденного значения $c(Mn)$ по

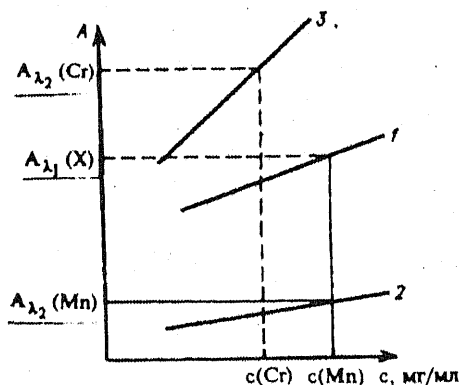


Рис. 15.16. Градуировочные графики для определения хрома и марганца фотометрическим методом

графику 2 (для KMnO_4 при длине волны λ_2) находят значение оптической плотности, обусловленное присутствием $\text{KMnO}_4 - A_{\lambda_2}(\text{Mn})$.

По уравнению (15.9) находят

$$A_{\lambda_2}(\text{Cr}) = A_{\lambda_2}(\text{X}) - A_{\lambda_2}(\text{Mn}).$$

8. С помощью градуировочного графика 3 находят $c(\text{Cr})$.

Если в спектрах поглощения невозможно выделить участок, где поглощал бы только один из компонентов смеси, определение концентраций выполняют не графическим, а расчетным путем.

Выбирают два светофильтра - λ_1 и λ_2 , как описано выше. При этих длинах волн измеряют оптическую плотность смеси A_1 и A_2 . Составляют систему уравнений

$$A_1 = A_{\lambda_1}(\text{Mn}) + A_{\lambda_1}(\text{Cr}) = \varepsilon_{\lambda_1}(\text{Mn})c(\text{Mn})l + \varepsilon_{\lambda_1}(\text{Cr})c(\text{Cr})l,$$

$$A_2 = A_{\lambda_2}(\text{Mn}) + A_{\lambda_2}(\text{Cr}) = \varepsilon_{\lambda_2}(\text{Mn})c(\text{Mn})l + \varepsilon_{\lambda_2}(\text{Cr})c(\text{Cr})l$$

и решают ее относительно $c(\text{Cr})$ и $c(\text{Mn})$. Молярные коэффициенты светопоглощения дихромат- и перманганат-ионов при λ_1 и $\lambda_2 - \varepsilon_{\lambda_1}(\text{Mn}), \varepsilon_{\lambda_2}(\text{Mn}), \varepsilon_{\lambda_1}(\text{Cr})$ и $\varepsilon_{\lambda_2}(\text{Cr})$ - вычисляют из данных, полученных при снятии спектров поглощения растворов известной концентрации:

$$\varepsilon_{\lambda_1} = A_{\lambda_1\text{ст}} / l c_{\text{ст}} \cdot \varepsilon_{\lambda_2} = A_{\lambda_2\text{ст}} / l c_{\text{ст}}.$$

Реактивы, посуда, аппаратура. Перманганат калия $\text{KMnO}_4 - 0,001\text{M}$ титрованный раствор. Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - 0,01\text{M}$ титрованный раствор. Серная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4 - 1\text{M}$ раствор.

Колбы мерные вместимостью 100 мл. Бюретки вместимостью 25 мл. Фотометр или фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56 или КФК.

Выполнение работы. 1. Выбор светофильтров и построение градуировочных графиков. При помощи бюретки в несколько колб вместимостью 100 мл отбирают точно отмеренные объемы (от 10 до 20 мл) титрованного раствора перманганата калия, добавляют в каждую колбу 5 мл H_2SO_4 , доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Затем точно так же готовят серию стандартных растворов дихромата калия.

Измеряют оптическую плотность для наиболее концентрированных растворов KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при разных светофильтрах, записывают в табл. типа 15.8 и строят кривые светопоглощения растворов в координатах оптическая плотность - длина волны.

Для работы выбирают такие участки спектра (светофильтры), в области которых поглощение одного компонента максимально, а другого - минимально или равно нулю.

Таблица 15.8. Результаты измерения оптической плотности стандартных растворов KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Исходный раствор	№ раствора	Объем исходного раствора, мл	Содержание определяемого элемента, мг/мл	Оптическая плотность растворов при светофильтрах	
				λ_1	λ_2
KMnO_4	1	10,00			
			
			
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	n	20,00			
	1	10,00			
			
			
	n	20,00			

При выбранных светофильтрах измеряют оптическую плотность всех приготовленных растворов KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с различным содержанием Mn и Cr. Данные записывают в таблицу.

Измерение оптической плотности раствора дихромата калия производят только при λ_2 .

В области максимального поглощения дихромат-иона (λ_2) оптическая плотность перманганата калия остается еще значительной. Поэтому для растворов перманганата калия измерение оптической плотности производят при двух выбранных светофильтрах λ_1 и λ_2 .

По полученным данным строят градуировочные графики в координатах оптическая плотность – концентрация вещества – два графика для перманганата калия (при λ_1 и λ_2) и один график – для дихромата калия (при λ_2).

2. Анализ исследуемого раствора. Анализируемый раствор помещают в колбу вместимостью 100 мл, подкисляют 5 мл серной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают и фотометрируют при выбранных светофильтрах λ_1 и λ_2 . С помощью градуировочных графиков находят $c(\text{Mn})$ и $c(\text{Cr})$, мг/мл, как указано выше. Рассчитывают массу хрома и марганца в смеси в миллиграммах, учитывая проведенные разбавления.

Работа 15.10. Фотометрическое определение железа и никеля 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 оптическую плотность при этих длинах волн раствора, содержащего Fe и Ni, определить отдельно содержание обоих компонентов.

Реактивы, посуда, аппаратура. Железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – раствор с содержанием соли 2 мг/мл, подкисленный 2М хлороводородной кислотой. Сульфат никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – титрованный раствор с содержанием никеля около 40 мг/мл. Тиоцианат калия (аммония) KSCN (NH_4SCN) – 10%-й раствор. Хлороводородная кислота HCl – 2М раствор.

Колбы мерные вместимостью 100 и 50 мл. Бюретки вместимостью 25 мл. Фотозлектроколориметр любого типа.

Выполнение работы. 1. Выбор светофильтров. Для выбора оптимальных светофильтров снимают кривые светопоглощения растворов соли никеля и тиоцианатного комплекса железа. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 20 мл стандартного раствора железоаммонийных квасцов и доводят водой до метки (раствор I). Аликвоту объемом 10 мл раствора I помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, подкисляют 5 мл HCl , добавляют 5 мл раствора тиоцианата калия (аммония) и доводят до метки водой. Приготовленный раствор фотометрируют при различных светофильтрах. Затем фотометрируют неразбавленный раствор соли никеля. Полученные данные наносят на график оптическая плотность – длина волны. На основании кривых светопоглощения выбирают два светофильтра, соответствующие максимальному поглощению каждого из компонентов – соли никеля (λ_1) и тиоцианатного комплекса железа (λ_2).

Затем строят два градуировочных графика – для никеля при длине волны λ_1 и для железа при длине волны λ_2 .

2. Построение градуировочного графика для железа. Готовят 3–5 растворов железоаммонийных квасцов. В мерные колбы вместимостью 50 мл отбирают точно отмеренные объемы (от 5 до 10 мл) раствора I (см. п. 1), добавляют в каждую колбу по 5 мл HCl и по 5 мл тиоцианата калия (аммония). Доводят растворы до метки водой и измеряют оптическую плотность при λ_2 . Строят график в координатах оптическая плотность – содержание железа, мг/мл.

3. Построение градуировочного графика для никеля. Готовят 3–5 растворов соли никеля. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл помещают разные объемы (от 5 до 10 мл) раствора соли никеля, доводят водой до метки и фотометрируют при длине волны λ_1 . Строят градуировочный график в координатах оптическая плотность – содержание никеля, мг/мл.

4. Приготовление и анализ исследуемого раствора. Исследуемый раствор, представляющий собой

смесь солей железа и никеля, доводят до метки водой в колбе вместимостью 100 мл. Отсюда берут аликвоты для определения компонентов смеси.

Определение железа. Для определения железа в мерную колбу вместимостью 50 мл отбирают пипеткой 20 мл разбавленного раствора анализируемой смеси, добавляют 5 мл HCl и 5 мл раствора тиоцианата калия (аммония). Раствор доводят до метки водой и измеряют оптическую плотность при длине волны λ_2 . С помощью градуировочного графика определяют содержание железа в анализируемом растворе, мг/мл.

Определение никеля. Анализируемый раствор, находящийся в колбе вместимостью 100 мл, наливают в кювету и измеряют оптическую плотность при длине волны λ_1 . Концентрацию никеля находят с помощью градуировочного графика. Рассчитывают массу железа и никеля в анализируемом растворе в граммах, учитывая все проведенные разбавления.

Работа 15.11. Фотометрическое определение двух красителей при их совместном присутствии в растворе

Сущность работы. Растворы двух органических красителей – кислотного красного (кк) и кислотного синего (кс) имеют различающиеся спектры поглощения. В спектрах поглощения можно выбрать такие участки длин волн (светофильтры), при одном из которых (λ_1) наблюдается максимальная положительная разность, а при другом – (λ_2) максимальная отрицательная разность значений оптической плотности одного и другого красителя.

Тогда для смеси анализируемых красителей можно записать:

$$A_{\lambda_1} = \varepsilon_{\lambda_1}^{\text{кк}} c^{\text{кк}} + \varepsilon_{\lambda_1}^{\text{кс}} c^{\text{кс}}, \quad (15.10)$$

$$A_{\lambda_2} = \varepsilon_{\lambda_2}^{\text{кк}} c^{\text{кк}} + \varepsilon_{\lambda_2}^{\text{кс}} c^{\text{кс}},$$

где A_{λ_1} и A_{λ_2} – оптическая плотность смеси красителей при λ_1 и λ_2 ;

$\varepsilon_{\lambda_1}^{\text{кк}}$, $\varepsilon_{\lambda_1}^{\text{кс}}$, $\varepsilon_{\lambda_2}^{\text{кк}}$ и $\varepsilon_{\lambda_2}^{\text{кс}}$ – молярные коэффициенты светопоглощения индивидуальных красителей при λ_1 и λ_2 ; $c^{\text{кк}}$ и $c^{\text{кс}}$ – концентрации красителей.

Решив систему уравнений относительно $c^{\text{кк}}$ и $c^{\text{кс}}$, получаем

$$c^{\text{кк}} = \frac{\varepsilon_{\lambda_1}^{\text{кс}} A_{\lambda_2} - \varepsilon_{\lambda_2}^{\text{кс}} A_{\lambda_1}}{\varepsilon_{\lambda_2}^{\text{кк}} \varepsilon_{\lambda_1}^{\text{кс}} - \varepsilon_{\lambda_2}^{\text{кс}} \varepsilon_{\lambda_1}^{\text{кк}}} \quad \text{и} \quad c^{\text{кс}} = \frac{\varepsilon_{\lambda_2}^{\text{кк}} A_{\lambda_1} - \varepsilon_{\lambda_1}^{\text{кк}} A_{\lambda_2}}{\varepsilon_{\lambda_2}^{\text{кк}} \varepsilon_{\lambda_1}^{\text{кс}} - \varepsilon_{\lambda_2}^{\text{кс}} \varepsilon_{\lambda_1}^{\text{кк}}}. \quad (15.11)$$

Выбор светофильтров λ_1 и λ_2 производят на основании

кривых светопоглощения красителей кислотного красного и кислотного синего.

Значения $\varepsilon_{\lambda_1}^{kk}$, $\varepsilon_{\lambda_1}^{kc}$, $\varepsilon_{\lambda_2}^{kk}$ и $\varepsilon_{\lambda_2}^{kc}$ рассчитывают по величинам оптических плотностей $A_{\lambda_1}^{kk}$, $A_{\lambda_2}^{kk}$, $A_{\lambda_1}^{kc}$ и $A_{\lambda_2}^{kc}$, измеренных для стандартных растворов индивидуальных красителей.

Реактивы, посуда, аппаратура. Стандартные растворы красителей кс и кк – 0,03%-е, растворы готовят растворением навески соответствующего красителя массой 0,03 г в 100 мл воды, содержащей 0,5 г глауберовой соли ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и 2 мл 30%-го раствора уксусной кислоты (кс – раствор I, кк – раствор II). Рабочие растворы кс и кк готовят непосредственно перед работой разбавлением раствора I или II водой в 5 раз. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (кр.). Уксусная кислота – 30%-й раствор.

Колбы мерные вместимостью 100 и 50 мл. Пипетки вместимостью 10 мл. Фотозлектроколориметр типа КФК или ФЭК-56.

Выполнение работы. 1. Выбор светофильтров и расчет коэффициентов светопоглощения. Готовят рабочие растворы красителей кислотного синего и кислотного красного по пп. 2, 3.

Снимают кривые светопоглощения этих растворов ($l = 1$ см) и на одном графике строят зависимости $A^{kk} - \lambda$ и $A^{kc} - \lambda$. Выбирают такие участки спектра (светофильтры), в области которых поглощение кс максимально, а кислотного красного – минимально (λ_1) и наоборот – кислотного синего минимально, а кк максимально (λ_2). Величины оптических плотностей при выбранных светофильтрах $A_{\lambda_1}^{kk}$, $A_{\lambda_2}^{kk}$ и $A_{\lambda_1}^{kc}$, $A_{\lambda_2}^{kc}$ используют для расчета условных величин $\varepsilon_{\lambda_1}^{kk}$, $\varepsilon_{\lambda_2}^{kk}$ и $\varepsilon_{\lambda_1}^{kc}$, $\varepsilon_{\lambda_2}^{kc}$ по формуле

$$\varepsilon = A/cl,$$

где l – толщина кюветы ($l = 1$ см); c – концентрация красителя, г/л.

2. Анализ исследуемого раствора. Анализируемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки водой. Перемешивают и фотометрируют раствор ($l = 1$ см) при выбранных длинах волн λ_1 и λ_2 . Если значения оптической плотности, полученные при этом, больше 1,0, разбавляют исследуемый раствор так, чтобы получить значение, близкое к оптимальному (0,4–0,7). Измерив A_{λ_1} и A_{λ_2} , рассчитывают концентрации кс и кк в смеси по уравнениям (15.11). Расчет можно вести также с использова-

нием метода Крамера. Для этого составляют определитель системы (15.10):

$$\Delta = \begin{vmatrix} \varepsilon_{\lambda_1}^{KK} & \varepsilon_{\lambda_1}^{KC} \\ \varepsilon_{\lambda_2}^{KK} & \varepsilon_{\lambda_2}^{KC} \end{vmatrix} = \varepsilon_{\lambda_1}^{KK} \varepsilon_{\lambda_2}^{KC} - \varepsilon_{\lambda_1}^{KC} \varepsilon_{\lambda_2}^{KK}. \quad (15.12)$$

Затем составляют определители для c^{KK} и c^{KC} , заменяя элементы соответствующего столбца в определителе (15.12) свободными членами системы (15.10):

$$\Delta c^{KK} = \begin{vmatrix} A_{\lambda_1} & \varepsilon_{\lambda_1}^{KC} \\ \varepsilon_{\lambda_2}^{KK} & \varepsilon_{\lambda_2}^{KC} \end{vmatrix} = A_{\lambda_1} \varepsilon_{\lambda_2}^{KC} - A_{\lambda_2} \varepsilon_{\lambda_1}^{KC},$$

$$\Delta c^{KC} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{\lambda_1}^{KK} & A_{\lambda_1} \\ \varepsilon_{\lambda_2}^{KK} & A_{\lambda_2} \end{vmatrix} = A_{\lambda_2} \varepsilon_{\lambda_1}^{KK} - A_{\lambda_1} \varepsilon_{\lambda_2}^{KK},$$

и находят концентрации:

$$c^{KK} = \Delta c^{KK} / \Delta \text{ и } c^{KC} = \Delta c^{KC} / \Delta.$$

Рассчитывают концентрацию красителей (г/л), затем их массу (г) в исследуемом растворе, учитывая все произведенные разбавления.

Работа 15.12. Определение фенола в воздухе по поглощению в ультрафиолетовой области спектра

Сущность работы. Определение фенола и его метилпроизводных (*о*-, *м*- и *п*-крезолов) основано на измерении оптической плотности щелочных водных растворов, поглощающих свет в области 210–290 нм с максимумом при 235 нм. Избирательность определения достигается использованием bathochromного сдвига спектральных полос поглощения щелочных растворов (pH ≈ 13) относительно нейтральных растворов (pH ≈ 7). Такой сдвиг (рис. 15.17) обусловлен образованием фенолятов в щелочной среде. Светопоглощение в щелочной среде пропорционально содержанию не только основного компонента, но и количеству возможных примесей. Светопоглощение того же раствора, нейтрализованного до pH = 7, обусловлено только содержанием примесей. Таким образом, по разности оптических плотностей щелочного и нейтрального растворов можно найти содержание фенола в анализируемом объекте.

Такой аналитический прием делает возможным определение фенола в присутствии многочисленных примесей: оксидов азота и серы, сероводорода, альдегидов, кетонов, спир-

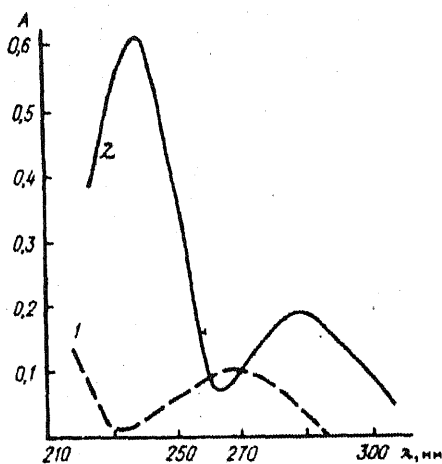


Рис. 15.17. Спектры поглощения растворов, содержащих 5 мкг/мл фенола:

1 - при pH = 7; 2 - при pH = 13

тов, бензола и его гомологов и др. Мешает определению присутствие ароматических аминов, обладающих аналогичным батохромным эффектом. Закон Бугера – Ламберта – Бера соблюдается в области концентраций до 10 мкг/мл. Предел обнаружения фенола – 0,5 мкг/мл.

Реактивы, посуда, аппаратура. Фенол C_6H_5OH (кр.) – очищенный. Стандартный раствор фенола, содержащий 2 мг/мл фенола: навеску фенола массой 0,2 г, взятую на аналитических весах, растворяют в 100 мл 0,1М NaOH (раствор I). Растворы фенола для анализа, имитирующие поглотительные растворы: в 100 мл 0,1М раствора NaOH растворяют навески фенола в пределах 0,1–0,2 г, взятые на аналитических весах (в качестве примесей добавляют в эти растворы небольшое количество какого-либо спирта, кетона или альдегида, смешивающегося с водой). Гидроксид натрия NaOH – 0,1М раствор. Хлороводородная кислота HCl – 0,1М раствор.

Пипетки градуированные вместимостью 10, 5, 1 мл. Пробирки градуированные с притертыми пробками вместимостью 10–20 мл. Спектрофотометр.

Выполнение работы. 1. Снятие спектров поглощения и выбор длины волны. Готовят разбавленный стандартный раствор фенола (раствор II). Для этого 1 мл стандартного раствора I помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки раствором NaOH. Пипеткой помещают в пробирку 5 мл полученного раствора фенола (раствора II), добавляют раствор NaOH до общего объема 10 мл, перемешивают и помещают в кварцевую кювету ($l = 1$ см). Измеряют оптическую плотность относительно раствора NaOH в диапазоне длин волн 210–350 нм и строят кривую светопоглощения щелочного раствора фенола в координатах оптическая плотность – длина волны.

Затем в другую пробирку берут 5 мл того же стандартного раствора (раствора II) и добавляют 5 мл раствора HCl. Раствор перемешивают и помещают в кювету спектрофотометра. Измеряют оптическую плотность в том же диапазоне длин волн, используя в качестве раствора сравнения нейтрализованный раствор щелочи (к 5 мл раствора NaOH добавляют 5 мл раствора HCl). На том же графике строят кривую светопоглощения ней-

трализованного раствора фенола. Для определения выбирают длину волны, соответствующую максимальному поглощению щелочного раствора фенола; при $pH \approx 7$ раствор фенола при этой длине волны практически свет не поглощает, следовательно, возможное светопоглощение анализируемого объекта может быть связано только с наличием примесей.

2. Построение градуировочного графика. Используют разбавленный стандартный раствор фенола (раствор II), приготовленный по п. 1. В пробирки помещают от 0,50 до 5 мл раствора II, добавляют раствор NaOH до общего объема 10 мл, перемешивают, наливают в кювету прибора ($l = 1$ см) и измеряют оптическую плотность каждого раствора по отношению к раствору NaOH при выбранной длине волны (см. п. 1). Строят градуировочный график в координатах оптическая плотность – содержание фенола, мг/мл.

3. Анализ исследуемого раствора. Аликвоту 1 мл анализируемого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки раствором NaOH. Пипеткой берут 5 мл полученного разбавленного раствора, помещают в пробирку, доводят объем до 10 мл раствором NaOH, перемешивают и помещают в кварцевую кювету ($l = 1$ см). Измеряют оптическую плотность при выбранной длине волны относительно раствора NaOH ($A_{щ}$). Затем 5 мл исследуемого разбавленного раствора помещают во вторую пробирку, добавляют 5 мл раствора HCl и при той же длине волны измеряют оптическую плотность нейтрализованного раствора фенола (A_n) относительно нейтрализованного раствора NaOH (к 5 мл раствора NaOH добавляют 5 мл раствора HCl). Находят разность $\Delta A = A_{щ} - A_n$. С помощью градуировочного графика находят концентрацию фенола в исследуемом растворе, мг/л.

Работа 15.13. Определение молибдена в стали по поглощению в ультрафиолетовой области спектра

Сущность работы. Определение молибдена основано на способности молибдат-иона поглощать свет в ультрафиолетовой части спектра. Анализ выполняется методом молярного коэффициента светопоглощения.

Реактивы, посуда, аппаратура. Молибдат аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (х.ч., кр.). Гидроксид натрия NaOH – 20%-й раствор. Азотная кислота HNO_3 – концентрированная. Хлороводородная кислота HCl – концентрированная.

Колбы мерные вместимостью 500 и 100 мл. Пипетка градуированная вместимостью 10 мл. Спектрофотометр.

Выполнение работы. 1. Снятие спектра поглощения молибдата аммония и выбор длины волны. По точной навеске готовят стандартный раствор молибдата аммо-

ния. Для этого навеску соли массой около 0,2 г взвешивают на аналитических весах, помещают в мерную колбу вместимостью 500 мл, растворяют в воде, доводят до метки водой и раствор перемешивают. Из этого раствора отбирают несколько объемов в мерные колбы вместимостью 100 мл таким образом, чтобы концентрация молибдата была в пределах $2 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. В каждую из колб вводят 4 мл раствора NaOH. Раствор с наибольшей концентрацией молибдена используют для снятия спектра поглощения.

Для этого измеряют оптическую плотность раствора молибдата аммония по отношению к раствору сравнения (4 мл раствора NaOH помещают в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки водой). Измерение ведут в области длин волн 210–290 нм в кювете с толщиной слоя 1 см. Строят кривую светопоглощения в координатах оптическая плотность – длина волны и выбирают длину волны, соответствующую максимальной оптической плотности.

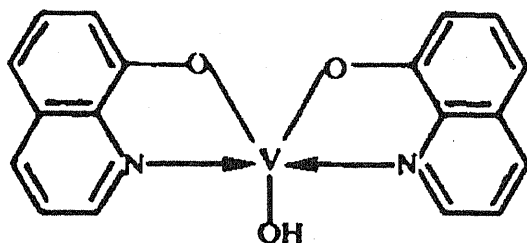
2. Определение молярного коэффициента поглощения молибдата аммония. При выбранной длине волны при тех же условиях измеряют оптическую плотность стандартных растворов молибдата аммония, приготовленных по п. 1. Используя полученные данные, по уравнению Бугера–Ламберта–Бера вычисляют ϵ – молярный коэффициент поглощения молибдата аммония и берут среднее значение.

3. Анализ исследуемого раствора. Навеску стали массой около 0,2 г (с содержанием молибдена 2–3%) растворяют в хлороводородной кислоте, в которую добавлено немного азотной кислоты. Раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в воде, фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки водой. Из этой колбы отбирают 20 мл полученного раствора и кипятят с 5 мл NaOH. Осадок отфильтровывают, раствор снова фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки водой. Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора в тех же условиях, что и стандартных растворов (п. 1). Рассчитывают концентрацию молибдата аммония в анализируемом растворе, а затем процентное содержание молибдена в стали.

Работа 15.14. Определение примеси спирта в формалине по поглощению в ультрафиолетовой области спектра

Сущность работы. Определение спиртов (метилового, этилового, бутилового, амилового) основано на реакции с ди-(8-гидроксихинолил)-ортованадатом, полученным при взаимодей-

ствии метаванадата натрия или аммония с 8-гидроксихинолином:



Реактив имеет сине-фиолетовую окраску и растворяется в бензоле, хлороформе, ацетоне и других органических растворителях. При добавлении спиртов к реактиву синяя окраска переходит в красную. Относительно состава продукта реакции существуют несколько различных точек зрения, не представляющих возможности сделать однозначное заключение. Окрашенное соединение поглощает свет в ближней ультрафиолетовой области спектра.

Реактивы, посуда, аппаратура. Формалин – 37%-й раствор формальдегида CH_2O . Метаванадат аммония (натрия) NH_4VO_3 – 0,1%-й раствор. 8-Гидроксихинолин $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ – 2,5%-й раствор в 6%-й уксусной кислоте. Ацетатный буферный раствор ($\text{pH} = 4,5$). Бензол C_6H_6 . Гидроксид натрия NaOH – 1М раствор. Стандартные 0,05 – 0,5%-е растворы анализируемого спирта в формалине. Формалин предварительно разбавляют в 4 раза водой.

Делительные воронки вместимостью 100 мл. Пипетки градуированные вместимостью 1 мл. Бюретки вместимостью 25 мл. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр типа КФК.

Выполнение работы. 1. Снятие спектра поглощения и выбор длины волны. В делительную воронку помещают 1 мл стандартного раствора спирта в формалине, имеющего наибольшую концентрацию, добавляют по 1 мл растворов метаванадата аммония и 8-гидроксихинолина и 4 мл ацетатного буферного раствора. Перемешивают, добавляют 15 мл бензола и взбалтывают в течение 20 мин. Бензольный слой сливают в другую воронку, взбалтывают 2 мин с 10 мл раствора NaOH , сливают органическую фазу в кювету прибора ($l = 1$ см) и измеряют оптическую плотность относительно раствора сравнения (15 мл бензола встряхивают с 10 мл NaOH и бензольный слой помещают в кювету) в области длин волн 300–400 нм через каждые 5–10 нм. Строят кривую светопоглощения в координатах оптическая плотность – длина волны и выбирают длину волны (светофильтр), соответствующую максимуму поглощения.

2. Построение градуировочного графика. Для построения графика берут 3–4 стандартных раствора спирта в

формалине в указанном интервале концентраций. Данные для раствора с наибольшей концентрацией получены при снятии спектра поглощения (п. 1). В делительные воронки помещают по 1 мл каждого из стандартных растворов, добавляют те же реактивы и выполняют те же операции, что и при снятии спектра поглощения. Измеряют оптическую плотность каждого раствора при выбранной длине волны и строят градуировочный график в координатах оптическая плотность – массовая доля (%) спирта.

3. Анализ исследуемого раствора. Пипеткой отбирают 25 мл исследуемого раствора формалина и в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки водой. Пробу 1 мл этого раствора пипеткой помещают в делительную воронку, добавляют по 1 мл растворов метаванадата аммония и 8-гидроксихинолина, 4 мл ацетатного буферного раствора и перемешивают. Затем добавляют 15 мл бензола и выполняют те же операции, что и при снятии спектра поглощения (см. п. 1). Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора при выбранной длине волны и с помощью градуировочного графика находят массовую долю (%) спирта в формалине.

Работа 15.15. Комплексонометрическое титрование железа и меди при их совместном присутствии в растворе

Сущность работы. Последовательное титрование железа(III) и меди(II) раствором этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) проводится в кислом растворе ($\text{pH} \approx 2$). При этом сначала образуется более прочный комплекс ЭДТА ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) с железом(III) FeY^- – желтого цвета (максимальное светопоглощение в области 260–360 нм), а затем – комплекс с медью(II) CuY^{2-} – синего цвета (максимальное светопоглощение при 700–750 нм). Из всех участвующих в реакции соединений при 745 нм поглощает свет только CuY^{2-} .

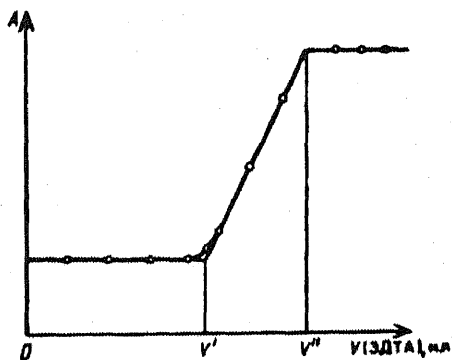
Реактивы, посуда, аппаратура. Этилендиаминтетраацетат натрия двузамещенный – 0,1М титрованный раствор. Хлороводородная кислота HCl – 0,1М раствор. Хлорид железа(III) FeCl_3 – 0,07М раствор. Сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,1М раствор. Исследуемый раствор, содержащий смесь солей железа(III) и меди(II).

Пипетка вместимостью 20 мл. Колба мерная вместимостью 50 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Стаканы химические вместимостью 100 мл. Абсорбциометр-нефелометр ЛМФ-69 или титратор типа Т-107.

Выполнение работы. 1. Выбор светофильтров. Для выбора светофильтров определяют оптическую плотность FeY^- и CuY^{2-} в области длин волн 400–750 нм.

Пробу 5 мл раствора FeCl_3 помещают в стакан вместимостью 100 мл, приливают 2 мл HCl , 5 мл раствора ЭДТА и воду до

Рис. 15.18. Кривая фотометрического титрования смеси железа(III) и меди(II) раствором ЭДТА



общего объема 50 мл (тщательно перемешивают). стакан помещают в кюветное отделение прибора. Определяют оптическую плотность FeY^- в области 400–750 нм.

Пробу 2 мл раствора $CuSO_4$ помещают в стакан вместимостью 100 мл, приливают 5 мл раствора ЭДТА и воду до общего объема 50 мл (тщательно перемешивают). стакан помещают в кюветное отделение прибора. Определяют оптическую плотность CuY^{2-} в том же диапазоне длин волн. По полученным данным строят графики в координатах оптическая плотность – длина волны. Выбирают длину волны, при которой наблюдается максимальное поглощение комплекса CuY^{2-} и минимальное поглощение комплекса FeY^- .

2. Анализ исследуемого раствора. Исследуемый раствор, содержащий смесь $FeCl_3$ и $CuSO_4$, помещают в колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл HCl , доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 20 мл полученного раствора, помещают в стакан вместимостью 100 мл и добавляют из бюретки 30 мл воды. Устанавливают выбранный светофильтр. Настраивают оптический прибор, как указано в описании. Затем помещают стакан с анализируемым раствором в кюветное отделение, включают мешалку и титруют раствором ЭДТА, приливая его порциями по 0,20 мл из микробюретки. Через 20–30 с после добавления каждой порции записывают значения оптической плотности A . В начале титрования оптическая плотность изменяется очень незначительно. Затем, когда оттитровано все железо, оптическая плотность резко возрастает (рис. 15.18). Титрование продолжают до тех пор, пока изменение оптической плотности после быстрого роста вновь станет незначительным. Строят график в координатах оптическая плотность – объем ЭДТА. На кривой титрования находят две точки эквивалентности. Первая (V') соответствует оттитровыванию железа(III) в растворе, вторая (V'') – суммы железа и меди(II). Рассчитывают массу железа и меди в исследуемом растворе в миллиграммах, учитывая произведенные разбавления.

**Работа 15.16. Комплексометрическое
титрование кальция и магния
при их совместном присутствии в растворе**

Сущность работы. Раздельное определение кальция и магния основано на титровании их смеси раствором ЭДТА ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) при разном значении рН среды. При рН = 8-10 (аммиачный буферный раствор) с индикатором эриохромом черным Т оттитровывается сумма обоих элементов. При рН \approx 12 (раствор NaOH) в присутствии индикатора мурексида титруется один кальций. Разность объемов титранта в первом и во втором случаях соответствует объему ЭДТА, затраченному на титрование магния.

Реактивы, посуда, аппаратура. Этилендиаминтетраацетат натрия, двузамещенный – 0,005М титрованный раствор. Гидроксид натрия NaOH – 20%-й раствор. Аммиачный буферный раствор (рН = 8-9). Мурексид – свежеприготовленный 0,05%-й раствор. Эриохром черный Т – 0,05%-й раствор. Сульфат цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,005М титрованный раствор. Аммиак NH_3 – 10 и 2%-е растворы. Метиловый красный – 0,1%-й раствор.

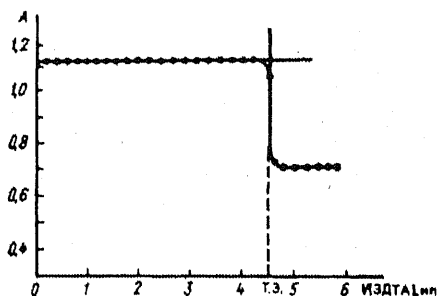
Пипетки вместимостью 10 мл. Цилиндры мерные вместимостью 10- и 100 мл. Микробюретка вместимостью 5 мл. Абсорбциометр – нефелометр ЛМФ-69 или титратор фотометрический любого типа.

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

Выбор светофильтра для титрования сульфата цинка раствором ЭДТА. Пробу 10 мл раствора сульфата цинка пипеткой переносят в стакан вместимостью 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до 60-70 мл и нейтрализуют избыточную кислотность 2%-м раствором аммиака по индикатору метиловому красному до перехода окраски из розовой в желтую (почти бесцветную). После этого прибавляют 5 мл аммиачного буфера и несколько капель раствора индикатора эриохрома черного Т до окрашивания раствора в винно-красный цвет. Полученный раствор (раствор I) фотометрируют в области 400-750 нм. В другой стакан вместимостью 100 мл помещают 70-80 мл дистиллированной воды, прибавляют 5 мл аммиачного буфера и несколько капель (такое же количество, как и в первом случае) индикатора эриохрома черного Т. Затем добавляют из микробюретки по каплям 0,005М раствор ЭДТА до достижения зеленовато-голубой окраски раствора (цвет "морской волны"). Полученный раствор (раствор II) также фотометрируют при длинах волн 400-750 нм.

Результаты измерений наносят на график оптическая плотность – длина волны. На основании кривых светопоглощения производят выбор светофильтра, при котором наблюдается максимальное поглощение раствора I и минимальное – раствора II.

Рис. 15.19. Кривая фотометрического титрования цинка раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохрома черного Т



Определение концентрации титранта (раствора ЭДТА). Пробу 10 мл титрованного раствора сульфата цинка пипеткой переносят в стакан вместимостью

100 мл, разбавляют дистиллированной водой до 60–70 мл и нейтрализуют избыточную кислотность 2%-м раствором аммиака по индикатору метиловому красному до перехода окраски из розовой в желтую (почти бесцветную). После этого прибавляют 5 мл аммиачного буфера, несколько капель индикатора эриохрома черного Т до окрашивания раствора в винно-красный цвет и устанавливают выбранный светофильтр. Полученный раствор титруют из микробюретки раствором ЭДТА, записывая в каждой точке значение оптической плотности. Титрование продолжают до тех пор, пока не обнаружат резкое изменение оптической плотности, после чего измеряют оптическую плотность еще в 3–4 точках. Строят кривую титрования (рис. 15.19), находят точку эквивалентности и рассчитывают концентрацию титранта.

2. Анализ исследуемого раствора. *Титрование суммы кальция и магния.* Пипеткой переносят 10 мл исследуемого раствора в стакан вместимостью 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до 60–70 мл, нагревают до 60–70 °С, добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора и несколько капель индикатора эриохрома черного Т до образования винно-красной окраски. Устанавливают выбранный светофильтр. После этого титруют раствором ЭДТА, измеряя оптическую плотность.

Строят кривую титрования в координатах оптическая плотность – объем ЭДТА и находят точку эквивалентности. Записывают значение объема ЭДТА, затраченного на титрование суммы кальция и магния (V_1).

Определение кальция. Выбирают светофильтр, при котором следует вести определение кальция с мурексидом. Для этого 10 мл исследуемого раствора пипеткой переносят в стакан вместимостью 100 мл, разбавляют водой до 60–70 мл, добавляют 1 мл раствора NaOH и раствор мурексида до образования красной окраски. Полученный раствор (раствор III) фотометрируют при всех светофильтрах в видимой области спектра. В другой

стакан вместимостью 100 мл помещают 1 мл раствора NaOH, раствор мурексида (такое же количество, как и в первом случае), разбавляют водой до 60–70 мл и добавляют несколько капель раствора ЭДТА. Полученный раствор (раствор IV) также фотометрируют при всех светофильтрах.

Для обоих растворов строят на одном графике кривые оптическая плотность – длина волны и выбирают такой светофильтр, при котором наблюдается максимальная разность поглощения растворов III и IV.

Пипеткой берут 10 мл исследуемого раствора, помещают в стакан вместимостью 100 мл, разбавляют водой до 60–70 мл, добавляют 1 мл раствора NaOH и раствор мурексида до образования красной окраски; устанавливают выбранный светофильтр. Титруют из микробюретки раствором ЭДТА, измеряя оптическую плотность раствора, и строят кривую титрования, подобную изображенной на рис. 15.19. Находят объем ЭДТА, затраченный на титрование кальция (V_2). Разность объемов ($V_1 - V_2$) равна объему раствора ЭДТА, пошедшего на титрование магния.

Рассчитывают массу кальция и магния в исследуемом растворе в миллиграммах.

Работа 15.17. Фотометрическое титрование глицина в среде ледяной уксусной кислоты

Сущность работы. В среде ледяной уксусной кислоты карбоксильные группы аминокислот блокируются. В результате становится возможным титрование аминокислот растворами сильных минеральных кислот за счет протонирования аминогруппы. Точку эквивалентности определяют с помощью индикатора тропеолина 00, изменяющего цвет раствора с желтого на фиолетовый. Изменение окраски регистрируют фотометрическим методом по оптической плотности раствора при 620 нм. Кривая титрования имеет вид, показанный на рис. 15.20.

Реактивы, посуда, аппаратура. Уксусная кислота CH_3COOH – ледяная. Карбонат натрия безводный Na_2CO_3 (кр.). Хлорная кислота HClO_4 – 0,1M раствор в ледяной уксусной кислоте: в мерную колбу вместимостью 500 мл берут 8,8 мл 43%-й HClO_4 , растворяют в 100 мл безводной уксусной кислоты, приливая небольшими порциями при охлаждении. Затем прибавляют 35 мл уксусного ангидрида и оставляют на сутки в темном месте. После этого доводят объем в колбе до метки ледяной уксусной кислотой. Аминоуксусная кислота (глицин) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (кр.). Тропеолин 00 – 0,1%-й раствор в ледяной уксусной кислоте.

Колбы мерные вместимостью 50 мл. Пипетки вместимостью 5 мл. Микробюретка вместимостью 5 мл. Титратор фотоэлектрический.

Выполнение работы. 1. Приготовление раствора Na_2CO_3 в ледяной уксусной кислоте и стандартизация раствора титранта. Титрантом служит 0,1М раствор HClO_4 в ледяной уксусной кислоте. Его концентрацию устанавливают по безводному карбонату натрия. Точную навеску Na_2CO_3 массой около 0,25 г помещают в фарфоровую чашку, прибавляют несколько капель безводной уксусной кислоты для превращения карбоната в ацетат и выпаривают досуха на водяной бане (*под тягой!*). Осадок растворяют в небольшом объеме ледяной уксусной кислоты, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят растворителем до метки. Пробу 5 мл полученного раствора пипеткой с помощью резиновой груши переносят в стакан для титрования, служащий кюветой прибора, добавляют ледяную уксусную кислоту в таком количестве, чтобы уровень раствора в стакане был выше уровня окна, через которое проходит свет. Затем вводят 1–2 капли раствора индикатора и титруют из микробюретки раствором HClO_4 , прибавляя его по 0,20 мл. Титрование продолжают до тех пор, пока после резкого изменения показания прибора перестанут изменяться с добавлением каждой новой порции. Строят кривую титрования в координатах показания прибора – объем титранта. Точку эквивалентности находят (рис. 15.20, кривая 1) как максимум на дифференциальной кривой, построенной в координатах $(\Delta A/\Delta V) - V$ мл, где A – показания регистрирующего прибора в каждой точке титрования (рис. 15.20, кривая 2). Определяют объем титранта в точке эквивалентности и рассчитывают молярную концентрацию хлорной кислоты, учитывая навеску стандартного вещества и произведенные разбавления.

2. Анализ исследуемого вещества. Навеску глицина массой 0,3–0,4 г, взятую на аналитических весах, растворяют в ледяной уксусной кислоте в мерной колбе вместимостью 50 мл. Пробу 5 мл этого раствора помещают в стакан-кюве

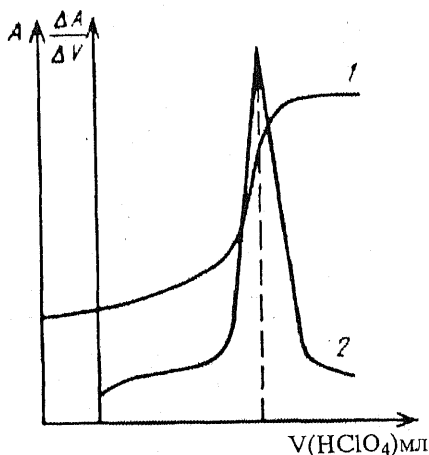


Рис. 15.20. Кривая фотометрического титрования глицина раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте:

1 – интегральная кривая; 2 – дифференциальная кривая

ту, добавляют ледяную уксусную кислоту до нужного объема, индикатор и титруют раствором хлорной кислоты так, как это делали при стандартизации титранта (см. п. 1). Строят кривую титрования, находят точку эквивалентности и рассчитывают массовую долю (%) аминокислоты в анализируемом препарате глицина.

ВОПРОСЫ

1. Какая область значений оптической плотности является оптимальной и почему?

2. Почему на приборах абсорбционной спектроскопии шкала значений оптической плотности неравномерна, а шкала светопропускания – равномерна? Как надо это учитывать, обсуждая точность измерений?

3. Если значение оптической плотности анализируемого раствора вышло за пределы интервала оптимальных значений, эксперимент следует повторить, изменив условия. Как следует изменить условия, чтобы добиться оптимального значения оптической плотности?

4. Как выбрать «на глаз» подходящий светофильтр для измерения оптической плотности раствора, руководствуясь только его окраской? Какой светофильтр следует использовать при фотометрировании синих растворов? Привести другие конкретные примеры.

5. Всегда ли можно использовать воду в качестве нулевого раствора при измерении в оптической области спектра (200–12500 нм)? Ответ пояснить.

6. Что такое «холостой опыт», как он выполняется и для чего? Каким образом результат этого опыта может влиять на вид градуировочного графика?

7. Какие методы определения концентрации веществ по светопоглощению вы знаете? Какими из них можно пользоваться, если раствор не подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера?

8. В ряде случаев для построения градуировочного графика пользуются имитирующими растворами. Так, для определения каротина в растениях график строят по стандартным растворам дихромата калия. Шкалу стандартных растворов готовят разбавлением титрованного раствора $K_2Cr_2O_7$. Почему при разбавлении необходимо поддерживать постоянную кислотность во всех растворах?

9. В чем состоит принцип работы приборов для измерения оптической плотности? Какие приборы вы знаете? Дайте принципиальную оптическую схему одного из них.

Глава 16

НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКИЙ И ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

16.1. Основные количественные соотношения

В нефелометрическом анализе используется явление рассеяния света твердыми частицами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии. Обычно рассеяние света наблюдается в на-

правлении, перпендикулярном к направлению падающего света. Интенсивность светорассеяния подчиняется уравнению

$$I_r = I_0 k c \text{ или } I_r/I_0 = k c, \quad (16.1)$$

где I_r и I_0 – интенсивности рассеянного и падающего света соответственно; k – коэффициент, зависящий от свойств суспензии и типа прибора; c – концентрация.

Введем обозначение $I_r/I_0 = T_{\text{каж}}$ – кажущийся коэффициент пропускания. При сочетании с уравнением (16.1) получаем

$$T_{\text{каж}} = k c. \quad (16.2)$$

Прологарифмируем уравнение (16.1) и введем обозначение $A_{\text{каж}}$:

$$-\lg \frac{I_r}{I_0} = A_{\text{каж}} = -\lg k - \lg c; \quad A_{\text{каж}} = B - \lg c,$$

где $A_{\text{каж}}$ – кажущаяся оптическая плотность.

Линейный градуировочный график может быть построен как в координатах $A_{\text{каж}} - \lg c$, так и в координатах $T_{\text{каж}} - c$ (рис. 16.1).

Турбидиметрический анализ основан на измерении светового потока, прошедшего через мутную среду. Ослабление интенсивности света при этом описывается формулой, аналогичной уравнению Бугера – Ламберта – Бера:

$$-\lg(I/I_0) = k l c,$$

где k – эмпирическая постоянная; l – толщина слоя раствора; c – концентрация.

Измерения проводят с помощью фотоэлектроколориметров, причем техника измерений аналогична технике фотометрирования. Для нахождения концентрации применяют метод градуировочного графика.

Достоинством нефелометрических и турбидиметрических методов является их высокая чувствительность, что особенно ценно в случае определения элементов, у которых не наблюдается цветных реакций. Однако погрешность определения в нефело- и турбидиметрических методах несколько больше, чем в фотометрических, что связано с трудностями получения

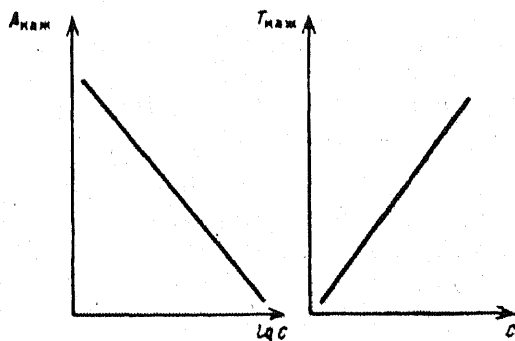


Рис. 16.1. Вид градуировочных графиков, используемых в нефелометрическом анализе

суспензий, обладающих одинаковыми размерами частиц, стабильностью во времени и т.п.

Литература. Учебник. Ч. 2, гл. 7.

16.2. Приборы и техника измерений

Для турбидиметрического анализа могут быть использованы фотоэлектроколориметры, абсорбциометр-нефелометр ЛМФ-69 и фотометрические титраторы.

Анализ растворов со слабой мутностью, светопропускание которых незначительно отличается от светопропускания растворителя, на ФЭКах проводить нельзя. Методика определения концентрации вещества по уменьшению интенсивности света как в окрашенных, так и в мутных растворах одна и та же. Поэтому все указания по работе на фотоэлектроколориметрах типа ФЭК-56 являются общими как для колориметрических, так и для турбидиметрических измерений.

При использовании прибора ЛМФ-69 для нефелометрических измерений требуется соблюдение дополнительных условий по сравнению с фотометрированием окрашенных растворов. Порядок измерения светорассеяния на абсорбциометре-нефелометре ЛМФ-69 в этом случае следующий.

1. Перед включением прибора все ручки управления (см. рис. 15.11) приводят в исходное положение: барабан шторки 11 поворачивают в положение «закрыто» до упора, ручку 4 – в положение «выкл», ручки 2 и 3 – в средние положения. Вставляют в прорезь шторку 10 и закрывают крышкой блок кюветного отделения 9. После этого подсоединяют прибор к сети, тумблером 1 включают и дают ему прогреться в течение 30 мин.

2. Готовят раствор с максимальной концентрацией определяемого вещества и приступают к настройке. Для этого пользуются корректорами, имеющимися в комплекте прибора. В стакан (емкостью 50–150 мл) помещают приготовленный раствор и ставят его в кюветное отделение; закрывают крышку кюветного блока. Вместо шторки 10 вводят в оптический канал пластинку-корректор 7. Поворотом барабана шторки 11 и ручки «диапазон измерений» 3 устанавливают стрелку измерительного прибора на отметку «100» шкалы. Ручку «род работ» 4 переводят в положение «выкл».

3. Стакан со стандартным раствором в кюветном отделении заменяют стаканом с дистиллированной водой (размеры стаканов и сорт стекла должны быть одинаковыми). Ручку 4 переводят в положение «нефелометр». Диск светофильтров 12 ставят в положение 6. Вращением ручки 2 устанавливают стрелку гальванометра на «0». Снова заменяют стакан с водой на стакан со стандартным раствором и проверяют установку «100»

(п. 2). Цикл настройки повторяют до тех пор, пока не будет достигнута точная установка стрелки прибора на «100» для раствора с максимальной концентрацией и на «0» – для раствора с водой. После этого положения ручек 2 и 3 фиксируют с помощью фиксаторов.

4. В стакан-кювету поочередно помещают растворы, приготовленные для построения градуировочного графика, и измеряют их светорассеяние. При работе с быстроосаждающимися взвесьями включают магнитную мешалку б.

Работа 16.1. Турбидиметрическое (нефелометрическое) определение сульфат-иона

Сущность работы. Сульфат-ион осаждают в виде сульфата бария в хлороводородной среде в присутствии желатина как стабилизатора суспензии. Измеряют интенсивность либо рассеянного света (нефелометрический вариант), либо света, прошедшего через мутную среду (турбидиметрический вариант). Содержание сульфат-иона определяют методом градуировочного графика.

Реактивы, посуда, аппаратура. Серная кислота H_2SO_4 – 0,0025М титрованный раствор. Хлорид бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ – насыщенный раствор. Желатин – свежеприготовленный 0,5%-й раствор.

Мерные колбы вместимостью 100 и 50 мл. Бюретки вместимостью 25 мл.

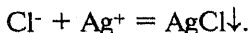
Абсорбциометр ЛМФ-69 (для нефелометрического варианта). Фотоэлектрокolorиметр любого типа (для турбидиметрического варианта).

Выполнение работы. 1. Приготовление суспензии $BaSO_4$ и построение градуировочного графика. В мерную колбу вместимостью 100 мл пипеткой помещают 20 мл стандартного раствора серной кислоты и доводят до метки водой (раствор I). Затем в мерные колбы вместимостью 50 мл вносят по 2 мл насыщенного раствора $BaCl_2$, разбавляют немного водой, прибавляют по 2 мл раствора желатина и вводят при перемешивании точно отмеренные объемы раствора I – 10; 8; 6; 4 и 2 мл (каждый из растворов готовят не раньше чем за 5 мин до начала измерений). Содержимое каждой колбы доводят до метки водой, перемешивают, переносят в кювету прибора ($l = 5$ см) и ровно через 5 мин после приготовления измеряют оптическую плотность с использованием зеленого светофильтра. В нефелометрическом методе измерения начинают с раствора, имеющего наиболее высокую концентрацию H_2SO_4 , и поступают в соответствии с правилами работы на нефелометре. Для турбидиметрического метода порядок измерения не имеет значения. По полученным данным строят градуировочный график в координатах оптическая плотность – концентрация сульфат-иона, мг/мл [или $A_{\text{каж}} - \lg c (SO_4^{2-})$ для нефелометрического варианта].

2. Анализ исследуемого раствора. Анализируемый раствор, помещенный в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой. Отбирают пипеткой точный объем (в интервале от 5 до 7 мл) разбавленного раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, куда уже добавлены BaCl_2 и желатин в таком же количестве, как и при построении градуировочного графика. Доводят до метки водой и ровно через 5 мин после приготовления измеряют оптическую плотность. По графику находят концентрацию сульфат-иона в исследуемом растворе. Рассчитывают содержание SO_3 в исследуемом растворе в миллиграммах, учитывая все произведенные разбавления.

Работа 16.2. Нефелометрическое определение хлорид-иона в электролите никелирования

Сущность работы. Электролит никелирования имеет следующий состав: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 200 г/л, NaCl – 20 г/л, H_3BO_3 – 15–20 г/л. В процессе работы количественный состав электролита может изменяться, и становится необходимой его корректировка, выполняемая на основании данных химического анализа. Содержание хлорид-иона определяют нефелометрически; оно основано на измерении кажущейся оптической плотности взвеси хлорида серебра, образующегося по реакции



Стабилизатором суспензии служит раствор желатина.

Реактивы, посуда, аппаратура. Хлорид натрия NaCl – стандартный раствор с содержанием хлорид-иона 0,5 мг/мл. Азотная кислота HNO_3 – 0,1М раствор. Нитрат серебра AgNO_3 – 0,005М раствор. Желатин – 0,5%-й раствор.

Колбы мерные вместимостью 100 и 50 мл. Пипетка вместимостью 2 мл. Бюретки вместимостью 25 мл. Нефелометр или абсорбциометр-нефелометр ЛМФ-69.

Выполнение работы. 1. Построение градуировочного графика. Для построения градуировочного графика готовят серию разбавленных стандартных растворов хлорида натрия в воде.

Для этого в мерную колбу вместимостью 100 мл пипеткой помещают 20 мл стандартного раствора NaCl , доводят до метки водой и тщательно перемешивают (раствор I). Приготовленный раствор наливают в бюретку. В мерные колбы вместимостью 50 мл вносят по 10 мл азотной кислоты, добавляют по 2 мл раствора желатина и разбавляют примерно до 25 мл водой. Затем добавляют по 10 мл раствора нитрата серебра и вводят в каждую колбу последовательно при перемешивании точно отмеренные объемы раствора I (из бюретки) – 10; 8; 6; 4 и 2 мл. Каждый из стандартных растворов рекомендуется готовить не раньше чем за 5 мин до начала измерений. Содержимое колб доводят водой

до метки, тщательно перемешивают, оставляют стоять в темноте (AgCl на свету разлагается), затем переносят в кювету прибора ($l = 5$ см) и ровно через 5 мин после приготовления измеряют кажущуюся оптическую плотность раствора $A_{\text{каж}}$ при зеленом светофильтре.

Измерения начинают с раствора, имеющего наиболее высокую концентрацию хлорид-иона (10 мл раствора I). Помещают раствор в кювету прибора и измеряют кажущуюся оптическую плотность раствора. Таким же образом измеряют $A_{\text{каж}}$ остальных приготовленных растворов.

Строят градуировочный график в координатах $A_{\text{каж}} - \lg c(\text{Cl}^-)$.

2. Анализ исследуемого раствора. В мерную колбу вместимостью 100 мл пипеткой помещают 2 мл анализируемого раствора, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают (раствор I). В мерную колбу вместимостью 50 мл вносят 10 мл азотной кислоты, 2 мл раствора желатина, разбавляют водой примерно до 25 мл, добавляют 10 мл раствора нитрата серебра, 5 мл разбавленного анализируемого раствора (раствор I), доводят до метки водой и перемешивают. Ставят колбу с раствором в темное место. Ровно через 5 мин измеряют кажущуюся оптическую плотность исследуемого раствора.

По градуировочному графику находят содержание хлорид-иона в анализируемом растворе, мг/мл. Вычисляют массовую концентрацию хлорида натрия в исходном растворе электролита, г/л.

Работа 16.3. Фототурбидиметрическое определение кальция

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

Реактивы, посуда, аппаратура. Карбонат кальция CaCO_3 (кр), высушенный при 110°C . Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0,125\text{M}$ раствор. Хлороводородная кислота $\text{HCl} - 2\text{M}$ раствор.

Колбы мерные вместимостью 100 и 50 мл. Пипетка градуированная вместимостью 10 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Фотоэлектроколориметр любого типа или абсорбциометр-нефелометр ЛМФ-69.

Выполнение работы. 1. Приготовление стандартного раствора кальция. Рассчитывают навеску CaCO_3 , необходимую для приготовления 100 мл исходного стандартного раствора с титром по кальцию $T_{\text{Ca}} = 1 \cdot 10^{-3}$ г/мл (раствор I). Навеску CaCO_3 , близкую к рассчитанной, взвешивают на аналитических весах в стакане вместимостью 50 мл и осторожно растворяют ее в 10 мл раствора HCl , добавляя кислоту постепенно, ма-

лыми порциями. Количественно переносят полученный раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки водой.

Разбавленный стандартный раствор кальция с $T_{Ca} = 1 \cdot 10^{-4}$ г/мл (раствор II) готовят разбавлением исходного раствора водой в 10 раз.

2. Построение градуировочного графика. В четыре-пять мерных колб вместимостью 50 мл приливают из бюретки по 10 мл раствора оксалата аммония, пипеткой добавляют различные (от 1 до 10 мл) объемы разбавленного стандартного раствора соли кальция (раствора II) и доводят содержимое колб до метки водой. (Растворы рекомендуется готовить с интервалом в 5 мин. Для повышения чувствительности определения можно добавить в каждую колбу 5–10 мл этилового спирта.) Растворы перемешивают, поочередно наливают в кювету оптического прибора ($l = 3$ см при работе на фотоэлектроколориметре) и через 5 мин после приготовления измеряют оптическую плотность относительно воды при зеленом светофильтре. По полученным данным строят градуировочный график в координатах оптическая плотность – концентрация кальция, г/мл*.

3. Анализ исследуемого раствора. Исследуемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. В мерную колбу вместимостью 50 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 и по графику находят концентрацию кальция в исследуемом растворе. Рассчитывают массу кальция в пробе в миллиграммах.

ВОПРОСЫ

1. «Нефело» в переводе с греч. означает «облако». Почему так называют этот метод анализа?

2. Почему термины «оптическая плотность» и «пропускание» в нефелометрии употребляются с определением «кажущиеся»?

3. В каких координатах в методе нефелометрии градуировочный график имеет нелинейный характер? Является ли это препятствием для нахождения концентрации с его помощью? В каких координатах можно получить линейную зависимость «свойство – концентрация»?

4. От каких экспериментальных условий зависит точность измерения оптической плотности мутных растворов?

5. Почему нефелометрические измерения проводят в монохроматическом свете? Какой светофильтр является оптимальным при работе со взвесями белого цвета – $AgCl$, $BaSO_4$ и др.?

*Ввиду относительно большого разброса экспериментальных данных при измерении светопропускания мутных сред рекомендуется строить градуировочный график методом наименьших квадратов (см. гл. 7).

6. Какие приборы используют в нефелометрии и турбидиметрии, в чем их принципиальное различие?

7. Какой вид имеет кривая турбидиметрического титрования ионов Pb^{2+} молибдатом аммония?

Глава 17

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

17.1. Основные количественные соотношения

Эмиссионный спектральный анализ основан на получении и изучении *спектров испускания (эмиссионных спектров)*. По положению и относительной интенсивности отдельных линий в этих спектрах проводят *качественный спектральный анализ*. Сравнительная интенсивность специально выбранных спектральных линий в спектре пробы с интенсивностью тех же линий в спектрах эталонов, определяют содержание элемента, выполняя, таким образом, *количественный спектральный анализ*.

Качественный спектральный анализ основан на индивидуальности эмиссионных спектров каждого элемента и сводится, как правило, к определению длин волн линий в спектре и установлению принадлежности этих линий тому или иному элементу. Расшифровка спектров осуществляется либо на стилоскопе (визуально), либо, чаще всего, на спектропроекторе или микроскопе после фотографирования спектров на фотопластинку.

Количественный спектральный анализ основан на том, что *интенсивность спектральных линий* элемента зависит от концентрации этого элемента в пробе. Зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации имеет сложный характер. В некотором интервале концентраций при постоянстве условий возбуждения эта зависимость выражается эмпирическим *уравнением Б.В. Ломакина*:

$$I = ac^b,$$

где I – интенсивность спектральной линии; a – постоянная, объединяющая свойства линии (искровая, дуговая линия, узкая, широкая), условия возбуждения (скорость испарения, скорость диффузии) и другие факторы; c – концентрация элемента в пробе; b – коэффициент самопоглощения.

Однако интенсивность спектральных линий зависит не только от содержания элемента в пробе, но и от условий возбуждения и парообразования (температуры источника, скорости испарения, величины испаряющейся поверхности, нестабильности горения и т.д.). Количественные определения проводят по относительной интенсивности линии, которая практически не зависит от условий возбуждения. Под относительной интенсивно-

стью линии понимают отношение ее интенсивности к интенсивности линии сравнения, принадлежащей элементу, содержание которого в пробах практически не изменяется. Часто в качестве элемента сравнения выбирают основной элемент пробы (так называемую *основу*) или специально вводят какой-нибудь элемент в одних и тех же количествах в каждую анализируемую пробу (так называемый *внутренний стандарт*).

Если I_a – интенсивность линии анализируемого компонента, I_{cp} – интенсивность линии сравнения (основы), а c – концентрация, то

$$\lg(I_a/I_{cp}) = \lg A + b \lg c.$$

Это уравнение лежит в основе всех методов количественного спектрального анализа.

Отношение интенсивностей спектральных линий может быть оценено на глаз (*визуальные методы*), с помощью микрофотометра по почернению фотопластинки (*фотографические методы*) и с помощью фотоэлементов, фотоэлектрорумножителей и т.д. (*фотозлектрические методы*).

При небольшой концентрации определяемого вещества и в нешироком интервале концентраций интенсивность излучения I линейно зависит от концентрации c :

$$I = ac,$$

что упрощает построение градуировочного графика и сам анализ. Эти условия обычно выполняются при работе пламенного фотометра.

Литература. Учебник. Ч. 2, гл. 2.

17.2. Приборы и техника измерений

Стилоскоп СЛ-11. Стилоскоп предназначен для проведения визуального спектрального анализа. Оптическая схема и внешний вид стилоскопа СЛ-11 приведены на рис. 17.1 и 17.2.

Порядок работы на стилоскопе

1. Электроды помещают на стол 4 (рис. 17.2). Нижний электрод укрепляют в патрон, вставленный в держатель так, чтобы его верхний конец находился на оптической оси прибора. Верхний электрод или испытуемый образец 5 устанавливают над нижним на поверхности стола. Расстояние между электродами должно быть в пределах 2–4 мм. Межелектродное расстояние и положение нижнего электрода регулируются рукоятками 2 и 3. Поверхность электродов должна быть хорошо зачищена.

2. Соблюдая все предосторожности (см. ниже), включают генератор возбуждения спектра. Последний позволяет вести рабо-

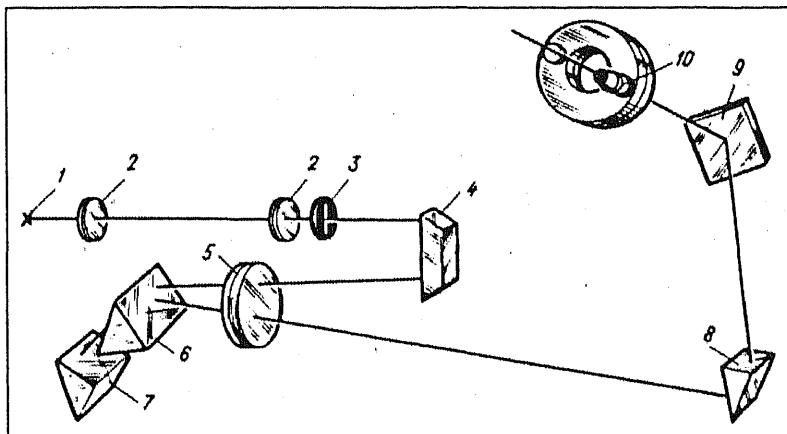


Рис. 17.1. Оптическая схема стилоскопа СЛ-11:

1 – источник возбуждения; 2 – конденсор; 3 – щель; 4 – призма; 5 – объектив; 6, 7 – диспергирующие призмы; 8 – поворотная призма; 9 – зеркало; 10 – окуляр

ту в режиме дуги переменного тока или низковольтной искры при рабочем токе 2 или 4 А. Включение дугового или искрового режима осуществляют поворотом рукоятки 1 в положение «дуга» или «искра» и тумблерами 10 и 11. Режим работы задается до включения генератора.

3. С помощью барабана 9 в поле зрения окуляра 8 вводят нужную область спектра, руководствуясь шкалой на барабане. Вращением кольца с накаткой на тубусе окуляра добиваются необходимой резкости изображения.

4. Находят в спектре нужные линии и оценивают их интенсивность либо визуальным, либо с помощью фотометрического клина, управляемого барабаном 7. Вращением барабана 7 в поле зрения вводят узкую полоску клина. Процент пропускания клина (или его плотность) определяют по шкале,

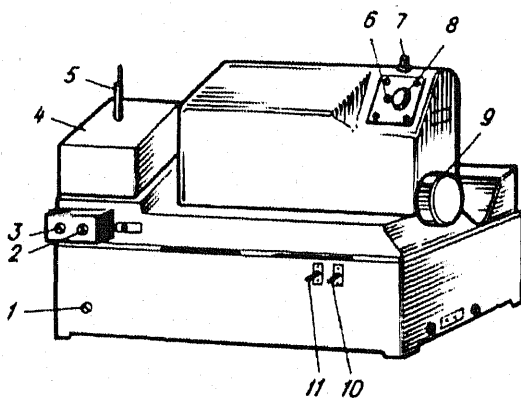


Рис. 17.2. Внешний вид стилоскопа СЛ-11

наблюдаемой в поле зрения окуляра или через глазок 6 слева от окуляра 8. При выполнении работ на стилоскопе необходимо строго придерживаться указаний относительно подставного электрода, продолжительности горения дуги и длительности наблюдения. Обычно соблюдают так называемый повторно-кратковременный режим работы генератора дуги: 5 мин работы, 5 мин перерыва.

Предосторожности при работе со стилоскопом

1. Защищать глаза от действия ультрафиолетового излучения дуги.
2. Не касаться при работе токонесущих частей, так как на них развивается напряжение до десятков тысяч вольт.
3. Опасаться ожогов об электроды после выключения прибора.
4. Следить за надежностью заземления стилоскопа и генератора.

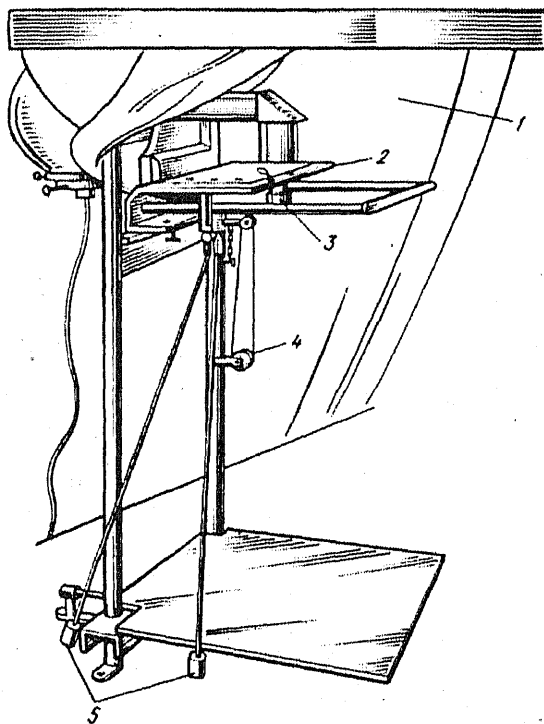
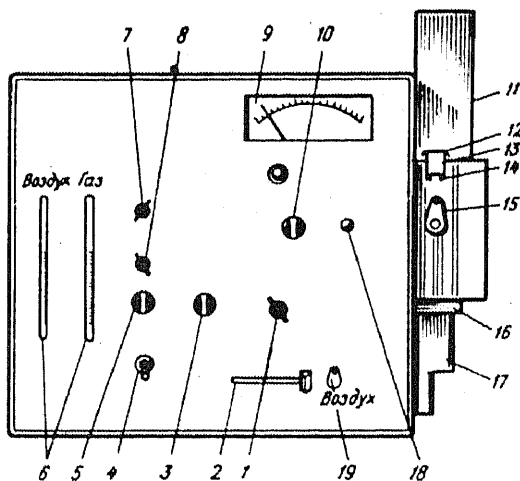


Рис. 17.3. Внешний вид спектропроектора ПС-18

Рис. 17.4. Пламенный анализатор жидкостей ПАЖ-1:

1 – ручка смещения шкалы; 2 – ручка крана подачи газа; 3 – ручка установки нуля; 4 – тумблер включения в сеть; 5, 7 – ручки чувствительности; 6 – ротаметры; 8 – ручка постоянной времени; 9 – измерительный прибор; 10 – ручка регулировки оптического клина; 11 – светозащитный кожух; 12 – крышка; 13 – защитное стекло; 14 – горелка; 15 – смотровое окно; 16 – гайка подъема горелки; 17 – узел возбуждения; 18 – ручка шторки; 19 – дроссель регулировки давления воздуха



Спектропроектор ПС-18. Спектропроектор является вспомогательным прибором при проведении спектроаналитических работ. Он дает возможность получать на экране увеличенные в 20 раз небольшие участки спектров. Внешний вид спектропроектора ПС-18 приведен на рис. 17.3.

Чтобы получить на экране увеличенное изображение спектра, поступают следующим образом.

1. Включают спектропроектор в сеть через понижающий трансформатор и реостат.

2. Фотопластинку помещают на предметный стол 2 (см. рис. 17.3) эмульсией вверх, закрывают шторы 1 и фокусируют изображение с помощью рукоятки 4 и объектива 3.

3. Вращением манипуляторов 5 передвигают стол со спектрограммой в горизонтальном и вертикальном направлениях и находят нужный участок спектра, после чего выполняют анализ.

Анализатор жидкости пламенно-фотометрический ПАЖ-1. Анализатор ПАЖ-1 предназначен для определения в растворах микроколичеств натрия, калия, лития и кальция методом пламенной эмиссионной спектроскопии.

Общий вид анализатора ПАЖ-1 изображен на рис. 17.4.

Порядок работы на установке ПАЖ-1

1. Перед началом работы подключают прибор к источникам воздуха и газа (делается лаборантом). Кран 2 «газ» закрывают. Ручка 1 «смещение шкалы» должна находиться в положении «Апр», ручки 5 «чувствительность плавно», 6 «чувствительность грубо» и 7 «постоянная времени» должны находиться в крайнем левом положении на 0, а ручка 3 «установка нуля» – в среднем

положении. Ручку 18 «шторка» задвигают до упора и проверяют в гидрозатворе наличие воды.

2. Штепсельные вилки прибора и компрессора подключают к сети 220 В; тумблер 4 «сеть» должен быть в положении «выключено». Включают компрессор и тумблер 4 «сеть» для прогрева прибора. Давление воздуха регулируют дросселем «воздух»: оно должно быть 0,8–0,9 кг/см². Открывают вентиль газового баллона и через смотровое окно 15 подносят к горелке зажженную спичку или включенную зажигалку, плавно открывая одновременно кран 2 «газ» до тех пор, пока не загорится пламя. Регулируют пламя так, чтобы оно имело голубовато-зеленый цвет и четкие внутренние конусы высотой 5–8 мм. Устанавливают на горелку защитное стекло и закрывают его крышкой 11, уменьшающей выходное отверстие для продуктов сгорания. Устанавливают светозащитный кожух 10 так, чтобы он не касался защитного стекла.

3. Ручку 1 «смещение шкалы» переключают в положение 0, ручку 6 «чувствительность грубо» – в положение 5, а ручку 5 «чувствительность плавно» – до упора по часовой стрелке. Ручкой 3 «установка нуля» при закрытой шторке устанавливают стрелку микроамперметра 8 в положение «0» и ручкой 7 устанавливают постоянную времени, которая увеличивается при вращении ручки по часовой стрелке.

4. Поворачивают диск светофильтра (на левом торце прибора) таким образом, чтобы положение указателя соответствовало определяемому элементу – Na, K, Li или Ca. Ручкой 18 «шторка» открывают световой канал (вытягивают ручку к себе до упора). Стрелка микроамперметра при этом может сместиться с нуля. Медленно поворачивая ручку 9 «клин оптический», возвращают стрелку микроамперметра на 0.

5. Подставляют под всасывающий капилляр полиэтиленовую чашку с дистиллированной водой и по изменению уровня воды в чашке и стеканию воды из гидрозатвора убеждаются в нормальной работе распылителя. Во время фотометрирования дистиллированной воды положение «нуля» может сместиться по сравнению с «сухим» пламенем. Смещение устраняют, изменяя подачу газа или положение горелки.

6. Наливают в полиэтиленовый стакан стандартный раствор, имеющий наибольшую концентрацию. Ручку 5 «чувствительность плавно» ставят в среднее положение. Подставляют стакан с раствором под всасывающий капилляр. Ставят ручку 7 «чувствительность грубо» в такое положение, чтобы колебания стрелки микроамперметра не выходили за пределы шкалы прибора, и ручкой 5 устанавливают стрелку на деление 100.

7. Убирают раствор, закрывают шторку 18 и ручкой 3 «установка нуля» устанавливают стрелку микроамперметра на 0. Открывают шторку, ставят «нулевой» раствор (дистиллированную воду) и ручкой 10 «клин оптический» устанавливают стрелку микроамперметра на 0. Заменяют «нулевой» раствор стандартным с наибольшей концентрацией и ручками 5 и 7 выводят стрелку микроамперметра на деление 100. Если при последующей установке «нулевого» раствора стрелка микроамперметра не станет на нуль, настройку прибора повторяют.

8. Установив рабочий диапазон, последовательно вводят в пламя все стандартные растворы, начиная с раствора меньшей концентрации, затем анализируемый раствор и записывают показания микроамперметра для каждого раствора. При переходе от одного раствора к другому систему промывают дистиллированной водой.

9. Измерения производят при неизменном расходе газа и воздуха и неизменном положении ручек прибора. При фотометрировании раствора стрелка микроамперметра может остановиться на каком-то делении или может колебаться около какого-то деления – это и будет отсчитываемая величина. При работе с растворами малой концентрации такие колебания могут стать значительными. Чтобы их уменьшить, поворачивают ручку 8 «постоянная времени» по часовой стрелке на 1–2 деления – колебания уменьшаются. После этого проверяют настройку прибора и растворы еще раз фотометрируют.

10. По окончании работы в течение 2 мин промывают капилляр и всасывающую систему, подставив под капилляр чашку с дистиллированной водой. Ставят ручку 1 «смещение шкалы» в положение «Арр». Ручки 5 «чувствительность плавно», 7 «чувствительность грубо» и 8 «постоянная времени» переводят в крайнее левое положение. Закрывают вентиль на газовом баллоне и, когда пламя погаснет, закрывают кран «газ» на приборе. Тумблером 4 отключают прибор от сети и выключают компрессор. Шторку 18 задвигают до упора, и когда остынет кожух 11, закрывают прибор чехлом.

Растворы из чашек выливают, чашки моют и помещают в футляр.

Указания по технике безопасности при работе на приборе

Студент должен изучить особую инструкцию по технике безопасности при работе на фотометре ПАЖ и пройти собеседование с преподавателем. Допуск к работе удостоверяется подписями студента и преподавателя в специальном журнале.

Фотометр фотоэлектрический пламенный ПФМ. Этот прибор предназначен для количественного анализа элементов методом пламенной эмиссионной спектроскопии. В качестве горючего

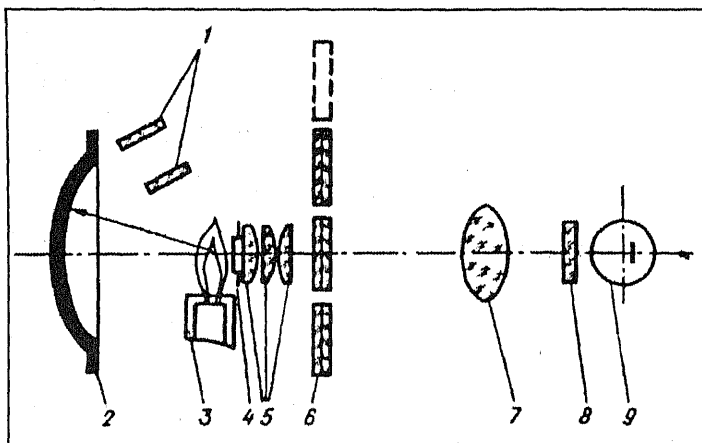


Рис. 17.5. Оптическая схема пламенного фотометра ПФМ:

1 – защитное стекло смотрового окна; 2 – рефлектор; 3 – горелка; 4 – диафрагма; 5 – конденсор; 6 – светофильтр; 7 – линза; 8 – защитное стекло перед фотоэлементом; 9 – фотоэлемент

газа используются ацетилен, пропан-бутан в баллонах или природный газ. Монохроматизаторами служат интерференционные светофильтры: в комплект прибора входят светофильтры для анализа Li, Na, K, Ca. По требованию заказчика могут быть поставлены светофильтры, позволяющие определять Sr, Rb, Cs, Ba, V, Cr, Mn и Mg. Приемником излучения является мультищелочной фотоэлемент Ф-9, измерительным прибором – микроамперметр М-907. Оптическая схема пламенного фотометра ПФМ приведена на рис. 17.5.

Комплект фотометра ПФМ (рис. 17.6) состоит из двух блоков: блока компрессора 17 и фотометра 3. Блок компрессора соединяется с фотометром электрическим шнуром через разъем и шлангом для подачи воздуха.

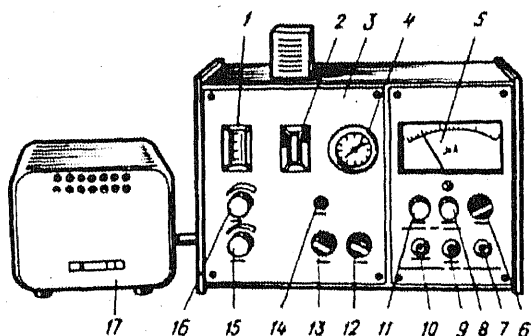
Порядок работы на фотометре ПФМ

1. С помощью штепсельной вилки подсоединяют фотометр к электрической сети. Включают тумблер 9 (см. рис. 17.6) и прогревают электросхему в течение 15 мин.

2. Рукоятку «диафрагма» 13 устанавливают в положение, соответствующее полному перекрытию светового потока, ручку 6 – в положение «1000» (минимальная чувствительность фотометра) и ручками «грубо» 8 и «точно» 11 устанавливают стрелку микроамперметра на нуль.

Рис. 17.6. Пламенный фотометр ПФМ:

1 – ротаметр для измерения расхода газа; 2 – смотровое окно для наблюдения за пламенем; 3 – фотометр; 4 – манометр; 5 – микроамперметр; 6 – ручка чувствительности; 7 – окно сигнальной лампы; 8, 11 – ручки потенциометров «грубо» и «точно»; 9, 10 – тумблеры включения прибора и компрессора; 12 – ручка переключения светофильтров; 13 – ручка перекрытия светового пучка; 14 – кнопка поджигания пламени горелки; 15 – ручка регулятора давления воздуха; 16 – ручка регулятора расхода газа; 17 – компрессор



3. Тумблером 10 включают компрессор и регулятором 15 «воздух» устанавливают давление по манометру 4 в пределах 0,04 МПа (0,4 ат).

4. Убеждаются в том, что распылитель всасывает жидкость из стакана и вентиль на редукторе баллона для газов закрыт. Проверяют работу блока поджига: при нажатии на кнопку 14 над колпачком горелки должна проскакивать прерывистая искра.

5. Открывают вентиль на редукторе баллона и, плавно поворачивая ручку 16, подают газ в горелку. Наблюдают по ротаметру 1 за увеличением расхода газа. Для ацетилена и природного газа расход должен быть в пределах 6–20 делений по шкале ротаметра, для пропан-бутана – 3–10 делений. Одновременно с подачей газа в горелку нажимают кнопку поджигания 14 до тех пор, пока не произойдет воспламенение газа. Наблюдение ведут через смотровое окно 2.

6. Регулируя расход газа (ручка 16) и воздуха (ручка 15), добиваются, чтобы конусы пламени не были сильно вытянутыми, имели голубое свечение, были ярко очерчены и горели спокойно, без мерцания.

7. Ручкой 12 устанавливают необходимый светофильтр. Ручку 6 ставят в положение 1 (максимальная чувствительность), диафрагму 13 – в среднее положение, вводят в пламя через распылитель дистиллированную воду и ручками 8 и 11 устанавливают стрелку микроамперметра на нуль.

8. Поочередно вводят в пламя стандартные растворы, начиная с наиболее разбавленного, и каждый раз снимают показания микроамперметра.

Перед фотометрированием очередного раствора промывают систему дистиллированной водой, проверяя каждый раз, не изменилось ли нулевое положение стрелки микроамперметра. Если стрелка отклонилась от нулевого положения, ручками 8 и 11 ее снова устанавливают на нуль.

9. Во время измерений расход газа и давление воздуха должны быть постоянными.

С увеличением концентрации растворов чувствительность фотометра может быть уменьшена с помощью ручки 6. Если же, наоборот, во время измерений обнаружится недостаток чувствительности, ручку 13 устанавливают в положение максимального пропускания светового пучка.

При фотометрировании раствора с неизвестной концентрацией устанавливают ручку 6 в положение «1000», соответствующее наименьшей чувствительности, а затем увеличивают чувствительность до тех пор, пока удастся снять показания по микроамперметру.

10. По окончании работы закрывают вентиль подачи газа сначала на баллоне, а затем на редукторе. Промывают горелку дистиллированной водой через распылитель. Отключают компрессор и выключают питание фотометра.

Указания по технике безопасности при работе на приборе

К работе допускаются только лица, изучившие специальную инструкцию по технике безопасности при работе на фотометре ПФМ. После собеседования с преподавателем студент ставит свою подпись в журнале, что удостоверяет усвоение им правил работы.

Работа 17.1. Качественный анализ образца с помощью стилоскопа

Сущность работы. Определяют длины волн неизвестных линий в спектре образца и с помощью таблиц и дисперсионной кривой производят их отождествление, т.е. устанавливают элементы, которым принадлежат эти линии.

Аппаратура и принадлежности. Стилоскоп. Угольные электроды. Таблица спектральных линий, дисперсионная кривая.

Выполнение работы. С помощью стилоскопа рассматривают спектр образца в заданной области длин волн. Допустим, что в этой области наблюдаются три интенсивные линии. Необходимо установить, каким элементам они принадлежат.

Для этого наводят стрелку окуляра поочередно на каждую из них и устанавливают, например, что положение шкалы барабана соответствует 60, 56 и 50 делениям. По кривой дисперсии

определяют, что этим делениям соответствуют длины волн: $\lambda = 480,5 \pm 0,5$ нм, $\lambda = 472,0 \pm 0,5$ нм, $\lambda = 468,0 \pm 0,5$ нм.

Сравнивая полученные данные с длинами волн элементов в таблицах, находят, что интенсивные линии в области:

- 1) $\lambda = 480,5 \pm 0,5$ нм имеют цинк, кобальт, никель;
- 2) $\lambda = 472,0 \pm 0,5$ нм имеют цинк, висмут, таллий;
- 3) $\lambda = 468,0 \pm 0,5$ нм имеют цинк, кобальт, никель, титан, таллий.

Элементу Zn принадлежат линии во всех трех исследуемых областях спектра. Поэтому необходимо аналитические линии Zn сравнить с теми, которые видны в спектре образца. Следует посмотреть по таблицам спектральных линий (см. приложение 1) аналитические линии кобальта, никеля и таллия. Смотреть линии титана и висмута нет необходимости, так как каждая из них отмечена только один раз. Из таблицы спектральных линий видно, что для цинка характерны три синие линии $\lambda = 481,0$; $472,2$ и $468,0$ нм с интенсивностью $I = 400$ и красная линия $\lambda = 636,3$ нм и с $I = 1000$. Если в анализируемой пробе есть цинк, то в спектре будет видна линия с $\lambda = 636,3$ нм. Устанавливают барабаны на $\lambda = 636,3$ нм и проверяют наличие этой линии. В спектре пробы эта линия видна, следовательно, и остальные линии ($480,5$; $472,0$; $468,0$ нм) принадлежат цинку.

Если на стилоскопе ведется серийный анализ на несколько определяемых элементов, то на барабане отмечают индексами положение выбранных линий. Чтобы привязать к длинам волн и цвету спектральных линий, рекомендуется зарисовать цветными карандашами наблюдаемую картину спектра на миллиметровой бумаге.

Работа 17.2. Полуколичественный анализ стали с помощью стилоскопа методом гомологических пар

Сущность работы. Метод основан на отыскании в спектре вещества линий определяемого элемента и оценке их относительной интенсивности. Оценка производится путем визуального сравнения интенсивности линий определяемого элемента с интенсивностью линий основы. По результатам оценки и табличным данным определяют приблизительное содержание элемента в сплаве (%).

Аппаратура и принадлежности. Стилоскоп СЛ-11. Дисперсионная кривая стилоскопа. Планшеты с изображением спектра. Железный электрод.

Выполнение работы. На анализируемом образце с помощью напильника или наждачной бумаги зачищают площадку размером не менее 20×20 мм и помещают образец на стол стилоскопа. Подставной железный электрод, заточенный до угла 60° ,

устанавливается с помощью специального шаблона на расстоянии 3 мм от анализируемого образца. Затем включают генератор в сеть и зажигают дугу. Маховичком отсчетного барабана 9 (см. рис. 17.2) устанавливают в поле зрения окуляра выбранный участок спектра, пользуясь для ориентировки дисперсионной кривой прибора. Путем вращения накатной части тубуса окуляра добиваются максимальной четкости спектра.

Рассматривание спектра железа показывает, что он состоит из более или менее легко запоминающихся групп линий. Так, в фиолетовой области 425,0–434,0 нм имеется около десятка ярких линий, многие из которых расположены на почти одинаковом расстоянии друг от друга. Хорошо видны три яркие линии 438,4; 440,4 и 441,5 нм. В области 450,0–460,0 нм обращает на себя внимание группа ярких линий 452,5; 452,8 и 453,1 нм. В зелено-голубой части спектра хорошо заметны двойные линии 487,0; 489,0 и 492,0 нм. Среди желтых линий легко различают такие линии, как 549,7; 550,1; 550,7 нм, а также 557,0; 557,3 и 557,6 нм. Подобные линии являются как бы вехами и позволяють легко ориентироваться в спектре.

При анализе сплавов обычно зажигают дугу на железный электрод и, пользуясь дисперсионной кривой прибора, а также схематическим изображением спектра железа, находят нужную для работы область спектра.

Для анализа, например, на марганец необходимо найти по таблице, прилагаемой к прибору, группу Mn (символы 1, 2, 3 и т.д. в таблице чисто условны) и установить по дисперсионной кривой, какому делению барабана соответствует определяемая линия (например, Mn_1 – 482,8 нм соответствует делению 99,5 шкалы стилоскопа). Вместе с этой линией марганца находят линии сравнения, принадлежащие основному компоненту сплава, в данном случае железу (это Fe_2 – 485,9 нм и Fe_3 – 487,1 нм). Всматриваясь в спектр, производят сравнение яркостей линий 1, 2 и 3. Оценив их относительную яркость, по таблице, прилагаемой обычно к прибору, находят приблизительное содержание определяемого компонента.

Если интенсивность линии 1 почти равна интенсивности линии 2 ($I_1 = I_2$) или даже немного ярче ее, то содержание марганца в образце равно 0,7–1,0%, так как по таблице $I_1 = I_2$ при 0,6–0,7% марганца, а $I_1 > I_2$ при 1% и выше. Аналогично проводится определение хрома, никеля и других компонентов в сталях и цветных сплавах.

При определении, например, ванадия в сплаве на медной основе используют следующие линии ванадия (в скобках условный номер): 437,9 (1), 439,0 (2), 439,5 (3) и линию основы с

длиной волны 437,6 (4). При равенстве интенсивностей $I_1 = I_4$ содержание ванадия в сплавах 0,15%; если $I_2 = I_4$, то в образце 0,80% V, и при $I_3 = I_4$ содержание ванадия составляет 0,50%.

Аналитические группы линий на каждый элемент приводятся в таблицах-приложениях к прибору. В таких приложениях, как правило, даются вид участка спектра, где находится аналитическая группа линий, длины волн этих линий и соотношение их интенсивностей при различной массовой доле компонента (%).

Работа 17.3. Качественный анализ с помощью спектропроектора ПС-18

Сущность работы. Спектрограмма сплава или другого образца, полученная на спектрографе ИСП-28, качественно расшифровывается с помощью спектропроектора ПС-18. Расшифровка сводится к определению основы сплава (т.е. главного элемента сплава) или примесей, а также к нахождению в сплаве заданных элементов.

Аппаратура и принадлежности. Спектропроектор ПС-18. Дисперсионная кривая. Таблица спектральных линий. Планшеты с изображением спектра железа. Спектрограмма с исследуемым спектром.

Выполнение работы. Помещают изучаемую спектрограмму на стол 2 (см. рис. 17.3) эмульсией вверх. При перемещении спектрограммы манипуляторами 5 вправо и влево изображение спектра должно оставаться в поле зрения.

Процируют спектрограмму пробы со снятым встык дуговым спектром железа на экран спектропроектора и фокусируют изображение спектра вращением рукоятки 4.

Определяют область спектра, в которой расположена исследуемая линия спектра пробы (с помощью дисперсионной кривой прибора и миллиметровой шкалы). Отыскивают в атласе спектральных линий планшет, содержащий соответствующий участок спектра железа. Кладут планшет на экран спектропроектора так, чтобы линии одинаковой длины волны в спектре железа на экране и на планшете совпадали.

Устанавливают, с какой из отмеченных на планшете линий элементов совпадает та или другая исследуемая линия. Результаты записывают в таблицу (символ элемента, длину волны, интенсивность линии).

При определении основы сплава или примесей следует обращать внимание на число линий, соответствующих определяемому элементу, и на их интенсивность. Как правило, тот элемент, для которого в таблице результатов записано наибольшее число исследованных интенсивных линий, принимают за основу сплава. И наоборот, при определении примесей ориентируются на линии с малой интенсивностью. Однако для оконча-

тельного вывода необходимо учитывать возможные осложнения, обусловленные тем, что в атласе спектральных линий, которым пользуются при выполнении данной работы, приведены лишь наиболее интенсивные линии элементов. Поэтому не исключена возможность того, что:

1) на линию, которая отмечена в планшете атласа и которая совпала с исследуемой линией, накладывается линия спектра другого элемента, не являющаяся в его спектре наиболее интенсивной и по этой причине в атласе не указанная;

2) на планшете не оказывается линий, совпадающих с линией исследуемого спектра.

В первом случае следует выяснить, какие элементы, кроме указанного на планшете, содержат в своих спектрах линию с длиной волны, близкой к длине волны исследуемой линии (в пределах $\pm 0,05$ нм). Для этого сначала из таблицы, приведенной в приложении 1, выписывают 2–3 наиболее чувствительные (или так называемые *последние*) линии отмеченного на планшете элемента и находят их в изучаемом спектре.

Если «последние» линии обнаружены и соотношение интенсивностей всех рассматриваемых линий соответствует табличным данным, то исследуемая линия отождествлена: она относится к спектру элемента, указанного на планшете (интенсивность линий указана на планшете цифрой справа вверху от индекса элемента).

Если же «последние» линии не обнаружены или соотношение интенсивностей рассматриваемых линий не соответствует табличным данным, то из специального справочника спектральных линий следует выписать все элементы, линии которых совпадают или близки к исследуемой линии в пределах разрешающей способности спектрального прибора, т.е. в пределах $\pm 0,05$ нм. Из всех выписанных элементов следует исключить такие, которые заведомо не могут присутствовать в исследуемой пробе (например, газы), а также элементы, линии которых практически не появляются в выбранном источнике возбуждения (т.е. в дуге). Оставшиеся в поиске элементы отождествляют при помощи соответствующих «последних» линий. Во втором случае, т.е. когда на планшете нет линии исследуемого спектра, прибегают к определению длины волны исследуемой линии и ее отождествлению. Для этого выбирают в спектре железа по обе стороны от исследуемой линии две линии железа, которые различаются между собой длинами волн не более чем на 1 нм. Выписывают длины волн в спектре железа из атласа (λ_1 и λ_2), затем линейкой или миллиметровой бумагой измеряют расстояние на экране спектропроектора (в мм) между исследуемой линией и обеими линиями железа (соответственно a_1 и a_2). Длину волны исследу-

дуемой линии рассчитывают по уравнению

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{a_1}{a_1 + a_2} \quad (17.1)$$

или

$$\lambda_x = \lambda_2 - (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{a_2}{a_1 + a_2},$$

где λ_x – длина волны исследуемой линии; $\lambda_2 - \lambda_1$ – разность длин волн выбранных линий железа; $a_1 + a_2$ – расстояние между выбранными линиями железа (измеряется с точностью $\pm 0,5$ мм).

Определив λ_x , производят ее отождествление следующим образом. Пусть при определении основы сплава длина волны исследуемой линии оказалась равной 368,36 нм. В действительности при точности измерения $\pm 0,05$ нм исследуемая линия может иметь длину волны в интервале 368,31–368,41 нм. В таблице спектральных линий в этих пределах находим следующие элементы:

λ , нм	Элемент	Интенсивность	
		дуга	искра
368,35	Sb	–	4
368,35	Pb	3	10
368,31	V	6	3

Таким образом, исследуемая линия может принадлежать по крайней мере трем элементам, так как каждый из них может входить в состав сплава или быть его основой. При решении этой задачи надо учесть интенсивность линии в использованном источнике возбуждения, например в искре. Поскольку при определении основы сплава обычно выбирают самые интенсивные линии, то наиболее вероятной линией будет линия 368,35 нм, имеющая интенсивность 10 и принадлежащая свинцу.

Для окончательного ответа на вопрос, что составляет основу сплава, необходимо отождествить и другие исследованные линии. Основой сплава будет тот элемент, который повторится либо для всех, либо для большинства исследованных линий.

С помощью микроскопа МИР-12 можно также решить задачу о наличии в исследуемом спектре линий заданного элемента.

Нахождение в спектре пробы линий заданного элемента. Выписывают из таблицы спектральных линий (см. приложение 1) наиболее чувствительные («последние») линии искомого элемента. С помощью дисперсионной кривой и планшетов спектральных линий на спектропроекторе находят в спектре железа те линии, между которыми должны располагаться выписанные «последние» линии. Измеряют

расстояние ($a_1 + a_2$) между линиями железа, составляют пропорцию и получают выражение

$$a_1 = \frac{\lambda_x - \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (a_1 + a_2),$$

где a_1 – расстояние от первой линии железа (она расположена слева) до линии искомого элемента, мм; $a_1 + a_2$ – расстояние между выбранными линиями железа (измеряется с точностью $\pm 0,5$ мм), мм; $\lambda_x - \lambda_1$ и $\lambda_2 - \lambda_x$ – разности соответствующих длин волн, нм.

Если в изучаемом спектре обнаружена линия, положение которой удовлетворяет условию $a_{1(\text{расч})} = a_{1(\text{измер})} \pm 0,5$ мм, то найденная линия соответствует заданному элементу. Окончательный вывод о присутствии в пробе заданного элемента следует сделать после обнаружения всех выписанных чувствительных линий элемента.

Эту же задачу – определение в спектре пробы заранее заданных элементов – можно решить также с помощью атласа. Для этого разыскивают в атласе «последние» линии этих элементов и совмещают соответствующие планшеты с изображением спектра пробы на экране спектропроектора. При обнаружении в спектре пробы нескольких «последних» линий элемента с соотношением интенсивностей, указанным в атласе или таблице, можно считать, что данный элемент присутствует в пробе. «Последние» линии приведены в приложении 1.

Работа 17.4. Пламенная эмиссионная спектроскопия. Определение калия в поваренной соли

Сущность работы. Определение основано на фотометрировании излучения калия в пламени с использованием метода градуировочного графика. В качестве основы при построении графика используется ацетат натрия. Различие в длинах волн аналитических линий для натрия (589,0 и 589,6 нм) и для калия (766,5 и 769,9 нм) так велико, что можно определить один элемент в присутствии другого.

Реактивы, посуда, аппаратура. Кислота уксусная CH_3COOH (х.ч.) – ледяная. Натрий уксуснокислый $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 1М раствор. Стандартный раствор калия с концентрацией 1 мг/мл; готовят растворением точной навески хлорида калия в воде.

Флаконы полиэтиленовые вместимостью 100 мл. Стаканчики полиэтиленовые вместимостью 50–100 мл. Колбы мерные вместимостью 100 мл. Пипетки вместимостью 2, 5, 10 и 25 мл. Капельница стеклянная. Фотометр пламенный любого типа.

Все растворы и воду необходимо хранить в полиэтиленовой или кварцевой посуде.

Выполнение работы. 1. Приготовление стандартных растворов и построение градуировочного графика. Перед работой разбавляют водой стандартный раствор КСl так, чтобы получить разбавленный стандартный раствор с концентрацией калия 10 мкг/мл.

В мерные колбы вместимостью 100 мл помещают по 5 мл раствора ацетата натрия, по 1,5 мл уксусной кислоты (**под тягой!** Для наполнения пипетки пользоваться грушей) и различные (от 5 до 30 мл) точно отмеренные объемы разбавленного стандартного раствора КСl. Доводят растворы водой до метки, перемешивают и наливают в полиэтиленовые стаканы. Аналогично готовят раствор «холостой» пробы, содержащий все реактивы за исключением КСl. Фотометрируют полученные растворы в соответствии с порядком работы на данном приборе ($\lambda = 769,9$ нм) и строят график в координатах показание прибора – концентрация калия.

2. Приготовление и анализ исследуемого раствора. Навеску анализируемой соли массой примерно 4 г взвешивают на аналитических весах, переносят в полиэтиленовый стакан и растворяют в 25 мл воды. Приливают осторожно, отдельными порциями, 6 мл уксусной кислоты и тщательно перемешивают. Переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой и после перемешивания переливают для хранения в полиэтиленовый флакон. Отбирают 5 мл полученного раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл, приливают 1,5 мл уксусной кислоты, доводят объем раствора водой до метки, перемешивают и наливают в полиэтиленовый стакан. Фотометрируют раствор в тех же условиях, что и стандартные растворы. По градуировочному графику находят c_x – концентрацию в исследуемом растворе и рассчитывают массовую долю (%) иона калия в поваренной соли, учитывая произведенные разбавления.

Работа 17.5. Пламенная эмиссионная спектроскопия. Определение натрия, калия, кальция в соках методом добавок

Сущность работы. Одновременное определение натрия, калия и кальция основано на существенном различии спектров излучения этих элементов, возбужденных в пламени горелки: длина волны излучения атомов натрия равна 589, калия – 768, кальция 622 нм. Это позволяет выполнять анализ смеси указанных элементов без их разделения. Метод добавок дает возможность проводить определение каждого из элементов в растворах сложного состава.

Реактивы, посуда, аппаратура. Хлорид натрия NaCl (кр.; х.ч.). Хлорид калия KCl (кр.; х.ч.). Карбонат кальция CaCO₃ (кр.; х.ч.). Хлороводородная кислота HCl – 2М раствор.

Колбы мерные вместимостью 100 мл и 500 мл. Стаканы для взятия навесок вместимостью 20–50 мл. Пипетки градуированные вместимостью 5, 10 и 20 мл. Пламенный фотометр любого типа.

Выполнение работы. 1. Приготовление стандартных растворов и построение градуировочных графиков. Стандартные растворы калия и натрия готовят растворением точных навесок их хлоридов в воде. Для приготовления стандартного раствора кальция точную навеску CaCO₃ растворяют в 2М HCl. Препараты соответствующих солей взвешивают в стаканах вместимостью 20–50 мл: NaCl – массой около 0,13 г, KCl – около 0,1 г, CaCO₃ – около 1,25 г. Растворяют навески в воде (NaCl, KCl) или минимальном объеме 2М HCl (CaCO₃) и переносят растворы в мерные колбы вместимостью 500 мл, обмывая стаканы водой. Доводят растворы до метки водой и тщательно перемешивают. Концентрация элементов в полученных растворах будет: калия, натрия – около 0,1 мг/мл, кальция – около 1 мг/мл. Точные концентрации стандартных растворов рассчитывают по массе взятых навесок.

Для построения градуировочных графиков готовят три серии растворов – по три раствора каждого элемента. Так, для приготовления серии растворов при определении натрия в три мерные колбы вместимостью 100 мл помещают по 5 мл исследуемого раствора (сока) и в две из трех колб добавляют разные объемы стандартного раствора NaCl – 10 и 20 мл. Доводят растворы до метки водой и перемешивают. Аналогично готовят серии растворов для определения калия и кальция.

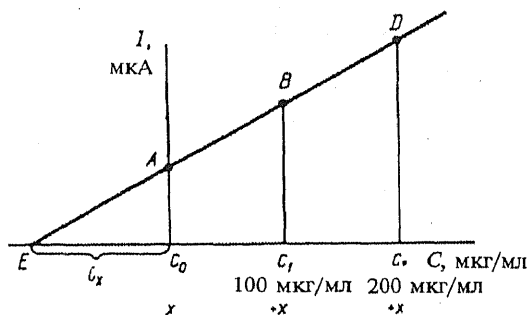
Приготовленные растворы наливают в полиэтиленовые стаканы и распыляют в пламени горелки, записывая отклонения стрелки гальванометра. Перед определением каждого элемента устанавливают соответствующий светофильтр. При переходе от одного раствора к другому систему промывают, опуская всасывающий капилляр в стакан с дистиллированной водой. По полученным данным строят график в координатах показание прибора – концентрация элемента.

2. Определение содержания элемента в исследуемом растворе. Концентрацию К (Na, Ca) находят либо по графику (рис. 17.7), либо по формуле

$$c_x = c_{\text{доб}} \frac{I_x}{I_{x+\text{доб}} - I_x},$$

где c_x – концентрация определяемого элемента; I_x и $I_{x+\text{доб}}$ – показания прибора при фотометрировании исследуемого раствора без и с добавкой стандартного раствора определяемого элемента.

Рис. 17.7. Определение концентрации вещества графическим способом по методу добавок



Используя найденное значение c_x , рассчитывают массу определяемого элемента в анализируемой пробе, учитывая произведенные разбавления.

ВОПРОСЫ

1. Почему в эмиссионных спектрах могут обнаруживаться линии натрия, даже если натрий не входит в состав исследуемого объекта?
2. В спектральной лаборатории имеются два набора планшетов со спектром железа – атласы дуговых и искровых линий. Каким из них следует пользоваться при проведении качественного анализа и каким – для количественного? Поясните свой ответ.
3. Какими способами можно определить длину волны линии в спектре на фотопластинке? Какие приборы и принадлежности для этого необходимы? С какой целью проводится измерение длин волн спектральных линий?
4. В чем различие между спектрографом, спектрометром и спектроскопом?
5. Почему метод пламенной эмиссионной спектроскопии особенно популярен при определении щелочных и щелочно-земельных металлов?
6. Какой вид имеет зависимость «свойство – концентрация» в методе эмиссионной спектроскопии пламени?
7. Можно ли методом пламенной эмиссионной спектроскопии определять несколько элементов в растворе без их разделения?
8. Приведите принципиальную оптическую схему пламенного фотометра и опишите принцип действия прибора.

Глава 18

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

18.1. Основные количественные соотношения

Физическую основу атомно-абсорбционной спектроскопии составляет поглощение резонансной частоты газообразными атомами. Если на невозбужденные атомы направить излучение света с резонансной частотой поглощения атомов, то излучение будет поглощаться атомами, а его интенсивность уменьшится. Таким образом, если в эмиссионной спектроскопии концентрация вещества связывалась с интенсивностью излучения, которое

было прямо пропорционально числу возбужденных атомов, то в атомно-абсорбционной спектроскопии аналитический сигнал (уменьшение интенсивности излучения) связан с количеством невозбужденных атомов.

Число атомов в возбужденном состоянии не превышает 1–2% от общего числа атомов определяемого элемента в пробе, поэтому аналитический сигнал в атомно-абсорбционной спектроскопии оказывается связан с существенно большим числом атомов, чем в эмиссионной спектроскопии, и, следовательно, в меньшей степени подвержен влиянию случайных колебаний при работе атомно-абсорбционного спектрофотометра.

Уменьшение интенсивности резонансного излучения в условиях атомно-абсорбционной спектроскопии подчиняется экспоненциальному закону убывания интенсивности в зависимости от длины слоя и концентрации вещества, аналогичному закону Бугера – Ламберта – Бера. Если I_0 – интенсивность падающего монохроматического света, а I – интенсивность этого света, прошедшего через пламя, то величину $\lg I_0/I$ можно назвать оптической плотностью. Концентрационная зависимость оптической плотности выражается уравнением

$$\lg I_0/I = A = klc,$$

где k – коэффициент поглощения; l – толщина светопоглощающего слоя (пламени); c – концентрация.

Постоянство толщины светопоглощающего слоя, т.е. пламени, достигается с помощью горелок специальной конструкции.

Оптическая плотность согласно уравнению прямо пропорциональна концентрации вещества. Опыт показывает, что зависимость оптической плотности от концентрации часто оказывается не строго линейной. Отклонения от линейности вызываются несколькими причинами, среди которых наиболее существенное значение имеют такие, как нестабильность работы различных узлов спектрофотометра (источника возбуждения и др.), немонохроматичность линий испускания, вызванная сверхтонкой структурой, образование в пламени различных соединений определяемых элементов с кислородом или сопутствующими элементами и т.д. В практике анализа обычно применяют метод градуировочного графика и метод добавок.

Л и т е р а т у р а. Учебник. Ч. 2, гл. 4.

18.2. Приборы и техника измерений

Принципиальная схема спектрофотометра для измерения атомного поглощения приведена на рис. 18.1. Отечественное приборостроение в этой области развивается довольно интенсивно. В настоящее время на смену приборам типа «Сатурн» появились

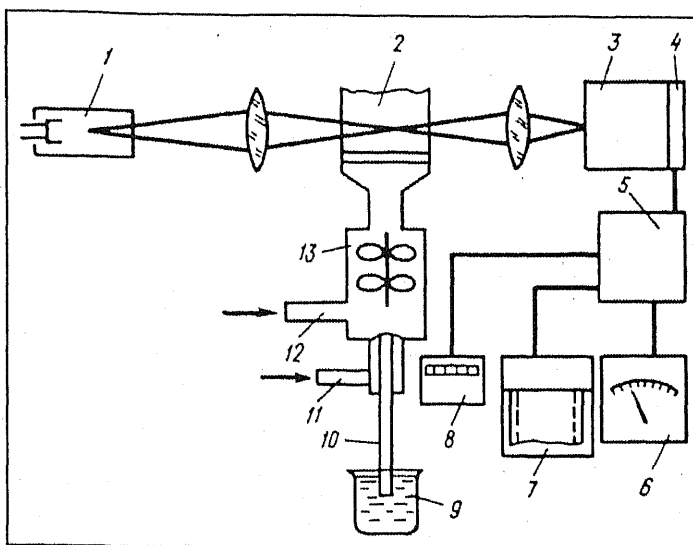


Рис. 18.1. Блок-схема атомно-абсорбционного спектрофотометра:

1 – источник резонансного излучения; 2 – горелка; 3 – монохроматор; 4 – детектор; 5 – усилитель; 6 – стрелочный прибор; 7 – самописец; 8 – цифрорпечатающее устройство; 9 – сосуд с раствором; 10 – распылитель; 11, 12 – ввод окислителя и топлива; 13 – распылительная камера

пламенные спектрофотометры под общим названием «Спектр», последними моделями которых являются «Спектр-5» и «Спектр-5-1». Большие возможности открывают спектрофотометры с двумя видами атомизаторов – пламенным и непламенным. В качестве последнего широко используют графитовую кювету Львова. Отечественная промышленность освоила серийный выпуск комплекса «Графит-2», предназначенного для электротермической атомизации вещества. Это устройство может быть установлено на пламенные спектрофотометры как отечественного, так и зарубежного производства. При этом появляется возможность снизить пределы обнаружения элементов на 2–3 порядка по сравнению с пределами при атомизации в пламени. Комплекс «Графит-2» удобен также из-за наличия автодозатора жидкости, позволяющего автоматизировать процесс анализа методом добавок.

Серийно выпускается атомно-абсорбционный спектрофотометр С-115М1 – моноблочный прибор с однолучевой зеркальной оптикой. Диспергирующим элементом в нем служит дифракционная решетка с числом штрихов 1800/мм, что позволяет выделить спектральный интервал 0,1 нм. Атомизатор – пламенный; возможна установка электротермического атомизатора типа «Графит-2».

В качестве более совершенного прибора для атомно-абсорбционного анализа следует отметить комплекс типа КАС-120, в состав которого входят спектрофотометр С-115М1, автомат подачи пробы в пламя и программируемая вычислительная машина «Искра-1030». Этот прибор имеет цифровую систему регистрации, а ЭКВМ «Искра» выполняет функции управления и обработки информации. Набор программ позволяет оптимизировать условия измерений. Связь со спектрофотометром осуществляется через дисплей ЭКВМ в диалоговом режиме. Набор блоков позволяет комплектовать на базе комплекса аналитические системы различной степени сложности, в том числе автоматизированную систему для массовых анализов производительностью до 250 анализов в час.

Появились сообщения о приборах с новым типом атомизатора – спиральным. Быстрое совершенствование отечественных приборов для атомно-абсорбционного анализа и наличие в лабораториях различных моделей затрудняет выбор прибора, описание которого следовало бы привести. Для практики можно рекомендовать воспользоваться техническим описанием того прибора, который имеется в данной лаборатории.

Работа 18.1. Определение цинка в бронзах

Сущность работы. Определение основано на измерении интенсивности атомного поглощения цинка при 213,8 нм, распыленного в пламени газовой смеси ацетилен – воздух или пропан – бутан – воздух, обогащенной кислородом. Концентрацию цинка находят методом градуировочного графика.

Реактивы, посуда, аппаратура. Кислота азотная HNO_3 – концентрированная. Кислота хлороводородная HCl (конц.) – 1М раствор и 20%-й раствор. Цинк металлический (х.ч.).

Колбы мерные вместимостью 50, 100, 250 мл и 1 л. Пипетки градуированные вместимостью 5 и 10 мл. Пипетки простые вместимостью 10 и 20 мл. Стаканы химические вместимостью 100 мл. Спектрофотометр атомно-абсорбционный.

Выполнение работы. 1. Растворение навески бронзы и приготовление раствора для анализа. Точную навеску бронзы массой около 0,5 г помещают в стакан, приливают 10 мл смеси концентрированных кислот HNO_3 и HCl (1:3) и растворяют при небольшом нагревании. После растворения переносят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл, обмывая стенки стакана и доводя до метки 1М раствором HCl . Пипеткой отбирают 1 мл полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки 1М раствором HCl .

2. Приготовление растворов для построения градуировочного графика. Навеску металлического

Таблица 18.1. Состав серии стандартных растворов цинка

№ п/п	Раствор цинка	V_{Zn} , мл	№ п/п	Раствор цинка	V_{Zn} , мл
1	—	0	4	III	10,0
2	III	2,5	5	II	1,5
3	III	5,0	6	II	2,0

цинка массой около 0,5 г взвешивают на аналитических весах и растворяют в стакане в 20 мл 20%-го раствора HCl. Переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят до метки водой. Рассчитывают по навеске титр полученного раствора по цинку (раствор I). Из раствора I готовят разбавленные растворы цинка (II и III), используемые для построения градуировочного графика. Аликвоту 20 мл раствора I переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 20 мл 1М раствора HCl и доводят до метки водой (раствор II). Затем 10 мл раствора II помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 20 мл 1М раствора HCl и воду до метки (раствор III).

Серию стандартных растворов цинка готовят в соответствии с табл. 18.1. Указанные в таблице объемы растворов цинка помещают в мерные колбы вместимостью 100 мл и доводят до метки 1М раствором HCl.

3. Измерения и расчет. Устанавливают размах шкалы по первому и последнему стандартным растворам цинка, подбирая оптимальные условия для получения сигнала в зависимости от марки прибора. Измеряют атомное поглощение стандартных растворов цинка ($\lambda = 213,8$ нм) и по полученным данным строят график в координатах величина сигнала – концентрация Zn, г/мл. Измеряют интенсивность атомного поглощения разбавленного исследуемого раствора и с помощью градуировочного графика находят концентрацию цинка.

Рассчитывают массовую долю цинка в бронзе (%), учитывая произведенные разбавления.

Работа 18.2. Определение меди в почвах

Сущность работы. Определение меди основано на измерении атомного поглощения раствора так называемой почвенной вытяжки при распылении его в пламени пропан–бутан–воздух ($\lambda = 324,7$ нм). Используют градуировочный график.

Реактивы, посуда, аппаратура. Кислота хлороводородная HCl – 1М раствор. Стандартный раствор меди с концентрацией Cu 1 мг/мл: 1,9650 г свежеперекристаллизованного $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в мерной колбе вместимостью 500 мл в воде с добавлением 10 мл 20%-го раствора HCl и доводят водой до метки.

Колбы мерные вместимостью 100 мл. Колбы конические для приема фильтрата вместимостью 100 мл. Колбы конические вместимостью 300 мл. Воронки

стеклянные. Пипетки вместимостью 1 и 25 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента», очищенные от примесей: 5 раз промывают разбавленным (1:100) раствором HCl, затем отмыывают от кислоты водой (по метиловому красному) и сушат на воздухе или в сушильном шкафу при 95 °С. Спектрофотометр атомно-абсорбционный пламенный. Встряхиватель для колб.

Выполнение работы. 1. Приготовление стандартных растворов меди и построение градуировочного графика. Разбавленный стандартный раствор меди готовят непосредственно перед употреблением. Для этого отбирают 1 мл стандартного раствора меди концентрацией 1 мг/мл, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки 1М раствором HCl и тщательно перемешивают. В мерные колбы вместимостью 100 мл с помощью бюретки наливают 5, 10, 15, 20 и 25 мл разбавленного стандартного раствора меди, доводят до метки 1М HCl и тщательно перемешивают. Аналогично готовят «холостую» пробу, используя все реактивы, за исключением раствора соли меди. Измеряют атомное поглощение приготовленных растворов и строят график в координатах показание прибора – концентрация меди, мкг/мл.

2. Приготовление и анализ исследуемого раствора. Почву перед анализом высушивают на воздухе до постоянной массы, размалывают и просеивают через сито с отверстиями 2 мм. Навеску подготовленной к анализу почвы массой 2,5 г взвешивают в коническую колбу вместимостью 300 мл и приливают 25 мл 1М раствора HCl. Закрывают колбу пробкой, помещают во встряхиватель и взбалтывают содержимое колбы в течение 1 ч. Полученную суспензию фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу вместимостью 100 мл. Измеряют атомное поглощение фильтра в тех же условиях, что и стандартных растворов меди. С помощью градуировочного графика находят концентрацию меди в исследуемом растворе и рассчитывают массовую долю (%) меди в образце почвы.

ВОПРОСЫ

1. Почему метод атомно-абсорбционной спектроскопии практически не используют для определения щелочных металлов?

2. Особое внимание в приборах для атомно-абсорбционного анализа уделяют конструкции горелки. С чем это связано?

3. Можно ли методом атомно-абсорбционной спектроскопии определить одновременно 2–3 элемента в их смеси? Что для этого необходимо?

4. Зачем в атомно-абсорбционных спектрофотометрах предусмотрен монохроматизатор, если источник возбуждения дает резонансное излучение?

5. Приведите принципиальную схему атомно-абсорбционного спектрофотометра. Какие марки отечественных приборов вы знаете?

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

19.1. Основные количественные соотношения

Люминесценция – свечение вещества после поглощения им энергии возбуждения:



Переходя в более низкое энергетическое состояние, возбужденные частицы испускают квант света – *люминесцируют*. От излучения нагретых тел люминесценция отличается неравновесностью, так как не включает практически тепловую энергию. Это избыточное над тепловым излучение часто называют *холодным светом*. Из различных типов люминесценции наибольшее значение для аналитической химии имеет флуоресценция – свечение, затухающее сразу после прекращения возбуждения.

Качественный люминесцентный анализ основан на возникновении или исчезновении люминесцентного излучения, т.е. использует сам факт люминесценции исследуемого вещества.

Количественный люминесцентный анализ основан на использовании соотношения, связывающего интенсивность флуоресценции I_n с концентрацией флуоресцирующего вещества c :

$$I_n = kc.$$

В практике количественного люминесцентного анализа обычно применяют метод градуировочного графика. Сейчас разработаны методы количественного люминесцентного определения почти всех элементов Периодической системы при их содержании в среднем 0,5 – 5,0 мкг (10⁻⁵%).

Литература. Учебник. Ч.2, гл.5.

19.2. Приборы и техника измерений

Для измерения интенсивности флуоресценции используют различные приборы, имеющие следующие основные узлы: источник возбуждения, светофильтры, ячейку с анализируемой пробой, приемник излучения и измерительное устройство.

Обычно люминесценцию возбуждают облучением объекта коротковолновыми лучами видимого или УФ-диапазона спектра. В качестве источников возбуждения используют лампы накаливания или газоразрядные лампы. В последнее время для этой цели применяют лазеры. Из газоразрядных ламп в люминесцентном анализе обычно используют ртутные лампы, дающие линейчатый спектр. Характер излучаемого спектра зависит

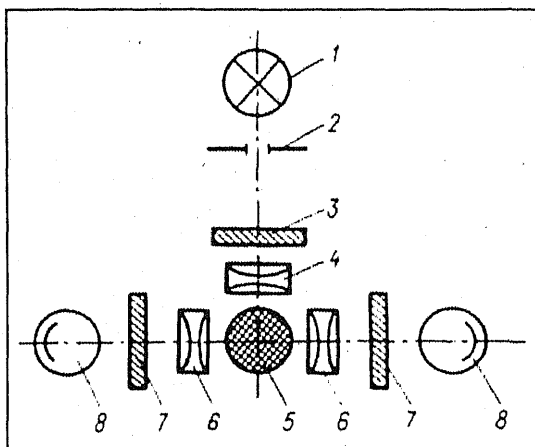


Рис. 19.1. Оптическая схема флуориметра ЭФ-3М:

1 – кварцевая лампа; 2 – диафрагма; 3 – первичный светофильтр; 4 – кварцевые линзы; 5 – кювета с анализируемым раствором; 6 – кварцевые линзы; 7 – вторичные светофильтры; 8 – фотоэлементы

от давления паров ртути в лампе. Различают лампы низкого, высокого и сверхвысокого давления. Иногда используют водородные, ксеноновые,

криптоновые и другие лампы, дающие сплошной ультрафиолетовый спектр испускания.

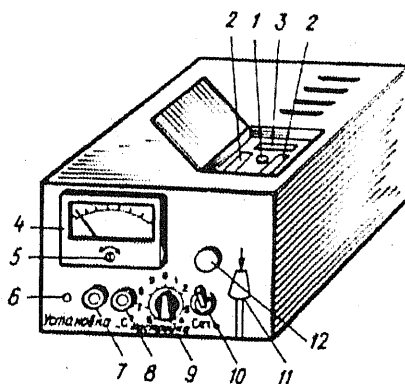
В приборах для измерения люминесценции необходимы два светофильтра – первичный и вторичный. Первичные светофильтры служат для выделения нужных участков спектра возбуждающего излучения. Ультрафиолетовые светофильтры (УФС) обычно изготавливают из увиолевого стекла, окрашенного оксидом никеля. В отечественных приборах используют черные стекла четырех марок, различающиеся областью пропускания УФ-излучения: УФС-1 выделяет область 240 – 410 нм, УФС-2 – 270–330, УФС-3 (стекла Вуда) – 320–400 и УФС-4 – от 340 до 390 нм. Для выделения коротковолновой части видимого спектра применяют стекла марки ФС.

Вторичный светофильтр предназначен для устранения влияния возбуждающего света. Установленный после анализируемого объекта, он пропускает свет люминесценции и полностью поглощает возбуждающие его лучи. Выбор первичного и вторичного светофильтров производят в соответствии с оптическими характеристиками анализируемого соединения: спектром возбуждения и спектром флуоресценции.

Регистрацию интенсивности люминесцентного излучения осуществляют обычно фотоэлектрическим методом (визуальное наблюдение применяют для качественного анализа). В качестве приемников излучения используют фотоэлементы различных систем, а также фотосопротивления с применением фотоэлектронных умножителей (ФЭУ). Отечественная промышленность выпускает более 50 типов ФЭУ.

Рис. 19.2. Внешний вид флуориметра ЭФ-3М:

1 – гнездо для пробирки с раствором;
 2 – вторичные светофильтры; 3 – первичный светофильтр; 4 – микроамперметр;
 5 – корректор нуля микроамперметра;
 6 – кнопка для настройки усилителя;
 7 – ручка настройки усилителя; 8 – ручка корректировки темновых токов фотоэлементов;
 9 – ручка диафрагмы; 10 – тумблер включения прибора в сеть;
 11 – клавиша заслонки; 12 – индикатор включения прибора



Для измерения люминесценции служат приборы двух типов: флуориметры и спектрофлуориметры. Наиболее распространены отечественные флуориметры ФМ-42, ФАС-1 и ФАС-2, «Квант», ЭФ-3 и ЭФ-3М. На рис. 19.1 и 19.2 представлены оптическая схема и внешний вид электрофлуориметра ЭФ-3М.

Порядок измерений на флуориметре ЭФ-3М

1. Включают прибор через стабилизатор в сеть переменного тока 220 В.
2. Корректором 5 (см. рис. 19.2) с помощью отвертки устанавливают стрелку микроамперметра на 0.
3. Помещают в гнездо 3 первичный светофильтр, а в гнезда 2 – вторичные светофильтры.
4. Тумблером 10 включают прибор и дают ему прогреться 15 – 20 мин.
5. Ручкой 8 устанавливают стрелку микроамперметра на нуль.
6. Нажимают кнопку 6 и с помощью ручки 7, а затем ручкой 8 устанавливают стрелку прибора на нуль. Операцию настройки ручками 7 и 8 повторяют до тех пор, пока стрелка не будет сохранять нулевое положение как при нажатой, так и при опущенной кнопке 6.
7. Заполняют пробирку эталонным раствором с наибольшей концентрацией определяемого вещества и помещают ее в гнездо 1. Закрывают пробирку черным колпачком и опускают крышку прибора.
8. Нажимают клавишу подъемной заслонки 11 и с помощью ручки 9 устанавливают диафрагму так, чтобы при этой концентрации раствора отклонение стрелки было максимальным – 80–90 делений. (Клавишу 11 не следует долго держать в нажатом состоянии, так как при этом может перегреться и выйти из строя светофильтр.)

9. Вынимают пробирку с раствором, промывают и заполняют стандартным раствором с наименьшей концентрацией определяемого вещества. Открывая заслонку I_1 , измеряют интенсивность флуоресценции этого раствора*.

Аналогичные измерения проводят со всеми стандартными растворами. Данные записывают в таблицу ($I_{ст}$).

10. Заполняют пробирку растворителем и измеряют интенсивность флуоресценции фона ($I_{хол}$). Это показание вычитают из показаний, измеренных для стандартных растворов, и строят градуировочный график в координатах $\Delta I - c_{ст}$, где $\Delta I = I_{ст} - I_{хол}$; $c_{ст}$ – концентрация определяемого вещества в стандартных растворах.

11. Помещают в пробирку исследуемый раствор и измеряют интенсивность его флуоресценции I_x . Рассчитав $\Delta I = I_x - I_{хол}$, по градуировочному графику находят c_x – концентрацию определяемого вещества в исследуемом растворе.

Работа 19.1. Флуориметрическое определение бора

Сущность работы. Определение основано на измерении яркоголубой флуоресценции комплексного соединения бора с бензоином в щелочной водно-спиртовой среде. Спектр возбуждения этого комплекса характеризуется максимумом при 370 нм, спектр флуоресценции – максимумом при 450 нм. В области 450 – 460 нм интенсивность флуоресценции пропорциональна содержанию бора в интервале 0,8 – 50 мкг бора на 10 мл раствора. Флуоресценция устойчива в течение 5 – 15 мин после добавления бензоина. Определению бора мешают Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , которые следует удалять.

Реактивы, посуда, аппаратура. Карбонат натрия Na_2CO_3 – 2%-й раствор. Бензоин $C_6H_5COCH(OH)C_6H_5$ – спиртовой 0,5%-й раствор. Этиловый спирт C_2H_5OH . Буферный раствор с $pH \approx 12,8$: смешивают 50 мл раствора, содержащего 0,75 г глицина, 0,6 NaCl, 1 г NH_4F в 100 мл воды, и 450 мл 0,4%-го раствора NaOH. Стандартный раствор бора с концентрацией 0,2 мг/мл (раствор I): растворяют 0,571 г H_3BO_3 в 500 мл 2%-го раствора Na_2CO_3 . Стандартный разбавленный раствор бора с концентрацией 20 мкг/мл (раствор II): 10 мл раствора I в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки 2%-м раствором Na_2CO_3 . Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Пробирки вместимостью 10 мл. Пипетки градуированные вместимостью 5 и 1 мл. Флуориметр ЭФ-3М, первичный светофильтр ФС-6, вторичные – ЖС-4 и ЖСС-17.

Выполнение работы. 1. Приготовление стандартных растворов и построение градуировочного графика. В одинаковые пробирки вместимостью 10 мл помещают

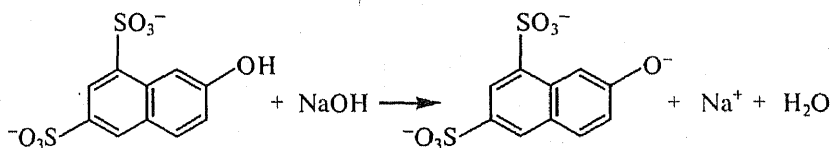
* Перед каждым измерением проверяют нулевое положение стрелки микроамперметра в соответствии с п. 6.

определенные (от 0,2 до 1 мл) объемы разбавленного стандартного раствора бора (раствора II), добавляют по 4,0 мл этанола и по 0,5 мл буферного раствора. Во все пробирки приливают воду до общего объема 5,5 мл. Затем по очереди вносят в каждую пробирку по 0,5 мл раствора бензоина, отмечая время начала реакции. Перемешивают раствор в пробирке и ровно через 5 мин измеряют интенсивность флуоресценции $I_{ст}$ в соответствии с порядком работы на флуориметре. В качестве холостой пробы ($I_{хол}$) используют раствор, содержащий 1 мл раствора Na_2CO_3 , 4 мл этанола, 0,5 мл буферного раствора и 0,5 мл раствора бензоина. По полученным данным строят градуировочный график в координатах ΔI – концентрация бора, мкг/мл, где $\Delta I = I_{ст} - I_{хол}$.

2. Анализ исследуемого раствора. Исследуемый раствор должен содержать 5 – 15 мкг/мл бора. Пипеткой помещают 1 мл анализируемого раствора в пробирку вместимостью 10 мл, добавляют 4 мл этанола, 0,5 мл буферного раствора и 0,5 мл раствора бензоина (замечают время). Перемешивают раствор и через 5 мин измеряют I_x – интенсивность флуоресценции. Рассчитав $\Delta I = I_x - I_{хол}$, по градуировочному графику находят концентрацию бора в исследуемом растворе, мкг/мл.

Работа 19.2. Флуориметрическое определение 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты

Сущность работы. При возбуждении ионов 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты в щелочном растворе ($pH = 9 + 10$) УФ-излучением наблюдается синяя флуоресценция, интенсивность которой пропорциональна общей концентрации кислоты. Определение выполняют методом градуировочного графика. Обязательно присутствие $NaOH$:



Реактивы, посуда, аппаратура. Гидроксид натрия $NaOH$ – 0,1М раствор. Стандартный раствор динатриевой соли 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты концентрацией 1 мг/мл; готовят растворением точной навески массой около 1 г в 1 л воды.

Мерные колбы вместимостью 50 мл. Пипетка градуированная вместимостью 5 мл. Пипетка вместимостью 2 мл. Флуориметр ЭФ-3М, первичный светофильтр В-1, вторичный – ФК-2.

Выполнение работы. 1. Приготовление стандартных растворов и построение градуировочного графика. В мерные колбы вместимостью 50 мл с помощью пипетки вносят определенные объемы – от 1 до 5 мл стандартного раствора 2-нафтол-6,7-дисульфокислоты, добавляют по 2 мл раствора NaOH и доводят растворы до метки водой. Перемешивают содержимое колб и поочередно наливают растворы в кювету прибора, ополоснув ее каждый раз тем раствором, который в ней будет находиться. Измеряют интенсивность флуоресценции стандартных растворов $I_{ст}$, а также холостой пробы $I_{хол}$ в соответствии с порядком работы на флуориметре. Холостую пробу готовят, помещая в мерную колбу 2 мл раствора NaOH и доводя до метки водой. Строят градуировочный график в координатах $\Delta I - c_x$, мкг/мл, где $\Delta I = I_{ст} - I_{хол}$, а c_x – концентрация кислоты в стандартном растворе.

2. Анализ исследуемого раствора. Аликвоту исследуемого раствора, содержащего 1–5 мг 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты, помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 2 мл раствора NaOH, доводят до метки водой, хорошо перемешивают и измеряют интенсивность флуоресценции. Рассчитав $\Delta I = I_x - I_{хол}$, по градуировочному графику находят c_x – концентрацию кислоты в анализируемом растворе.

ВОПРОСЫ

1. Приведите принципиальную схему прибора для измерения интенсивности флуоресценции. С чем связана необходимость использования двух светофильтров и где их место в схеме?

2. Почему для измерения флуоресценции используют только разбавленные растворы концентрацией $10^{-3} - 10^{-4}$ моль/л и менее?

3. Как связана интенсивность флуоресценции с концентрацией? Какие приемы флуоресцентного анализа основаны на использовании этой зависимости?

4. Что такое квантовый выход люминесценции и как он влияет на чувствительность анализа?

5. Как влияет на флуоресценцию повышение температуры? Почему анализ часто проводят при пониженных температурах – вплоть до температуры кипения жидкого азота?

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Глава 20

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (АНАЛИЗ ПО ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ)

20.1. Основные количественные соотношения

Кондуктометрический анализ основан на измерении электрической проводимости раствора. *Электрической проводимостью* называют способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля.

Известно несколько видов кондуктометрического анализа: прямая кондуктометрия, кондуктометрическое титрование, высокочастотное титрование и др.

Методы прямой кондуктометрии основываются на том, что в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов электрическая проводимость растет с увеличением концентрации электролита.

В практической работе обычно используют заранее построенную градуировочную кривую зависимости электрической проводимости раствора от концентрации тех или иных электролитов. В связи с относительно близкими значениями подвижностей ионов кондуктометрические измерения дают информацию главным образом лишь об общей концентрации ионов в растворе. Малая селективность кондуктометрического метода существенно ограничивает его применение.

Измерения электрической проводимости растворов широко применяют в титриметрическом анализе для определения точки эквивалентности (*кондуктометрическое титрование*). В методах кондуктометрического титрования измеряют электрическую проводимость раствора после добавления небольших определенных порций титранта и находят точку эквивалентности графическим методом с помощью кривой в координатах $\kappa - V_{\text{титранта}}$. Практически в этом методе могут быть использованы такие химические реакции, в ходе которых происходит резкое изменение (обычно возрастание) электрической проводимости после точки эквивалентности (реакции кислотно-основного взаимодействия, осаждения и т. д.).

Токи, имеющие частоту порядка мегагерц и десятков мегагерц, называют *токами высокой частоты*. При таких частотах в растворе начинают играть роль эффекты *молекулярной*, или *деформационной*, и *ориентационной поляризации*. Поляризация обо-

их типов вызывает кратковременный электрический ток (ток смещения). Кроме того, поляризация молекул приводит к существенному изменению диэлектрической и магнитной проницаемостей раствора, что открывает новую возможность исследования свойств системы при титровании.

При построении кривой высокочастотного титрования показания прибора откладывают по оси ординат как функцию объема добавленного титранта. Промышленностью выпускаются стандартные высокочастотные титраторы.

В ячейках высокочастотного титрования электроды не соприкасаются с исследуемым раствором, что является одним из существенных достоинств метода.

Л и т е р а т у р а . Учебник. Ч. 2, гл. 8.

20.2. Приборы и техника измерений

Определение электрической проводимости растворов производят с помощью моста Кольрауша (рис. 20.1).

Сосуд с раствором для измерения проводимости образует одно плечо мостовой схемы с сопротивлением R_x . Постоянное сопротивление R_1 образует другое плечо; калиброванная проволока ab с движком c образует третье R_2 и четвертое R_3 плечи моста. При замыкании цепи напряжение источника тока b подводится к точкам a и b . В точке d потенциал имеет промежуточное значение по сравнению с потенциалами в точках a и b . На ветви моста $R_2 - R_3$ должна быть точка с таким же потенциалом, как и в точке d . Эту точку легко найти перемещением контакта c до тех пор, пока стрелка гальванометра не установится на нуль; в этот момент потенциалы точек d и c одинаковы. При этом отношение R_1/R_x равно отношению

$$R_2/R_3 \text{ и } R_x = R_1 R_3 / R_2.$$

Из этого соотношения легко найти сопротивление раствора в электролитической ячейке, так как все три величины правой части уравнения известны. По величине сопротивления рассчитывают электрическую проводимость.

По этому принципу работает часто употребляемый в лабораторной практике реохордный мост Р-38, представлен-

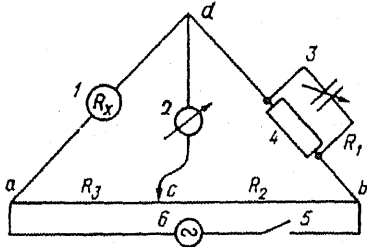


Рис. 20.1. Схема прибора для измерения электрической проводимости:

1 - сосуд с исследуемым раствором; 2 - гальванометр; 3 - конденсатор; 4 - постоянное сопротивление; 5 - выключатель; 6 - источник переменного тока

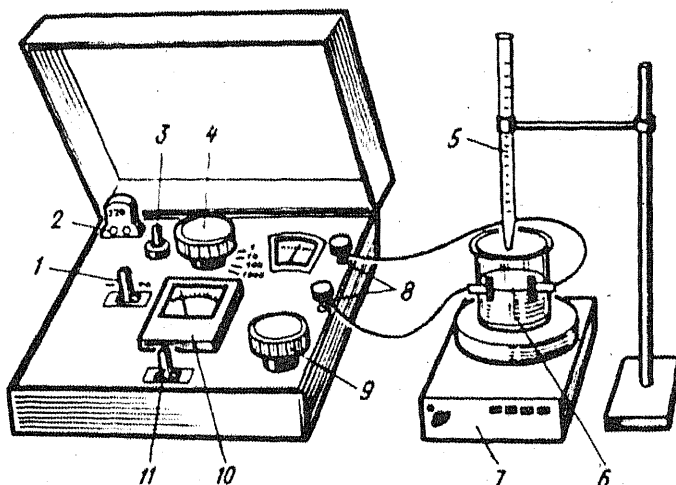


Рис. 20.2. Установка для кондуктометрического титрования в комплекте с реохордным мостом Р-38:

1 – переключатель питания; 2 – гнездо для включения моста в сеть; 3 – индикаторная лампа; 4 – переключатель сопротивления сравнительного плеча; 5 – бюретка с раствором титранта; 6 – электролитическая ячейка; 7 – магнитная мешалка; 8 – клеммы для подключения электролитической ячейки; 9 – ручка реохорда для регулировки отношения плеч; 10 – корректор нуля для гальванометра; 11 – переключатель чувствительности гальванометра

ный на рис. 20.2 в комплекте установки для кондуктометрического титрования.

Реохордный мост Р-38 является уравновешенным мостом со ступенчато регулируемым плечом сравнения и плавно регулируемым измерительным реохордом. Плечо сравнения состоит из набора сопротивлений: 1, 10, 100, 1000, 10 000 Ом, включаемых с помощью рычажного переключателя 4. Измерителем является чувствительный стрелочный гальванометр 10. Мост работает на переменном токе. С помощью моста Р-38 можно измерять сопротивление электролитов R в пределах 0,3 – 30 000 Ом. Величина электрической проводимости находится как $1/R$.

Измерение сопротивления с помощью реохордного моста Р-38

1. Подключают электролитическую ячейку 6 с находящимся в ней раствором к клеммам 8.

2. С помощью шнура 2 включают мост в сеть с напряжением 220 В (надпись «220» на колодке шнура обращена к экспериментатору). При этом должна загореться индикаторная лампа 3.

3. Переключатель питания 1 ставят в положение «∞». Переключатель плеча сравнения 4 ставят в положение «установка нуля».

4. Переключатель гальванометра *II* переводят в положение «точно» и вращением корректора *10* устанавливают стрелку гальванометра на нуль.

5. Переводят переключатель гальванометра *II* в положение «КЗ» (переключатель питания *I* должен находиться в среднем положении) и вращением ручек *4* и *9* один-два раза в прямом и обратном направлениях очищают контакты.

6. Измеряют сопротивление исследуемого раствора, для чего ставят переключатель гальванометра *II* в положение «грубо», переключатель питания *I* – в положение « ∞ » и вращением ручек *4* и *9* уравнивают мост, т. е. устанавливают стрелку гальванометра на нуль. Затем переводят переключатель *II* в положение «точно» и снова уравнивают мост вращением ручки реохорда *9*.

7. Записывают отсчет показаний: отношения плеч *m* (по шкале реохорда *9*) и сопротивления плеча сравнения *R* (у переключателя *4*). Определяют значение измеряемого сопротивления $R_x = Rm$.

8. По окончании измерения переключатель питания *I* ставят в среднее положение, переключатель гальванометра *II* – в положение «КЗ» (успокоение гальванометра) и выключают прибор из сети.

Современные кондуктометры, выпускаемые отечественной промышленностью, дают возможность непосредственно измерять электрическую проводимость растворов электролитов.

Кондуктометр КЭЛ-1М – кондуктометр электродный лабораторный – предназначен для измерения удельной электрической проводимости водных и неводных растворов кислот, щелочей и солей в диапазоне от $10 \cdot 10^{-7}$ до $10 \cdot 10^{-1}$ См/м. Диапазон измерений разбит на восемь основных поддиапазонов: $10 \cdot 10^{-7} - 100 \cdot 10^{-7}$, $10 \cdot 10^{-6} - 100 \cdot 10^{-6}$, $10 \cdot 10^{-5} - 100 \cdot 10^{-5}$,

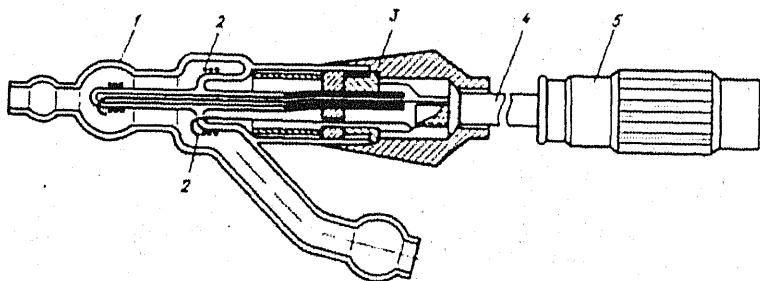
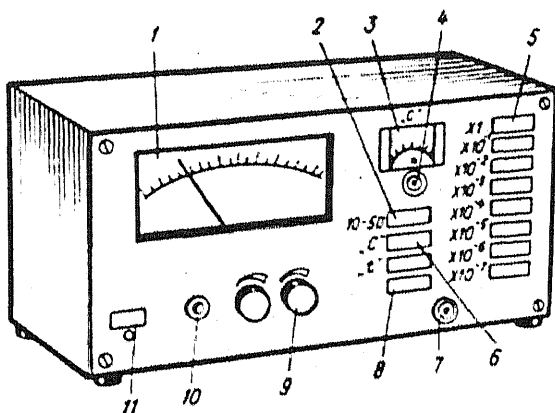


Рис. 20.3. Первичный преобразователь кондуктометра КЭЛ-1М:

1 – корпус; 2 – электроды; 3 – втулка; 4 – кабель; 5 – разъем

Рис. 20.4. Измерительный преобразователь кондуктометра КЭЛ-1М, передняя панель:

1 – микроамперметр; 2 – кнопка включения поддиапазона (10 – 50); 3 – шкальное устройство корректора; 4,6 – ручка и кнопка корректора постоянной; 5 – переключатель поддиапазонов; 7 – гнездо подключения первичного преобразователя; 8 – кнопка калибровки; 9 – регулятор калибровки; 10 – индикатор включения прибора; 11 – кнопка включения прибора



$10 \cdot 10^{-4} - 100 \cdot 10^{-4}$, $10 \cdot 10^{-3} - 100 \cdot 10^{-3}$, $10 \cdot 10^{-2} - 100 \cdot 10^{-2}$,
 $10 \cdot 10^{-1} - 100 \cdot 10^{-1}$, $10 \cdot 1 - 100 \cdot 1$ См/м.

В основу работы прибора положено измерение силы тока в цепи чувствительного элемента. Шкала микроамперметра проградуирована в единицах электрической проводимости, См/м.

Прибор состоит из трех блоков: преобразователя первичного, преобразователя температурного и преобразователя измерительного. Преобразователи первичный и температурный сделаны из стекла и сходны по конструкции. Преобразователь первичный показан на рис. 20.3. С измерительным преобразователем он соединяется с помощью соответствующего кабеля с разъемом; гнездо для подключения температурного преобразователя находится на задней стенке прибора и на рис. 20.4 не указано. Преобразователь измерительный представлен на рис. 20.4.

Измерение удельной электрической проводимости на приборе КЭЛ-1М

1. Включают вилку сетевого кабеля в сеть (220 В) и нажимают кнопку 11 «прибор»; при этом должна загореться индикаторная лампа 10. Прогревают кондуктометр 10 – 15 мин.

2. К гнезду 7 (см. рис. 20.4) с помощью разъема 5 (см. рис. 20.3) подключают первичный преобразователь и промывают его дистиллированной водой.

3. Погружают первичный преобразователь в исследуемый раствор. Раствор должен покрыть электроды и дойти до середины верхнего отрезка.

4. Нажимают кнопку « 10^{-1} » переключателя поддиапазонов 5, затем нажимают кнопку 8 «калибровка» и с помощью ручки 9 «калибровка» (ручку утопить) устанавливают стрелку микроамперметра 1 на деление 80 См/м.

5. Выключают кнопку 8 «калибровка» повторным нажатием на нее. Если стрелка прибора не отклонилась, то последовательно нажимают на кнопки переключателя поддиапазонов « $\times 10^{-2}$ », « $\times 10^{-3}$ » и т.д. до тех пор, пока стрелка прибора не установится в пределах 2/3 шкалы. После этого производят калибровку прибора (см. п. 4), а затем, отключив кнопку 8 повторным нажатием, снимают со шкалы показания в единицах электрической проводимости.

Пример. Нажата кнопка « $\times 10^{-2}$ ». Стрелка прибора показывает 52. Величина электрической проводимости измеряемого раствора будет $52 \cdot 10^{-2}$ См/м. Если «постоянная» первичного преобразователя отлична от 0,1 см, то расчет удельной электрической проводимости производится по формуле

$$\kappa = 0,1G/C,$$

где C – действительная «постоянная» первичного преобразователя, указанная в паспорте; κ – удельная электрическая проводимость раствора; G – показание прибора.

Показание прибора $G = 52 \cdot 10^{-2}$, «постоянная» первичного преобразователя $C = 0,11$ см, тогда

$$\kappa = 52 \cdot 10^{-2} \frac{0,1}{0,11} = 52 \cdot 10^{-2} \cdot 0,909 = 47,3 \cdot 10^{-2} \text{ См/м.}$$

Если «постоянная» первичного преобразователя отличается от 0,1, можно вместо приведенных в п. 5 вычислений воспользоваться корректором «постоянной» – кнопкой «С» (см. рис. 20.4). Нажав кнопку 6, на шкале корректора 3 ручкой 4 устанавливают «постоянную» первичного преобразователя, указанную на его корпусе. Затем измеряют электрическую проводимость исследуемого раствора. После проведенной коррекции никаких пересчетов не требуется, и полученные результаты считывают со шкалы прибора в единицах удельной электрической проводимости.

В том случае, если значения проводимости раствора при измерении находятся в нижней части шкалы в пределах 10 – 50 делений, можно повысить точность отсчета, перейдя на диапазон $(10 - 50) \cdot 10^{-n}$ См/м, где $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$. Для этого следует нажать на кнопку 2, а показания по шкале прибора делить на 2.

Кондуктометрическое титрование выполняется с помощью установки, в комплект которой входит ячейка с жестко закрепленными в ней двумя электродами (обычно платиновыми), бюретка для раствора титранта, магнитная мешалка и прибор для измерения электрической проводимости или сопротивления раствора. Одна из таких установок в комплекте с реохордным мостом Р-38 показана на рис. 20.2. Кондуктометр КЭЛ-1М после небольших изменений также может быть использован в установке для титрования (рис. 20.5). Для этого он снабжается дополнительным узлом – калибровочной приставкой 12.

Порядок титрования кондуктометрическим методом

1. Собирают установку для титрования, руководствуясь схемой (см. рис. 20.5 или 20.2). Включают прибор в сеть и прогревают 10 – 15 мин. Если измерительным прибором служит кондуктометр, тумблер 13 (см. рис. 20.5) ставят при этом в режим «калибровка» – «К».

2. Очищают поверхность электродов, для чего наливают в ячейку раствор HNO_3 (1:1) до полного погружения электродов, выдерживают 2 – 3 мин и сливают раствор HNO_3 в склянку, где он хранится. Тщательно промывают ячейку и электроды водопроводной, а затем дистиллированной водой.

3. Заполняют бюретку раствором титранта, а ячейку – анализируемым раствором. При необходимости добавляют в ячейку воду до полного погружения электродов. Опускают в ячейку магнит, включают магнитную мешалку.

Дальнейшие действия несколько различаются в зависимости от того, какой прибор используется для измерений в установке для титрования – мост Р-38 или кондуктометр КЭЛ-1М.

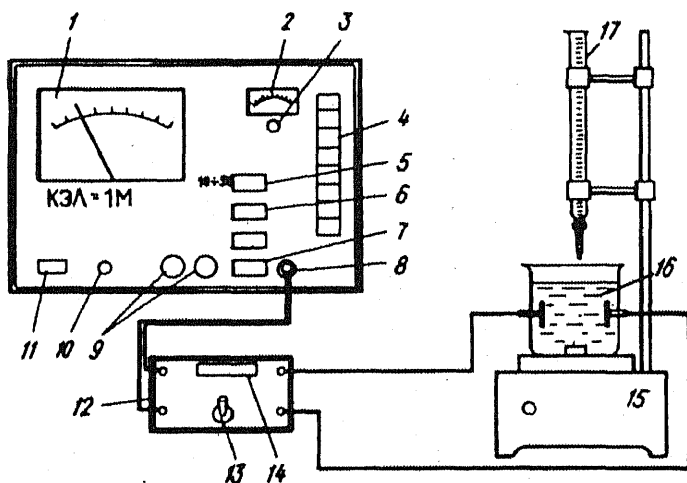


Рис. 20.5. Установка для кондуктометрического титрования в комплекте с кондуктометром КЭЛ-1М:

1 – показывающий прибор; 2 – шкальное устройство корректора; 3 – ручка корректора постоянной; 4 – переключатель диапазонов; 5 – кнопка включения поддиагона (10 – 50); 6 – кнопка корректора постоянной; 7 – кнопка «калибровка»; 8 – гнездо подключения калибровочной приставки; 9 – регуляторы калибровки; 10 – индикатор включения прибора; 11 – кнопка включения прибора в сеть; 12 – калибровочная приставка; 13 – переключатель режимов «калибровка» и «работа»; 14 – калибровочный резистор; 15 – магнитная мешалка; 16 – ячейка с электродами; 17 – бюретка с раствором титранта

Если измерительным прибором служит кондуктометр КЭЛ-1М (см. рис. 20.5), поступают следующим образом.

4. Выполняют калибровку прибора в соответствии с п. 4 (с. 223). Однако при этом выводят стрелку микроамперметра на деление шкалы 50, а не 80. (Это связано с тем, что в режиме «калибровка» к прибору подключен резистор 14 с сопротивлением $R = 200$ Ом, и электрическая проводимость резистора равна $1/R = 5 \cdot 10^{-3}$ См, что при нажатой кнопке переключателя поддиапазонов « $\times 10^{-1}$ » соответствует делению 50.)

5. Устанавливают тумблер 13 в режим «работа» – «Р». При этом к прибору подключается ячейка 16. Снимают со шкалы показания прибора и находят удельную проводимость по формуле

$$\kappa = PD \cdot 10^{-3} \text{ См/м,}$$

где P – показания шкалы микроамперметра; D – множитель, соответствующий нажатой кнопке переключателя поддиапазонов.

Если показания прибора не превышают 50, можно для увеличения точности измерения нажать кнопку 5; тогда

$$\kappa = 0,5PD \cdot 10^{-3} \text{ См/м.}$$

6. Титруют исследуемый раствор, приливая титрант порциями по 0,5 мл и каждый раз записывают значение электрической проводимости и объем титранта, пока не обнаружат точку эквивалентности, соответствующую данной реакции.

7. После окончания титрования переводят тумблер 13 в положение «К» и отключают прибор от сети.

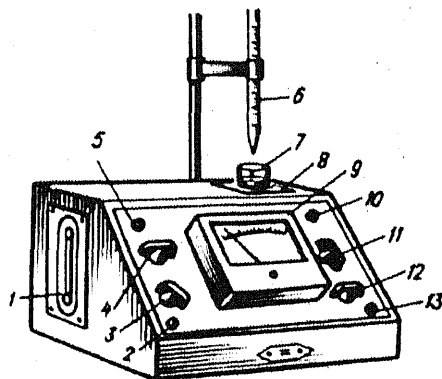
Если установка для титрования собрана на основе реохордного моста Р-38, измеряющего сопротивление раствора, порядок действий после п.3 (с. 225) несколько иной. В этом случае после прогревания прибора и подготовки ячейки выполняют операции, указанные в п. 3 – 7 (с. 221). Затем титруют раствор, добавляя из бюретки титрант порциями по 0,5 мл и каждый раз записывая показания R и m . После достижения точки эквивалентности проводят еще 4 – 5 измерений, затем выключают прибор в соответствии с п.8 (с. 222).

Следует иметь в виду, что величины, измеряемые с помощью кондуктометра КЭЛ-1М и с помощью реохордного моста Р-38, обратно пропорциональны друг другу, и кривые титрования, построенные по результатам измерений, будут иметь различный вид.

Титратор высокочастотный лабораторный ТВ-6Л1. На рис. 20.6 дан вид высокочастотного лабораторного титратора ТВ-6Л1. Работа титратора основана на измерении падения напряжения на ячейке в зависимости от изменения электрической проводимости, которая, в свою очередь, зависит от концентрации

Рис. 20.6. Внешний вид высокочастотного титратора ТВ-6Л1:

1 – переключатель напряжения сети; 2 – тумблер включения мешалки; 3 – ручка регулятора скорости перемешивания; 4 – ручка установки чувствительности прибора; 5 – индикаторная лампа включения мешалки; 6 – бюретка с раствором титранта; 7 – ячейка для титрования; 8 – датчик; 9 – шкала микроамперметра; 10 – индикаторная лампа включения прибора; 11, 12 – ручки установки делений шкалы; 13 – тумблер включения прибора



раствора. Регистрируют показания микроамперметра, прямо пропорциональные величине сопротивления раствора в ячейке.

Титрование на титраторе ТВ-6Л1

1. До включения прибора в сеть устанавливают штепсельный переключатель напряжения сети 1 в нужное положение (127 или 220 В).

2. Переключатель «чувствительность» 4 устанавливают в положение «4», включают прибор переводом тумблера 13 в положение «включено» (при этом загорается лампа 10) и прогревают в течение 40 – 60 мин. При этом ручкой «грубо» 11 устанавливают стрелку микроамперметра на деление 50.

3. В ячейку 7 помещают аликвоту исследуемого раствора и добавляют столько дистиллированной воды, чтобы уровень раствора в стакане (ячейке), вставленном в датчик 8, был на 1 – 3 мм выше верхнего электрода.

4. Опускают в стакан стержень-мешалку, переводят тумблер 2 в положение «включено» и ручкой 3 регулируют скорость вращения мешалки так, чтобы в растворе не было глубокого воздушного конуса. Ручками 11, а затем 12 устанавливают стрелку прибора на то или иное деление шкалы, указанное в описании работы, и записывают показание в рабочий журнал.

5. Бюретку 6 заполняют раствором титранта (при заполнении бюретки ее необходимо вынимать из штатива) и при постоянном перемешивании прибавляют титрант из бюретки в ячейку порциями по 0,5 мл, каждый раз записывая объем титранта и показания прибора. Если показания микроамперметра в процессе титрования изменяются незначительно, титрование повторяют при более высокой чувствительности – положении «2» или «3» ручки 4.

Работа 20.1. Кондуктометрическое титрование. Определение хлороводородной и уксусной кислот

Сущность работы. Определение основано на последовательном взаимодействии с раствором сильного основания NaOH кислот, отличающихся друг от друга степенью ионизации. В первую очередь взаимодействует сильная кислота, что вызывает резкое понижение электрической проводимости раствора вследствие связывания высокоподвижных водородных ионов. При титровании слабой кислоты проводимость обычно возрастает, так как вместо слабого электролита образуется хорошо диссоциирующая соль. И наконец, после точки эквивалентности проводимость резко возрастает благодаря появлению в растворе гидроксильных ионов, обладающих высокой подвижностью. В соответствии с таким характером изменения проводимости обратная ей величина сопротивления сначала растет, затем уменьшается – вначале плавно, затем резко (рис. 20.7). Объем V_1 щелочи соответствует оттитровыванию HCl, объем V_2 – оттитровыванию суммы HCl и CH_3COOH .

Реактивы, посуда, аппаратура. Гидроксид натрия NaOH – 0,1M раствор. Хлороводородная кислота HCl – 0,5M титрованный раствор. Азотная кислота HNO_3 – разбавленный раствор 1 : 1.

Колбы мерные вместимостью 50 мл. Пипетки вместимостью 10 мл. Установка для кондуктометрического титрования в комплекте с реохордным мостом Р-38.

Выполнение работы. 1. Подготовка прибора к работе. Собирают установку для кондуктометрического титрования так, как это указано на рис. 20.2. Получают у лаборанта электролитическую ячейку и промывают платиновые электроды. Для этого наливают в ячейку азотную кислоту (1:1) до полного погружения электродов и выдерживают их в этом растворе 2 – 3 мин. Затем кислоту сливают в склянку, в которой она хранится, а электроды и ячейку промывают под струей водопроводной воды, после чего дважды ополаскивают дистиллированной водой. Прибор включают в сеть и подготавливают его к работе в

соответствии с п. 1–5 (с. 227). Бюретку моют и заполняют раствором NaOH.

2. Стандартизация раствора NaOH по HCl. В мерную колбу

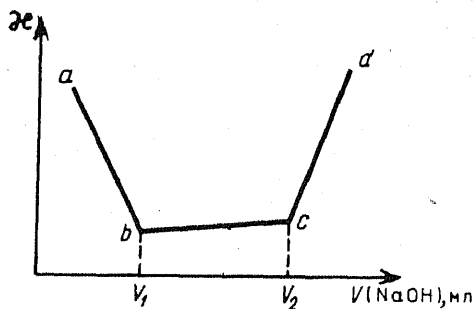


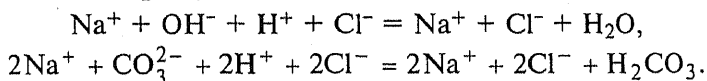
Рис. 20.7. Кривая кондуктометрического титрования смеси хлороводородной и уксусной кислот

вместимостью 50 мл помещают 10 мл титрованного раствора HCl, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Отбирают 10 мл полученного раствора в электролитическую ячейку, добавляют дистиллированную воду до полного погружения электродов, включают магнитную мешалку и начинают титрование, приливая раствор NaOH порциями по 0,5 мл. После приливания каждой порции титранта измеряют сопротивление в растворе так, как это указано в п. 6 – 7 (с.226). Титрование продолжают до тех пор, пока не обнаружат излом на кривой титрования, после чего измеряют сопротивление еще в 4 – 5 точках. По полученным данным строят кривую титрования в координатах показание прибора – объем титранта, мл. Находят объем титранта в точке эквивалентности и рассчитывают концентрацию раствора NaOH.

3. Анализ исследуемого раствора. Исследуемый раствор, содержащий смесь HCl и CH₃COOH, помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки водой. Пипеткой отбирают 10 мл полученного раствора в электролитическую ячейку, добавляют воду до полного погружения электродов и включают мешалку. Титруют раствором NaOH, приливая его порциями по 0,5 мл и в каждой точке записывая сопротивление раствора. Титрование прекращают после того, как будут обнаружены два излома на кривой титрования – от резкого роста сопротивления к плавному, а затем резкому уменьшению его. Строят кривую титрования, по которой находят V₁ и V₂ – объемы титранта в первой и второй точках эквивалентности: V₁ соответствует нейтрализации HCl, а (V₂ – V₁) – нейтрализации CH₃COOH.

Работа 20.2. Кондуктометрическое титрование. Определение соды и щелочи

Сущность работы. Определение основано на последовательном титровании сильной кислотой (HCl) сильного основания (NaOH) и соли слабой кислоты (Na₂CO₃). При взаимодействии с HCl сначала реагирует сильное основание NaOH, а затем – более слабое Na₂CO₃:



Кривая титрования смеси соды со щелочью имеет два излома (рис. 20.8). Объем титранта V₁ соответствует нейтрализации NaOH, объем (V₂ – V₁) – нейтрализации Na₂CO₃. При нейтрализации NaOH электрическая проводимость линейно понижается, так как уменьшается концентрация подвижных ионов OH⁻. При

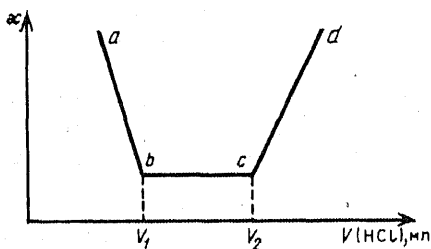


Рис. 20.8. Кривая кондуктометрического титрования смеси щелочи и соды

взаимодействии кислоты с Na_2CO_3 электрическая проводимость раствора практически не изменяется, так как при протонировании CO_3^{2-} до H_2CO_3 вместо 1

моль CO_3^{2-} в раствор вводится 2 моль Cl^- . Избыток кислоты после оттитровывания Na_2CO_3 вызывает резкое увеличение электрической проводимости раствора.

Реактивы, посуда, аппаратура. Хлороводородная кислота HCl — 0,1М титрованный раствор. Азотная кислота HNO_3 — разбавленный раствор 1 : 1.

Колба мерная вместимостью 50 мл. Пипетка вместимостью 10 мл. Установка для кондуктометрического титрования в комплекте с кондуктометром КЭЛ-1М.

Выполнение работы. 1. Подготовка прибора к работе. Собирают установку в соответствии с рис. 20.5 и подготавливают ее к работе (п. 1–4, с. 225).

2. Анализ исследуемого раствора. Исследуемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят до метки водой и перемешивают. Пипеткой переносят 10 мл полученного раствора в ячейку для титрования и добавляют дистиллированную воду до полного погружения электродов. Помещают в сосуд-ячейку магнит, включают магнитную мешалку и регулируют число оборотов таким образом, чтобы в растворе не было глубокого воздушного конуса. Устанавливают тумблер 13 (см. рис. 20.5) в режим “работа” и проводят титрование исследуемого раствора, добавляя рабочий раствор из бюретки по 0,5 мл и измеряя в каждой точке электрическую проводимость в соответствии с указаниями (п. 5 – 6, с. 225). Титрование прекращают после того, как обнаружат два излома на кривой титрования (см. рис. 20.8). По полученным данным строят график в координатах электрическая проводимость κ – объем титранта, мл, по которому находят значения V_1 и V_2 . Рассчитывают массу NaOH и Na_2CO_3 в исследуемом растворе в миллиграммах.

Работа 20.3. Кондуктометрическое титрование. Определение *n*-фенилендиамина в среде ацетона

Сущность работы. Определение *n*-фенилендиамина (ПФДА) основано на взаимодействии его с *n*-толуолсульфокислотой

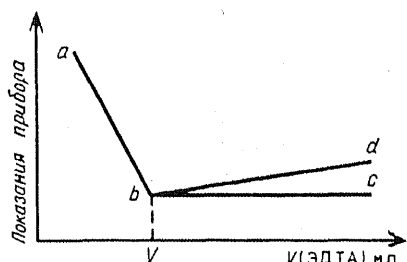
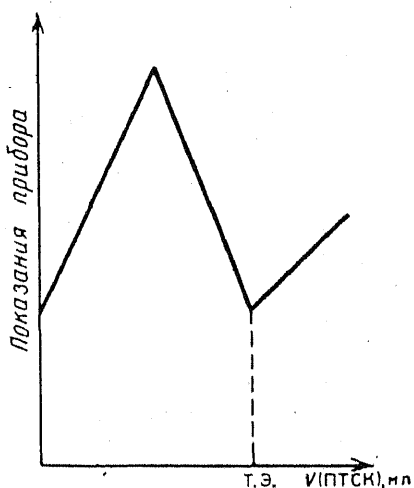


Рис. 20.9. Кривая кондуктометрического титрования *n*-фенилендиамина *n*-толуолсульфокислотой в среде ацетона

Рис. 20.10. Общий вид кривых кондуктометрического титрования ионов металлов этилендиаминтетраацетатом натрия



(ПТСК) в среде ацетона. Взаимодействие происходит ступенчато: при титровании до первой точки эквивалентности электрическая проводимость повышается, а до второй – понижается. После второй точки эквивалентности проводимость снова повышается за счет избытка титранта. В соответствии с этим кривая титрования ПФДА раствором ПТСК имеет вид, изображенный на рис. 20.9.

Реактивы, посуда, аппаратура. Ацетон CH_3COCH_3 (х.ч.). *n*-Толуолсульфиновая кислота $\text{C}_7\text{H}_8\text{SO}_2 - 0,3\text{M}$ раствор в ацетоне, приготовленный по точной навеске кислоты.

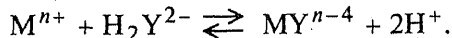
Цилиндр мерный вместимостью 50 мл. Установка для кондуктометрического титрования в комплекте с мостом Р-38 или кондуктометром КЭЛ-1М.

Выполнение работы. Собирают установку для титрования в соответствии с рис. 20.2 или 20.5. Бюретку заполняют раствором титранта. Навеску ПФДА в пределах 0,05 – 0,15 г, взятую на аналитических весах, растворяют в 30 мл ацетона и переносят в электролитическую ячейку. Если необходимо, добавляют ацетон до полного погружения электродов в раствор. Ячейку закрывают крышкой и выполняют титрование в соответствии с указаниями, приведенными при описании порядка титрования на установке данного типа. Титрант приливают порциями по 0,2 мл до тех пор, пока не обнаружат два излома на кривой титрования (рис. 20.10). После этого добавляют еще 4 – 5 порций титранта и заканчивают титрование. Строят кривую титрования в координатах показание прибора – объем титранта, мл, находят объем, соответствующий второй точке эквивалентности, и

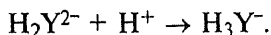
рассчитывают массу ПФДА в анализируемой пробе в миллиграммах.

**Работа 20.4. Высокочастотное титрование.
Комплексонометрическое определение солей металлов
(кальция, железа, никеля)**

Сущность работы. Определение солей металлов основано на реакции комплексообразования с этилендиаминтетраацетатом натрия (ЭДТА):



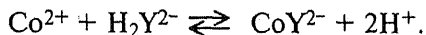
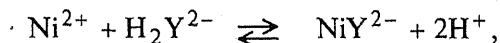
До достижения точки эквивалентности электрическая проводимость возрастает вследствие накопления ионов водорода, обладающих высокой подвижностью. При появлении в растворе избытка титранта величина электрической проводимости или остается практически постоянной, или понижается вследствие связывания накопившихся ионов H^+ избытком этилендиаминтетраацетата:



Так как при титровании с помощью высокочастотного титранта измеряется не проводимость раствора, а величина, пропорциональная его сопротивлению, показания прибора при титровании сначала резко падают (участок *ab* на рис. 20.10), а затем либо не изменяются (участок *bc*), либо несколько увеличиваются при дальнейшем приливании титранта (участок *bd*). Точка излома указывает объем V , затраченный на титрование ионов определяемого металла.

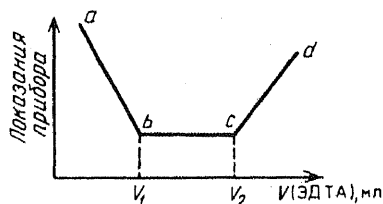
В ряде случаев возможно проводить определение двух компонентов, одновременно находящихся в растворе. Условием успешности такого определения является существенное различие в константах устойчивости комплексов определяемых металлов с ЭДТА. Например, комплекс FeY^- значительно прочнее ($\lg\beta = 24,23$) комплекса NiY^{2-} ($\lg\beta = 18,62$) или этилендиаминтетраацетата кобальта CoY^{2-} ($\lg\beta = 16,31$), и это позволяет раздельно определять содержание железа и никеля (или железа и кобальта) в смеси. Кривая титрования в этом случае имеет вид, показанный на рис. 20.11.

В первую очередь оттитровывается железо, образующее более прочное соединение с ЭДТА, затем – никель (или кобальт):



В соответствии с этим на кривой титрования появляются два

Рис. 20.11. Кривая высокочастотного титрования смеси Fe^{3+} и Co^{2+} (Ni^{2+} и Fe^{3+}) этилендиаминтетраацетатом натрия (ЭДТА)



излома: объем V_1 соответствует оттитровыванию железа, объем V_2 — суммы железа и никеля (железа и кобальта).

Реактивы, посуда, аппаратура. Сульфат цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 0,01М титрованный раствор. Этилендиаминтетраацетат натрия, двузамещенный $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, ЭДТА) — 0,01М раствор.

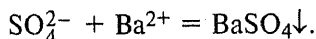
Колбы мерные вместимостью 50 мл. Пипетка вместимостью 10 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Стакан химический вместимостью 100 мл. Титратор высокочастотный ТВ-6Л1.

Выполнение работы. 1. Стандартизация раствора этилендиаминтетраацетата натрия. Концентрацию ЭДТА устанавливают по титрованному раствору сульфата цинка. Подготовку прибора и титрование выполняют в соответствии с инструкцией (см. разд. 20.1). Для титрования в ячейку помещают пипеткой 10 мл титрованного раствора ZnSO_4 . Стрелку микроамперметра до начала титрования устанавливают на середину шкалы (50–60 делений). Порциями по 0,5 мл приливают из бюретки раствор титранта, каждый раз записывая его объем и соответствующее показание прибора. Титрование продолжают до тех пор, пока не обнаружат излом на кривой титрования. После этого приливают еще 4–5 порций титранта, и титрование заканчивают. По полученным данным строят кривую титрования в координатах показание прибора — объем титранта, мл, находят $V_{\text{т.э.}}$ — объем титранта в точке эквивалентности — и рассчитывают молярную концентрацию раствора ЭДТА.

2. Анализ исследуемого раствора. Исследуемый раствор может содержать либо индивидуальное соединение — соль кальция, железа, никеля, кобальта, либо смесь двух компонентов — соли железа и никеля, соли железа и кобальта. Анализируемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки водой. Пипеткой переносят аликвоту (5–10 мл) полученного раствора в стакан для титрования, добавляют воду до нужного уровня и выполняют титрование так, как описано в п. 1. Титрование продолжают до тех пор, пока по показаниям прибора не обнаружат один или два излома на кривой — в зависимости от числа определяемых компонентов. Строят кривые титрования в координатах показание прибора — объем титранта, мл, находят объемы, соответствующие точкам эквивалентности, и рассчитывают массу определяемого элемента (или элементов) в растворе в миллиграммах.

**Работа 20.5*. Высокочастотное титрование.
Определение серы**

Сущность работы. Определение серы основано на титровании SO_4^{2-} -ионов раствором хлорида бария:



После точки эквивалентности наблюдается резкое увеличение электрической проводимости вследствие накопления избытка ионов титранта. Так как при высокочастотном титровании измеряется не проводимость, а величина, пропорциональная сопротивлению раствора, кривая титрования в данном случае имеет вид, показанный на рис. 20.12.

Реактивы, посуда, аппаратура. Хлорид бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (кр.). Сульфат натрия Na_2SO_4 (кр.; безв.). Азотная кислота HNO_3 (конц.). Хлороводородная кислота HCl (конц.). Аммиак NH_3 – 25%-й раствор.

Колбы мерные вместимостью 250 и 100 мл. Стакан химический вместимостью 300 мл. Цилиндры мерные вместимостью 25 мл. Пипетка вместимостью 10 мл. Титратор высокочастотный ТВ-6Л1.

Выполнение работы. 1. Приготовление и стандартизация рабочего раствора хлорида бария. Подготавливают титратор к работе так, как это указано в инструкции к прибору. Рассчитывают навеску $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 250 мл 0,05М раствора. Взвешивают рассчитанную массу соли $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на технических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл и после растворения навески доводят раствор до метки водой. Концентрацию полученного раствора устанавливают по титрованному 0,05М раствору сульфата натрия, который готовят по точной навеске безводной соли Na_2SO_4 . Пипеткой отбирают 10 мл приготовленного раствора Na_2SO_4 в ячейку для титрования и поступают в соответствии с общими правилами работы на титраторе. Стрелку прибора до начала титрования устанавливают в пределах 60–80 делений шкалы. Титруют раствором хлорида бария, прибавляя его порциями по 1,0–0,5 мл. Записывают показания прибора и объем титранта в журнале. После того как значения показаний прибора начнут уменьшаться, делают еще 5–6 измерений и заканчивают титрование. Строят кривую титрования в координатах показание прибора – объем титранта,

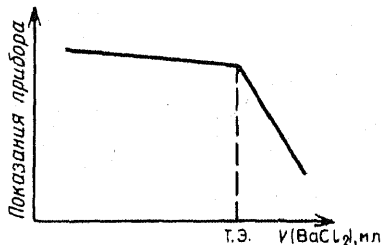


Рис. 20.12. Кривая высокочастотного титрования сульфат-иона хлоридом бария

мл, находят точку эквивалентности и рассчитывают молярную концентрацию эквивалента раствора BaCl_2 .

2. Анализ исследуемого объекта. Для исследования могут быть даны различные объекты: глауберова соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, технический рассол или железный колчедан FeS_2 .

Определение содержания Na_2SO_4 в технической глауберовой соли. Рассчитывают навеску образца, которую нужно растворить в 100 мл воды, чтобы на титрование 10 мл полученного раствора пошло 10–15 мл 0,05М раствора BaCl_2 . При этом исходят из примерной массовой доли (%) Na_2SO_4 в техническом продукте, состав которого отвечает формуле $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В соответствии с расчетом взвешивают на аналитических весах точную навеску образца, растворяют ее в воде в мерной колбе вместимостью 100 мл и доводят раствор до метки водой. Пипеткой переносят 10 мл полученного раствора в ячейку для титрования, добавляют воду, включают мешалку и титруют раствором хлорида бария так, как описано в п. 1. Строят кривую титрования и рассчитывают массовую долю (%) Na_2SO_4 в анализируемом объекте.

Определение содержания SO_3 в производственных растворах (рассолах). Исходя из приблизительной концентрации SO_3 в растворе, рассчитывают аликвоту его, которую следует разбавить водой до 100 мл, чтобы на титрование 10 мл полученного раствора пошло 10–15 мл 0,05М раствора BaCl_2 . Расчет согласовывают с преподавателем, после чего пипеткой отбирают рассчитанный объем анализируемого раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Отбирают другой пипеткой 10 мл полученного раствора в ячейку для титрования и проводят титрование так, как описано в п. 1. Строят кривую титрования и рассчитывают концентрацию SO_3 в исследуемом растворе, г/л.

Определение содержания общей серы в колчедане. Навеску массой 0,4–0,5 г тщательно измельченного колчедана взвешивают на аналитических весах методом отсыпания в стакан вместимостью 300 мл.

Добавляют 15–20 мл смеси (1:3) концентрированных азотной и хлороводородной кислот. Разложение пробы проводят в вытяжном шкафу. Стакан прикрывают часовым стеклом и оставляют стоять до прекращения выделения оксидов азота, после чего содержимое выпаривают досуха на песчаной бане. Если при разложении наблюдается выделение элементарной серы, то в раствор добавляют несколько кристаллов хлората калия. В охлажденный раствор приливают 10 мл хлороводородной кислоты и вновь упаривают досуха. Эту операцию повторяют 2 раза. После этого добавляют в стакан 5 мл хлороводородной кислоты,

50 мл дистиллированной воды и нагревают раствор до кипения. Добавляют по каплям раствор аммиака до появления не исчезающего запаха и сверх того еще несколько капель.

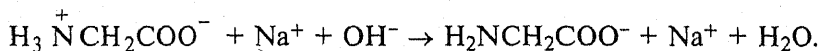
Содержимое стакана выдерживают на горячей бане 10–15 мин. Выпавший осадок гидроксида железа отфильтровывают через фильтр средней плотности и промывают на фильтре горячей водой до отрицательной реакции на SO_4^{2-} -ион (проба с BaCl_2). Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу вместимостью 100 мл. При большом объеме раствор предварительно упаривают. Раствор нейтрализуют несколькими каплями хлороводородной кислоты по метиловому красному, доводят водой до метки и перемешивают.

Пипеткой отбирают 10 мл приготовленного раствора и помещают в ячейку для титрования. Выполняют титрование, как описано в п. 1, и рассчитывают массовую долю (%) серы в образце.

Работа 20.6. Высокочастотное титрование. Определение глицина

Сущность работы. Аминоуксусная кислота (глицин) имеет биполярное строение $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$. Кислотные свойства кислоты выражены значительно сильнее, чем основные ($\text{p}K_a = 2,35$, $\text{p}K_b = 9,88$).

Определение аминокислоты методом высокочастотного титрования основано на реакции взаимодействия биполярного иона с раствором гидроксида натрия:



В результате реакции электрическая проводимость линейно повышается за счет образования в растворе иона $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ (соответственно сопротивление раствора уменьшается). После точки эквивалентности избыток гидроксида натрия вызывает резкое возрастание электрической проводимости (понижение сопротивления) вследствие увеличения концентрации высокоподвижных OH^- -ионов. Общий вид кривой титрования аналогичен кривой, изображенной на рис. 20.12.

Реактивы, посуда, аппаратура. Хлороводородная кислота HCl – 0,5М титрованный раствор. Гидроксид натрия NaOH (кр.).

Колбы мерные вместимостью 50 и 100 мл. Пипетки вместимостью 5 и 20 мл. Бюретка вместимостью 25 мл. Титратор высокочастотный ТВ-6Л1.

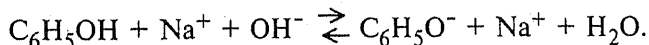
Выполнение работы. 1. Приготовление и стандартизация рабочего раствора гидроксида натрия. Подготавливают титратор к работе в соответствии с инструкцией к прибору.

Рассчитывают и взвешивают на технических весах навеску NaOH, необходимую для приготовления 100 мл 0,1М раствора. Растворяют навеску в воде, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки водой. Точную концентрацию полученного раствора NaOH устанавливают по титрованному раствору HCl. Для этого 10 мл 0,5М титрованного раствора HCl помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки водой. Отбирают пипеткой 5 мл полученного раствора в ячейку для титрования, добавляют воду до уровня, на 3–5 мл превышающего уровень верхнего электрода, опускают в ячейку магнит-мешалку и устанавливают стрелку показывающего прибора на 30–40 делений шкалы. Бюретку заполняют приготовленным раствором гидроксида натрия. Включают мешалку и начинают титрование, приливая титрант порциями по 0,5 мл до тех пор, пока прибор не обнаружит резкого изменения показаний, после чего делают еще 3–4 измерения. По полученным данным строят кривую титрования в координатах показание прибора – объем титранта, мл, находят точку эквивалентности и рассчитывают молярную концентрацию стандартного раствора NaOH.

2. Анализ исследуемого раствора. Исследуемый раствор глицина помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Пипеткой отбирают 20 мл этого раствора в ячейку, добавляют дистиллированную воду (как при определении концентрации NaOH) и титруют установленным по п. 1 раствором гидроксида натрия. Стрелку прибора перед титрованием устанавливают на 80–90 делений. Титрант приливают порциями по 0,5 мл до тех пор, пока не обнаружат начало резкого уменьшения показаний прибора, после чего добавляют еще несколько порций раствора NaOH. Строят кривую титрования, находят точку эквивалентности и рассчитывают массу глицина в исследуемом растворе в миллиграммах.

Работа 20.7*. Высокочастотное титрование. Определение фенолов

Сущность работы. Определение фенолов методом высокочастотного титрования основано на реакции взаимодействия фенолов с раствором гидроксида натрия:



В результате реакции электрическая проводимость линейно повышается за счет образования в растворе фенолят-ионов.

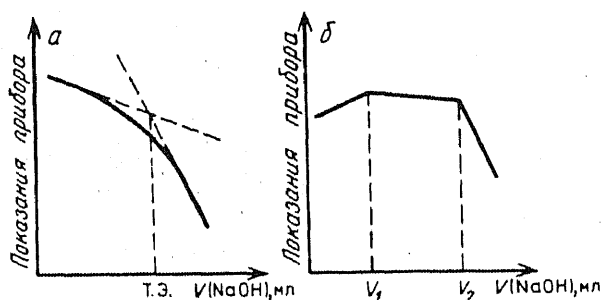
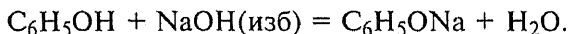


Рис. 20.13. Кривые высокочастотного титрования фенола:
 а – прямое титрование раствором NaOH; б – обратное титрование раствором HCl

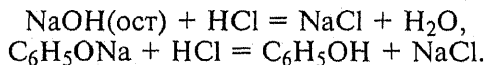
После точки эквивалентности избыток гидроксида натрия вызывает возрастание электрической проводимости вследствие увеличения концентрации высокоподвижных OH^- -ионов. Соответственно величина сопротивления, измеряемая экспериментально, при титровании сначала плавно, а затем резко падает (рис. 20.13, а).

Однако известно, что слабые органические кислоты и фенолы с константами диссоциации порядка 10^{-5} – 10^{-10} при прямом титровании не дают резкого излома на кривой титрования, что затрудняет определение точки эквивалентности. Более точные результаты в этом случае могут быть получены методом обратного титрования.

Для этого навеску фенола (или определенный объем раствора) обрабатывают избытком раствора NaOH:



Полученную смесь остатка щелочи и фенолята натрия титруют раствором HCl:



Кривая титрования, полученная с помощью титратора ТВ-6Л1, в этом случае имеет вид, приведенный на рис. 20.13, б. Объем кислоты V_1 соответствует титрованию остатка NaOH, а объем $(V_2 - V_1)$ – вытеснению кислотой фенола из фенолята натрия.

Реактивы, посуда, аппаратура. Хлороводородная кислота HCl – 0,5M титрованный раствор. Гидроксид натрия NaOH (кр.).

Колбы мерные вместимостью 50 и 100 мл. Пипетки вместимостью 5 и 10 мл. Бюретки вместимостью 25 мл. Титратор высокочастотный ТВ-6Л1.

Выполнение работы. 1. Приготовление и стандартизация раствора NaOH. Титратор готовят к работе в

соответствии с инструкцией к прибору. Рассчитывают и взвешивают на технических весах навеску NaOH, необходимую для приготовления 100 мл 0,1М раствора. Растворяют навеску в воде, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки водой. Точную концентрацию полученного раствора устанавливают по титрованному раствору HCl. Для этого 10 мл титрованного 0,5М раствора HCl помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки водой. Отбирают в ячейку пипеткой 5–10 мл полученного раствора, добавляют воду до нужного уровня и опускают в раствор магнитную мешалку.

До начала титрования стрелку показывающего прибора устанавливают на середину шкалы (50–60 делений). Включают мешалку и приливают из бюретки приготовленный раствор NaOH порциями по 0,5 мл до тех пор, пока в показаниях прибора не обнаружится резкое изменение, после чего делают еще 3–5 измерений. По полученным данным строят кривую титрования, находят точку эквивалентности и рассчитывают молярную концентрацию титранта – раствора NaOH.

2. Анализ исследуемого раствора. *Прямое титрование фенола раствором NaOH.* Навеску анализируемого вещества, взвешенную в закрытом бюксе, растворяют в небольшом объеме воды, количественно переносят через воронку в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Пипеткой (с помощью груши) отбирают 5 мл полученного раствора в ячейку, добавляют дистиллированную воду и титруют раствором гидроксида натрия, концентрация которого установлена ранее (см. п. 1). Ход показаний прибора во время титрования не показывает явного излома, и его можно обнаружить графическим путем (см. рис. 20.13). Поэтому титрование заканчивают тогда, когда показания прибора упадут до минимального значения – 5–10 делений шкалы. Строят кривую титрования в координатах показание прибора – объем титранта, мл. Находят точку эквивалентности (см. рис. 20.13, а) и рассчитывают массу фенола в миллиграммах.

Обратное титрование фенола раствором HCl. Готовят раствор титранта – 0,1М HCl. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 мл помещают 10 мл 0,5М титрованного раствора HCl и доводят до метки водой. В ячейку для титрования отбирают 5 мл раствора фенола, полученного по п. 2. Добавляют из бюретки раствор 0,1М NaOH, приготовленный и установленный по п. 1, в таком количестве, чтобы объем его на 5–8 мл превышал объем NaOH в точке эквивалентности, найденный при прямом титровании фенола (п. 2). Доливают в ячейку воду, включают мешалку и титруют 0,1М раствором HCl, приливая его порциями по 0,5 мл до тех пор, пока ход показаний прибора не обнаружит

три участка на кривой титрования: резкий рост, затем плавное снижение, а потом резкое падение значений измеряемой величины (см. рис. 20.13, б). Строят кривую титрования, находят $(V_2 - V_1)$ – объем кислоты, пошедшей на реакцию с фенолятом натрия, и рассчитывают массу фенола в миллиграммах.

ВОПРОСЫ

1. Измерение какого свойства лежит в основе кондуктометрического анализа? В каких единицах это свойство измеряется и с помощью каких устройств?
2. Какие свойства в кондуктометрии принято обозначать символами α и λ ? Что такое λ_{∞} (λ_0), от чего зависит значение этой величины?
3. Как практически определяют концентрацию методом прямой кондуктометрии? Почему в основном используется графический путь решения? Какой вид имеет градуировочный график?
4. Какие определения невозможно выполнить методом прямой кондуктометрии: а) определение качества дистиллированной воды; б) содержания натрия и калия в морской воде; в) общего содержания примесей в технической серной кислоте; г) общего содержания солей в минеральных водах? Ответ поясните.
5. Охарактеризуйте основные узлы прибора для кондуктометрического титрования. Почему электроды в ячейке должны быть жестко закреплены?
6. Почему для кондуктометрического титрования редко применяют окислительно-восстановительные реакции?
7. Подвижность ионов H^+ равна $350 \text{ См}\cdot\text{см}^2/(\text{моль}\cdot\text{эquiv})$, OH^- -ионов – $199 \text{ См}\cdot\text{см}^2/(\text{моль}\cdot\text{эquiv})$. Как будет выглядеть кривая титрования сильной кислоты щелочью при примерно равных концентрациях веществ? Что изменится, если титровать щелочь кислотой?
8. Изобразите и объясните ход кривой титрования смеси сильной и слабой кислот щелочью (на любом конкретном примере). Как найти объемы, пошедшие на титрование каждого из компонентов?
9. Как находят точку эквивалентности, если на кривой титрования нет четко выраженного излома?
10. Всегда ли приливание избытка титранта вызывает рост электрической проводимости? Если не всегда, приведите пример.
11. Каким образом можно изменить электрическую проводимость, не меняя состав и концентрацию раствора?

Глава 21

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

21.1. Основные количественные соотношения

Потенциометрические методы основаны на измерении потенциалов различных электродов или, точнее, *электродвижущих сил* (ЭДС) различных цепей, поскольку экспериментально измеряется именно ЭДС, являющаяся разностью потенциалов.

Потенциал электрода связан с активностью и концентрацией

веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окисл}] \gamma_{\text{окисл}}}{[\text{восст}] \gamma_{\text{восст}}}, \quad (21.1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/(моль · К); T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль); n – число электронов, принимающих участие в электродной реакции; $a_{\text{окисл}}$, $a_{\text{восст}}$ – активности соответственно окисленной и восстановленной форм редокс-системы; $[\text{окисл}]$ и $[\text{восст}]$ – их моляльные или молярные концентрации; $\gamma_{\text{окисл}}$, $\gamma_{\text{восст}}$ – коэффициенты активности; E^0 – стандартный потенциал редокс-системы.

Потенциал $E = E^0$ при $a_{\text{окисл}} = a_{\text{восст}} = 1$, причем имеется в виду гипотетический стандартный 1М раствор, в котором коэффициент активности каждого растворенного вещества равен 1, а чистые вещества находятся в наиболее устойчивом физическом состоянии при данной температуре и нормальном атмосферном давлении.

Подставляя $T = 298,15$ К и числовые значения констант в уравнение (21.1), получаем

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окисл}] \gamma_{\text{окисл}}}{[\text{восст}] \gamma_{\text{восст}}}. \quad (21.2)$$

В методическом отношении потенциометрические методы анализа подразделяют на прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование. Методы прямой потенциометрии основаны на применении уравнения Нернста для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу электрода. Наибольшее распространение среди прямых потенциометрических методов получил метод определения рН, но создание в последнее время надежно работающих ионоселективных электродов значительно расширило практические возможности прямых методов. Показатель рН измеряют и методом потенциометрического титрования.

Для определения рН в последнее время чаще всего используют стеклянный электрод. Основными достоинствами стеклянного электрода являются простота работы, быстрое установление равновесия и возможность определения рН в окислительно-восстановительных системах. К недостаткам относятся хрупкость материала электрода и сложность работы при переходе к сильнощелочным и сильноокислым растворам.

Кроме концентрации ионов водорода прямым потенциометрическим методом с ионоселективными электродами можно определить содержание нескольких десятков различных ионов.

Для этой цели используют методы градуировочного графика, концентрационного элемента и метод добавок.

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода. Так же, как и в других титриметрических методах, реакции потенциометрического титрования должны протекать строго стехиометрически, иметь высокую скорость и идти до конца.

Для потенциометрического титрования собирают цепь из индикаторного электрода в анализируемом растворе и электрода сравнения. В качестве электродов сравнения чаще всего используют электроды второго рода – каломельный или хлорсеребряный.

Практически для нахождения точки эквивалентности часто строят кривую титрования в координатах $(\Delta E/\Delta V) - V$. Реже используют график в координатах $(\Delta V/\Delta E) - V$, имеющий некоторые преимущества при анализе разбавленных растворов, поскольку здесь точка эквивалентности находится как точка пересечения прямолинейных участков кривой титрования до и после точки эквивалентности.

Основными достоинствами метода потенциометрического титрования являются высокая точность и возможность проводить определения в разбавленных растворах, в мутных и окрашенных средах, а также определять несколько веществ в одном растворе без предварительного разделения. Значительно расширяется область практического применения потенциометрического титрования при использовании неводных растворителей. Они позволяют анализировать многокомпонентные системы, которые в водном растворе определить не удастся, провести анализ веществ, нерастворимых или разлагающихся в воде, и т. д. Потенциометрическое титрование легко может быть автоматизировано. Промышленность выпускает несколько типов автотитраторов, использующих потенциометрические датчики.

К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта и необходимость во многих случаях проводить при титровании большое количество отсчетов.

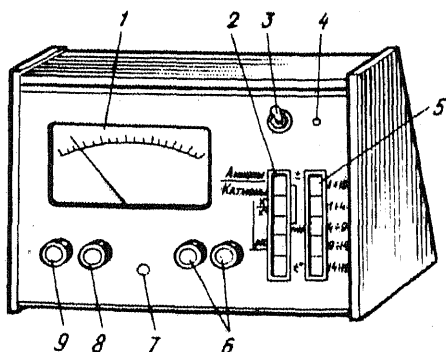
Литература. Учебник. Ч. 2, гл. 9.

21.2. Приборы и техника измерений

В потенциометрическом анализе основными измерительными приборами являются потенциометры различных типов. Они предназначены для измерения ЭДС электродной системы. Так как ЭДС зависит от активности соответствующих ионов в

Рис. 21.1. Внешний вид иономера универсального ЭВ-74:

1 – показывающий прибор; 2 – переключатель выбора рода работы; 3 – тумблер включения в сеть; 4 – индикаторная лампа включения прибора; 5 – переключатель выбора диапазона измерения; 6, 8 – ручки оперативного управления прибором; 7 – корректор нуля; 9 – ручка установки температуры раствора



растворе, многие потенциометры позволяют непосредственно измерять также величину рХ – отрицательный логарифм активности иона Х. Такие потенциометры в комплекте с соответствующим ионоселективным электродом носят название *иономеров*. Если потенциометр и электродная система предназначены для измерения активности только водородных ионов, прибор называется рН-метром.

Иономер универсальный ЭВ-74 в комплекте с ионоселективными электродами предназначен для определения активности одно- и двухзарядных анионов и катионов (величины рХ) в водных растворах, а также для измерения окислительно-восстановительных потенциалов в этих же растворах. При работе с блоком автоматического титрования прибор может быть использован для потенциометрического титрования. Пределы измерения величины рХ от -1 до $+19$ рХ с диапазонами $-1...4$ рХ, $4...9$ рХ, $9...14$ рХ, $14...19$ рХ и с широким диапазоном от -1 до 19 рХ. Допускаемая погрешность измерения составляет $(0,04-0,08)$ рХ на узких диапазонах (5 рХ) и $0,40$ рХ на широком диапазоне (20 рХ). Погрешность при измерении рН по буферным растворам составляет $\pm 0,05$ рН.

Измерительным прибором служит преобразователь, общий вид которого изображен на рис. 21.1. На лицевой панели располагаются устройства оперативного управления и показывающий прибор 1. Ручки заводской настройки и регулировки расположены под лицевой панелью. Резисторы 6, 8 – “калибровка”, “крутизна” и “рХ” служат для оперативной настройки прибора на данную электродную систему. Кнопки 2 служат для выбора рода работы. Кнопка “анионы/катионы” позволяет измерять либо активности анионов или положительные потенциалы (в отжатом состоянии), либо активности катионов, или отрицательные потенциалы (в нажатом состоянии). Кнопка x'/x'' служит для измерения активности одновалентных (в отжатом положении) или двухвалентных ионов (в нажатом положении). Кнопки “mV” и “рХ” позволяют включить прибор в режим милливольтметра или иономера соответственно. Кнопка “р”

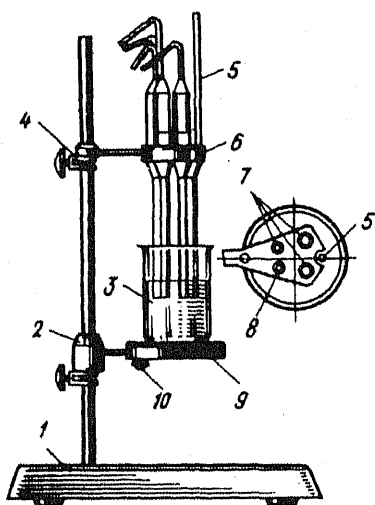


Рис. 21.2. Установка с иономером ЭВ-74:

1 – штатив; 2, 4 – кронштейны; 3 – стакан с раствором; 5 – термометр; 6 – держатель; 7 – электроды; 8 – автоматический термокомпенсатор; 9 – поворотный столик; 10 – зажимной винт

вместе с ручкой 9 “температура раствора” служит для установки температуры раствора при ручной термокомпенсации. Элементы внешних соединений (разъемы, гнезда для подключения электродов и т. д.) находятся на задней планке прибора и на рис. 21.1 не показаны.

Для крепления электродов и установки сосуда с контролируемым раствором в комплект иономера входит подставка, изображенная на рис. 21.2. Она состоит из штатива 1, на котором закрепляется труба. На трубе крепятся два кронштейна 2 и 4, которые можно перемещать по высоте. Кронштейн 2 может поворачиваться вокруг вертикальной оси. На нем закрепляется столик 9. Чтобы сменить раствор, необходимо приподнять стакан 3 и отвести столик 9 в сторону.

Подготовка прибора к работе

1. В зависимости от вида измерений подбирают необходимые электроды и принадлежности и собирают установку в соответствии с рис. 21.2. Измерительный электрод подключают к гнезду “изм”, а вспомогательный – к гнезду “всп”; оба гнезда расположены на задней стенке прибора. Переключатель 2 (см. рис. 21.1) ставят в положение “ i° ”, переключатель 5 – в положение “-1...19”, включают прибор тумблером 3 в сеть и прогревают 30 мин.

2. Выбирают вид температурной компенсации. Ручная термокомпенсация используется при постоянной температуре раствора, автоматическая – при изменяющейся температуре. Переключение на тот или иной вид производят с помощью переключателя “термокомпенсатор”, находящегося на задней стенке прибора и имеющего два положения: “ручн” или “авт”. При выборе режима автоматической термокомпенсации в одно из отверстий держателя (см. рис. 21.2) устанавливают автоматический термокомпенсатор; глубина погружения его в раствор должна быть не менее 30 мм.

3. При ручной термокомпенсации устанавливают температуру раствора с точностью 0,5 °С. Для этого нажимают кнопку одного из диапазонов измерений 5 (см. рис. 21.1), кроме “-1...19”, затем нажимают кнопку “ t ” и ручкой 9 “температура раствора” устанавливают стрелку показывающего прибора на значение по шкале 0–100, соответствующее измеренной температуре раствора.

4. Промывают электроды струей дистиллированной воды, затем удаляют остатки воды с помощью фильтровальной бумаги. В стакан 3 (см. рис. 21.2) наливают исследуемый раствор.

Измерение окислительно-восстановительного потенциала выполняют следующим образом.

1. Погружают электроды в стакан с раствором.

2. Нажимают кнопку “ mV ” и кнопку выбранного диапазона измерений 5.

3. Нажимают или отжимают кнопку “анионы/катионы” в зависимости от того, отрицательные или положительные потенциалы измеряются.

4. После установления показаний снимают отсчет по верхней шкале показывающего прибора 1, умножая показания на 100.

Измерение рХ

Перед измерением рХ иономер должен быть настроен на данную электродную систему по контрольным растворам с известными значениями рХ. Настройку осуществляет лаборант, положение ручек управления 6 и 8 (см. рис. 21.1) студентам изменять не разрешается.

Измерение рХ проводят следующим образом.

1. Погружают промытые и осушенные электроды в исследуемый раствор.

2. Нажимают на переключателе 2 кнопку “рХ”; кнопку “анионы/катионы” нажимают (если измеряют рХ катиона) или отжимают (при измерении рХ аниона).

3. Нажимают кнопку “-1...19” на переключателе 5 и по шкале показывающего прибора 1 определяют ориентировочное значение рХ. В соответствии с ним нажимают одну из кнопок “узкого диапазона” переключателя 5 и записывают уточненное значение рХ по верхней шкале. При этом начало шкалы соответствует началу выбранного диапазона рХ.

4. По окончании измерений нажимают кнопку “ t ”. При этом электроды для измерения рН должны быть погружены в воду, а электроды для измерения рNa, рК, рAg и т.д. – в растворы соответствующих солей.

Установка для потенциометрического титрования может быть собрана в комплекте как с иономером или рН-метром, так и с потенциометром постоянного тока. Кроме измерительного при-

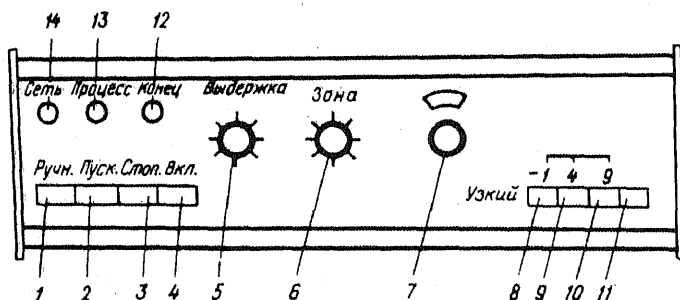


Рис. 21.3. Передняя панель блока автоматического титрования БАТ-15

бора такая установка включает в себя электролитическую ячейку, бюретку для титранта и магнитную мешалку. Электролитическая ячейка состоит из двух электродов – индикаторного и электрода сравнения, сосуда с анализируемым раствором и мостика, соединяющего два электрода (если они не находятся в одном сосуде).

Для массовых однотипных титрований значительно удобнее установки, в комплект которых входит блок автоматического титрования (БАТ), выпускаемый отечественной приборостроительной промышленностью.

Блок автоматического титрования БАТ-15 предназначен для проведения полуавтоматического потенциометрического титрования в комплекте с рН-метром, имеющим диапазон от -1 до $+19$. Конструкция блока позволяет устанавливать на БАТ-15 рН-метр рН-121 или иономер ЭВ-74. На переднюю панель БАТ-15 вынесены все устройства управления и индикации (рис. 21.3). Кнопка 1 служит для включения схемы ручного титрования. Индикация включения осуществляется сигнальной лампочкой 13. Кнопка 2 включает систему автоматического титрования; индикация включения осуществляется той же лампочкой 13. Кнопка 3 предназначена для выключения схемы автоматического титрования. С помощью кнопки 4 включается и выключается автоматическая блокировка клапана и выдержки, а также приводится в исходное состояние схема после автоматической блокировки клапана. По окончании выдержки загорается лампа 12 “конец”. Ручка 5 служит для установки времени выдержки при автоматической блокировке клапана. С помощью ручки 6 устанавливается ширина зоны импульсной подачи раствора. Ручка 7 и кнопки 8, 9, 10 служат для установки заданной конечной точки титрования. Кнопка 11 предназначена для установки направления процесса титрования – до более высоких (“вверх”) или до более низких (“вниз”) значений рН. При включении в сеть загорается лампа 14.

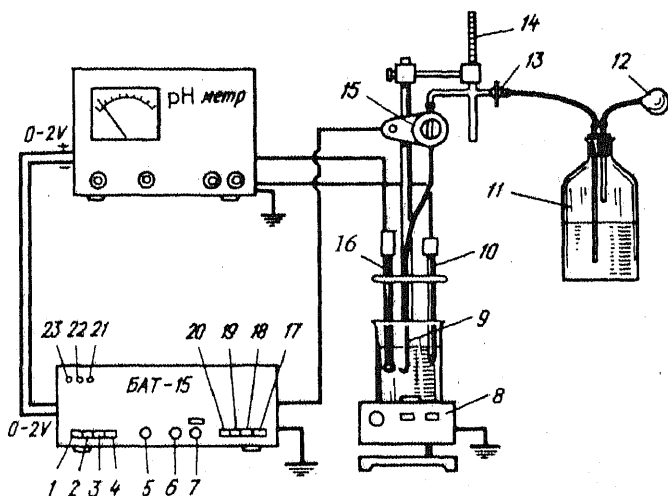


Рис. 21.4. Схема установки потенциометрического титрования с помощью блока автоматического титрования БАТ-15:

1 – кнопка включения клапана подачи раствора в ручном режиме титрования; 2 – кнопка пуска автоматического режима титрования; 3 – кнопка остановки автоматического титрования; 4 – кнопка включения и выключения блокировки клапана и выдержки; 5 – регулятор установки времени выдержки; 6 – ручка регулятора ширины зоны импульсной подачи раствора; 7 – ручка реохорда для установки заданной точки конца титрования; 8 – магнитная мешалка; 9 – капилляр для подачи титранта; 10 – вспомогательный электрод (хлорсеребряный); 11 – бутылка с раствором титранта; 12 – резиновая груша; 13 – кран; 14 – микробюретка; 15 – клапан блокировки подачи титранта; 16 – индикаторный электрод (стеклянный); 17 – кнопка установки режима титрования по восходящей или нисходящей кривой; 18, 20 – кнопки установки заданной точки конца титрования; 21 – индикаторная лампа автоматической блокировки и окончания выдержки; 22 – индикаторная лампа включения схемы титрования; 23 – индикаторная лампа включения прибора в сеть

Схема установки для потенциометрического титрования с помощью БАТ-15 изображена на рис. 21.4.

Подготовка установки к работе

1. Нажимают кнопку 3 “стоп” на блоке БАТ-15. (Во избежание выхода из строя клапана эта кнопка в периоды между титрованиями должна находиться в нажатом состоянии.)
2. Включают в сеть иономер и БАТ-15.
3. Подготавливают иономер к работе.
4. Закрывают кран 13, нажимают кнопку 1 “ручн” и сливают из бюретки воду.
5. Дважды промывают бюретку 14 раствором титранта. Для этого создают давление в бутылки 11 с помощью резиновой груши 12 (при закрытом кране 13). Открывают кран 13, заполняют бюретку титрантом; нажимая на грушу, закрывают кран 13, нажимают кнопку 1 и полностью выливают раствор из бюретки в какую-либо посуду. После двукратного промывания заполняют

бюретку 14 и капилляр 9 раствором титранта; уровень раствора устанавливают на нулевую отметку.

6. Тщательно промывают электроды и ячейку для титрования дистиллированной водой. Вынимают резиновую пробку из отверстия в электроде 10.

7. В стакан-ячейку наливают анализируемый раствор; необходимо, чтобы электроды 10, 16 и капилляр 9 были полностью погружены в раствор. Помещают в стакан магнит и ставят на магнитную мешалку.

8. Включают магнитную мешалку 8 и регулируют скорость перемешивания так, чтобы не было разбрызгивания или глубокого воздушного конуса.

9. После этого установка готова к выполнению титрования.

Титрование может выполняться как в ручном, так и в автоматическом режиме.

При ручном режиме подача титранта из бюретки в раствор происходит при нажатии кнопки 1 (загорается лампа 22 “процесс”). Кнопка 3 “стоп” при этом должна быть нажата. После приливания каждой порции титранта (величина порции зависит от длительности нажатия кнопки) записывают его точный объем, измеренный по бюретке, и соответствующее ему показание прибора. Титрование продолжают до тех пор, пока не обнаружат один или несколько (в зависимости от природы и числа компонентов) перегибов на кривой титрования.

Строят кривую титрования в координатах показание прибора – объем титранта, мл, находят точку эквивалентности и рассчитывают содержание анализируемого вещества в растворе.

При автоматическом режиме титрант подается автоматически после нажатия кнопки 2 “пуск”. (При этом загорается лампа 22 “процесс”.) Подача титранта закончится тогда, когда будет достигнута точка конца титрования, предварительно заданная на приборе. Установка точки конца титрования производится с помощью кнопок 18–20 и ручки 7. При этом способ установки зависит от того, на каком диапазоне иономера – широком или узком – ведется измерение. Последнее, в свою очередь, определяется типом кривой титрования.

Если кривая титрования имеет крутой фронт (например, при титровании сильной кислоты щелочью), титрование следует проводить на широком диапазоне измерений. В этом случае конечную точку титрования задают так: нажимают кнопку 19 или 18 (в зависимости от значения рН), а затем ручкой 7 выводят на шкале реохорда такую величину, чтобы сумма значений рН, соответствующих нажатой кнопке 19 (или 18), и показаний реохорда 7 соответствовала нужной величине рН. Например, для задания конечной точки титрования рН 6,25 следует нажать

кнопку 19 (рН 4) и установить реохорд ручкой 7 в положение 2,25.

При пологом фронте титрования (например, при титровании слабой кислоты щелочью) для достижения большей точности титрование проводят на одном из узких диапазонов. При этом нажимают одну из кнопок переключателя диапазонов 5 (см. рис. 21.1), затем – кнопку 20 “-1, узкий” и после этого ручкой 7 устанавливают на реохорде такое положение, чтобы сумма значений начала диапазона рН-метра и установленного значения шкалы реохорда составляла требуемое значение рН. Например, для задания конечной точки титрования 9,75 следует нажать кнопку диапазона 8–11 (или 9–14), а на реохорде ручкой 7 вывести значение 1,75 (или соответственно 0,75).

Автоматическое титрование с помощью БАТ-15

1. Подготавливают установку к титрованию, как это описано выше. В соответствии с результатами предварительно проведенного титрования в ручном режиме или в соответствии с теоретическими данными устанавливают переключателем 5 (см. рис. 21.2) нужный диапазон измерений рН-метра и задают значение рН в конечной точке титрования. Во избежание перетитрования раствора рекомендуется задавать точку конца титрования на 0,5–0,8 ед. рН ниже требуемого значения.

2. Ручкой 6 устанавливают ширину зоны импульсной подачи раствора. При крутом фронте кривой титрования рекомендуется установить значение 5. При пологом фронте кривой ширину зоны импульсной подачи можно уменьшить.

3. Кнопку 17 приводят в состояние, соответствующее протекающей в ячейке реакции: если рН при титровании увеличивается (титрование “вверх”), кнопка 17 должна быть отжата, если рН в процессе титрования уменьшается (титрование “вниз”), кнопку 17 нажимают на все время титрования.

4. При многих титрованиях после подачи титруемого раствора может происходить изменение рН вследствие малой скорости протекания реакции или недостаточного перемешивания раствора. БАТ-15 позволяет в этих случаях производить дотитрование в пределах времени, ограниченного величиной установленной выдержки. Необходимое время выдержки определяют опытным путем и устанавливают ручкой 5 (обычно 20–40 с). Режим автоматического дотитрования с заданной выдержкой осуществляется при нажатой кнопке 4 “вкл”.

5. Нажимают кнопку 2 “пуск”; при этом загорается лампа 22 “процесс”. Титрант автоматически поступает в ячейку. Конец титрования определяют по загоранию лампочки 21 “конец”, если кнопка 4 во время титрования была нажата. Если кнопка 4

не была включена, конец титрования наступает тогда, когда погаснет лампочка 22 “процесс”.

6. Если по окончании титрования стрелка рН-метра показывает меньше (больше) заданного по п. 1 значения рН, при следующих титрованиях перемещают ручку 7 в сторону увеличения (уменьшения) установленного значения рН.

7. Записывают объем титранта, пошедшего на титрование (по бюретке), и рассчитывают массу анализируемого вещества в растворе.

Работа 21.1. Прямая потенциометрия.

Определение фторид-ионов в воде методом добавок

Сущность работы. Определение основано на измерении ЭДС элемента, составленного из фторид-селективного электрода и электрода сравнения. Величина ЭДС зависит от концентрации фторид-иона в анализируемом растворе.

Реактивы, посуда, аппаратура. Фторид натрия NaF (кр.). Аммиачный буферный раствор, рН \approx 9.

Колбы мерные вместимостью 100 мл. Пипетка градуированная вместимостью 10 мл. Пипетка вместимостью 5 мл. стакан вместимостью 50 мл. Ионномер ЭВ-74 (могут быть использованы рН-метры рН-121, рН-340, рН-673 в режиме милливольтметра). Индикаторный электрод – фторид-селективный, электрод сравнения – каломельный или хлорсеребряный.

Выполнение работы. 1. Приготовление стандартных растворов фторида натрия и построение градуировочного графика. Рассчитывают навеску, необходимую для приготовления 100 мл 0,1М раствора NaF. Близкую к рассчитанной навеску NaF взвешивают на аналитических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в воде, добавляют пипеткой 5 мл буферного раствора, доводят до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Из полученного раствора путем последовательных разбавлений готовят серию стандартных растворов с концентрацией фторид-ионов 10^{-2} – 10^{-5} моль/л, добавляя в каждый по 5 мл буферного раствора. Поочередно наливают каждый из приготовленных стандартных растворов, начиная с самого разбавленного, в стакан вместимостью 50 мл, опускают в раствор электроды, выдерживают их 5–10 мин до достижения равновесия и измеряют ЭДС (E , мВ), следуя инструкции, изложенной на с. 245. Перед каждым измерением электроды тщательно промывают из промывалки дистиллированной водой, а затем просушивают фильтровальной бумагой.

По полученным данным строят градуировочный график в координатах E , мВ – $[-\lg c(F^-)]$, по которому находят угловой

коэффициент (коэффициент Нернста) как тангенс угла наклона градуировочной прямой.

2. Анализ исследуемого раствора. Аликвоту 20 мл анализируемой воды помещают в стакан вместимостью 50 мл и измеряют ЭДС (E_1). Затем к анализируемому раствору, находящемуся в стакане, добавляют 2 мл стандартного раствора NaF, имеющего концентрацию $\sim 10^{-2}$ моль/л, и вновь измеряют ЭДС (E_2). Рассчитывают концентрацию фторид-ионов в исследуемом растворе (моль/л) по формуле

$$c_x = \Delta c / (10^{-\Delta E/\alpha} - 1),$$

где c_x – концентрация фторид-ионов в анализируемом растворе до введения добавки, моль/л; Δc – изменение концентрации фторид-ионов после введения добавки, моль/л; ΔE – разность между ЭДС после введения добавки (E_2) и первоначальным значением ЭДС (E_1); $\alpha = RT/nF$ – угловой коэффициент градуировочного графика.

Работа 21.2. Потенциометрическое титрование. Определение хлороводородной и борной кислот в их смеси

Сущность работы. Определение основано на последовательном титровании кислот раствором гидроксида натрия. Борную кислоту нельзя оттитровать непосредственно вследствие малого значения константы диссоциации ($pK_{\text{дисс}} = 9,24$). Однако в присутствии глицерина, маннита и некоторых других веществ кислотные свойства борной кислоты усиливаются, и ее титрование в водном растворе становится возможным. Благодаря этому свойству борной кислоты удается провести также дифференцированное титрование ее смеси с какой-либо сильной кислотой (например, HCl). Сначала титруют смесь без добавления какого-либо вещества; при этом оттитровывается лишь одна сильная кислота. После этого добавляют в раствор глицерин и оттитровывают H_3BO_3 как одноосновную кислоту. На основе экспериментальных данных строят две кривые: одну в координатах $pH - V(\text{NaOH})$, другую (дифференциальную) – в координатах $\Delta pH/\Delta V - V(\text{NaOH})$. Графическим способом (рис. 21.5) находят V_1 – объем NaOH, пошедшего на титрование HCl, и V_2 – объем NaOH, пошедшего на титрование суммы HCl и H_3BO_3 ; разность $V_2 - V_1$ соответствует объему титранта, израсходованному на титрование борной кислоты. Объем титранта в точках эквивалентности можно определить точнее и быстрее, проведя автоматическое титрование с использованием блока БАТ-15.

В настоящей работе приведено описание как ручного, так и автоматического титрования смеси хлороводородной и борной кислот.

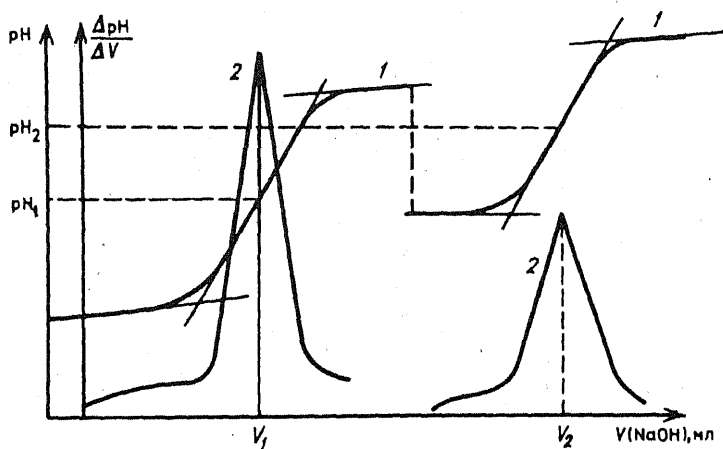


Рис. 21.5. Кривая потенциометрического титрования смеси HCl и H_3BO_3 раствором NaOH (1); дифференциальная кривая (2)

Реактивы, посуда, аппаратура. Гидроксид натрия NaOH – титрованный 0,1М раствор. Глицерин $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 20 мл. Цилиндр мерный вместимостью 10–25 мл. Установка для потенциометрического титрования в комплекте с рН-метром любого типа. Индикаторный электрод – стеклянный, электрод сравнения – хлорсеребряный. Блок автоматического титрования БАТ-15.

Выполнение работы. 1. Титрование в ручном режиме. Включают рН-метр и прогревают 15–20 мин. Смесь HCl и H_3BO_3 наливают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки водой. Из колбы отбирают аликвоту 20 мл в стаканчик для титрования и, если надо, добавляют немного дистиллированной воды так, чтобы стеклянный электрод был погружен в раствор. Затем включают мешалку (сначала на деление 4, а потом – на 3), переключатель “род работы” ставят в положение рН. Проводят ориентировочное титрование смеси 0,1М раствором NaOH , прибавляя его из микробюретки порциями по 0,2 мл. При этом ставят переключатель значений рН на диапазон, включающий значения рН 4÷6. Записывают показания рН-метра и объем NaOH (мл).

На основе полученных данных обнаруживают первый скачок потенциала, отвечающий концу титрования HCl . Затем прибавляют в ячейку для титрования 10 мл глицерина, ставят переключатель значений рН на диапазон, внутри которого находятся значения рН 8÷10, и продолжают титрование до обнаружения второго, менее резкого скачка.

Снова отбирают в стакан-ячейку 20 мл исследуемой смеси и выполняют точное титрование. Для этого повторяют все операции, однако в области обнаруженных при грубом титровании скачков приливают титрант по 1–2 капли. По полученным при втором титровании данным строят кривую титрования (см. рис. 21.5), находят объем титранта в точках эквивалентности и рассчитывают массу HCl и H_3BO_3 в смеси (мг).

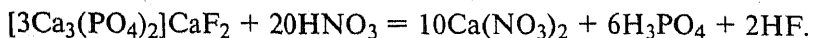
2. Титрование с помощью блока автоматического титрования БАТ-15. Подготавливают к работе рН-метр и БАТ-15 в соответствии с указаниями, приведенными в описании приборов. Анализируемый раствор смеси двух кислот помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой и хорошо перемешивают. Пипеткой переносят 20 мл полученного раствора в стакан-ячейку, опускают туда электроды и доливают дистиллированную воду до верхнего уровня шарика стеклянного электрода. Включают мешалку и титруют в ручном режиме, приливая раствор NaOH из бюретки порциями по 0,2 мл. При добавлении каждой порции записывают объем титранта и значение рН. После обнаружения первого скачка титрования добавляют в титруемый раствор 10 мл глицерина (измеряют цилиндром), вливая его тонкой струйкой и не прекращая перемешивания. По окончании полного перемешивания продолжают титрование, пока не будет достигнуто значение рН около 11,0–11,5.

По полученным данным строят график зависимости рН – $V(\text{NaOH})$ и по нему находят значения рН в двух точках эквивалентности: рН₁ для HCl и рН₂ для H_3BO_3 (см. рис. 21.5). Затем проводят несколько титрований в автоматическом режиме. Титрование хлороводородной кислоты проводят с использованием широкого диапазона рН-метра. Время выдержки устанавливают в пределах 25–30 с, ширину зоны импульсной подачи – 5.

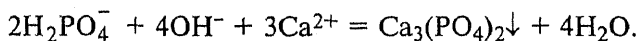
После фиксирования первой точки эквивалентности (загорание лампочки “конец”) нажимают кнопку 3 “стоп”, записывают показание бюретки (V_1) и добавляют 10 мл глицерина. Устанавливают соответствующий значению рН₂ узкий диапазон измерений рН-метра и в соответствии с правилами задают значение рН, соответствующее второй точке эквивалентности. Для продолжения титрования нажимают кнопку 2 “пуск”. По окончании титрования (загорание лампы “конец”) нажимают кнопку 3 “стоп” и записывают показание бюретки (V_2). По данным каждого титрования рассчитывают массу HCl и H_3BO_3 в исходном растворе в миллиграммах.

**Работа 21.3. Потенциометрическое титрование.
Определение P₂O₅ в апатитовом концентрате**

Сущность работы. Растворение апатита в азотной кислоте идет по уравнению



При титровании полученного раствора щелочью до pH₁, соответствующего первой точке эквивалентности H₃PO₄, в реакцию вступит 1/3 H₃PO₄, избыток HNO₃ и образовавшаяся HF. Продолжая титрование щелочью, можно оттитровать фосфорную кислоту по второй и третьей ступени за счет осаждения Ca₃(PO₄)₂ ионами кальция, образующимися при растворении апатита:



По объему титранта, затраченного на второе титрование, можно рассчитать содержание P₂O₅ в образце.

Реактивы, посуда, аппаратура. Фосфат кальция CaHPO₄·2H₂O (х.ч.; кр.). Гидроксид натрия NaOH – 0,1M раствор. Азотная кислота HNO₃ – 5%-й раствор.

Колбы мерные вместимостью 100 мл. Стаканы вместимостью 50 мл. Установка для потенциометрического титрования в комплекте с иономером в режиме pH-метра и блоком автоматического титрования БАТ-15. Индикаторный электрод – стеклянный, электрод сравнения – хлорсеребряный.

Выполнение работы. 1. Построение кривой титрования и определение конечных точек для автоматического титрования. Точную навеску CaHPO₄·2H₂O массой около 0,3 г взвешивают на аналитических весах в стакане вместимостью 50 мл и растворяют в 5–10 мл HNO₃ при нагревании. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки водой. Пипеткой отбирают из колбы 10 мл приготовленного раствора в стакан для титрования, опускают электроды, добавляют воду до полного погружения электродов и приливают из бюретки раствор NaOH до значения pH около 2,5–3,0, титруя в ручном режиме; объем NaOH не записывают.

Доводят раствор титранта в бюретке до нулевой отметки и титруют раствор, находящийся в стакане, в ручном режиме, приливая титрант порциями по 0,1 мл. После добавления каждой порции записывают объем NaOH и соответствующее ему значение pH. Ручное титрование продолжают до достижения pH ≈ 11,0–11,5, переключая в ходе работы pH-метр на соответствующие узкие диапазоны измерений. По полученным данным строят кривую титрования в координатах pH – V(NaOH), мл и

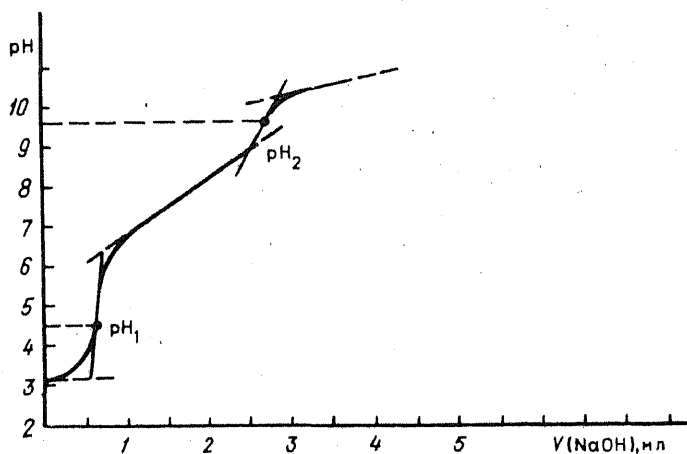


Рис. 21.6. Кривая потенциометрического титрования фосфорной кислоты

графическим путем находят (рис. 21.6) значения pH в двух точках эквивалентности: pH₁, соответствующее титрованию H₃PO₄ до H₂PO₄⁻ и избытка HNO₃, и pH₂, соответствующее оттитрованию H₂PO₄⁻ до PO₄³⁻ (Ca₃(PO₄)₂). Записывают значения pH₁ и pH₂.

2. Стандартизация раствора NaOH. Отбирают пипеткой 10 мл раствора фосфата кальция, приготовленного по п. 1, в стакан для титрования. Погружают в раствор электроды, доливают, если нужно, воды и добавляют из бюретки раствор NaOH до pH 2,5÷3,0. Далее устанавливают уровень раствора NaOH в бюретке на нулевую отметку и проводят титрование раствора, находящегося в стакане, в автоматическом режиме, используя широкий диапазон измерений, до первой точки эквивалентности, найденной при титровании в ручном режиме (pH₁). Объем NaOH, пошедший на это титрование, в расчетах не учитывают. Снова заполняют бюретку раствором титранта. Устанавливают значение pH₂, соответствующее второй точке эквивалентности, и, используя узкий диапазон измерений, титруют в автоматическом режиме, записывая объем NaOH, израсходованный на это титрование. Автоматическое титрование проводят несколько раз, находят среднее значение V(NaOH) и рассчитывают $T_{\text{NaOH}/\text{P}_2\text{O}_5}$, пользуясь известными формулами.

3. Анализ исследуемого образца. Точную навеску апатитового концентрата массой около 0,3 г взвешивают на

аналитических весах в стакане емкостью 50 мл и растворяют при нагревании в 5–10 мл HNO_3 . Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл (вместе с нерастворившимся осадком кремниевой кислоты) и доводят до метки водой. Пипеткой переносят 10 мл приготовленного раствора в стакан для титрования и титруют в автоматическом режиме до первой, а затем до второй точки эквивалентности так, как это описано в п. 2. Рассчитывают массовую долю (%) P_2O_5 в образце.

Работа 21.4. Потенциометрическое титрование. Определение иодид- и хлорид-ионов в их смеси

Сущность работы. Определение основано на последовательном осаждении иодид- и хлорид-ионов раствором нитрата серебра. Вследствие различия в растворимости [$\text{PP}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $\text{PP}(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$] в первую очередь оттитровываются иодид-ионы, а затем – хлорид-ионы; в моменты завершения первой и второй реакций наблюдается резкое изменение потенциала серебряного электрода. Электродом сравнения служит насыщенный каломельный электрод (н.к.э.). Так как $E_{\text{н.к.э.}} > E_{\text{AgI/I}^-, \text{Ag}}$, при титровании иодид-ионов индикаторный электрод подключают к клемме со знаком (-), а н.к.э. – к клемме со знаком (+). Когда иодид-ионы оттитрованы и начинается реакция между ионами серебра и хлорида, потенциал индикаторного электрода становится больше потенциала н.к.э., поэтому необходимо переключить электроды к соответствующим клеммам: индикаторный электрод подключают к клемме (+), а н.к.э. – к клемме (-), что следует учитывать при записи результатов. Кривая титрования имеет вид, изображенный на рис. 21.7.

Необходимо помнить, что равновесный потенциал индикаторного электрода устанавливается во времени. Поэтому показание потенциометра, особенно вблизи точки эквивалентности, следует фиксировать только после того, как ЭДС примет постоянное значение в пределах 0,1 мВ; после этого можно добавлять следующую порцию титранта.

Для уменьшения адсорбции I^- -ионов осадком AgI титрование ведут в присутствии постороннего электролита (обычно нитрата или ацетата бария). Соединительный мостик заполняют раствором сульфата калия, но не хлорида, во избежание диффундирования Cl^- из соединительного мостика в титруемый раствор.

Реактивы, посуда, аппаратура. Нитрат серебра AgNO_3 – 0,02М титрованный раствор. Нитрат бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – 10%-й раствор. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – насыщенный раствор.

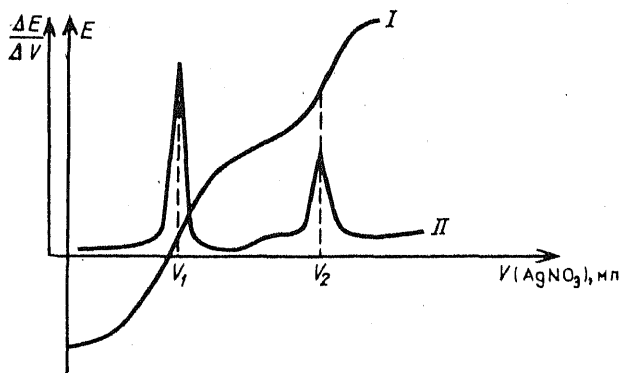


Рис. 21.7. Кривая потенциметрического титрования смеси иодид- и хлорид-ионов нитратом серебра (I); дифференциальная кривая (II)

Колба мерная вместимостью 50 мл. Пипетка вместимостью 10 мл. Цилиндр мерный вместимостью 10–25 мл. Установка для потенциметрического титрования в комплекте с рН-метром (рН-673, рН-121) или иономером ЭВ-74 в режиме милливольтметра. Индикаторный электрод – серебряный, электрод сравнения – н.к.э.

Выполнение работы. Подготавливают к работе серебряный электрод. Очищают его от пленки галогенидов серебра, для чего опускают электрод в насыщенный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на 10–15 минут, а затем тщательно промывают дистиллированной водой. Высушивают поверхность электрода фильтровальной бумагой.

После этого собирают установку для титрования. Настраивают потенциометр в соответствии с инструкцией к прибору данного типа.

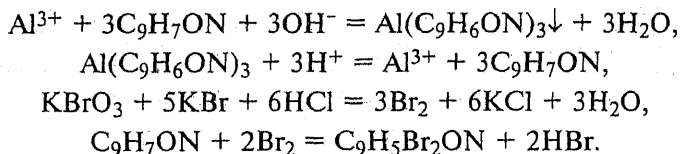
Анализируемый раствор смеси иодид- и хлорид-ионов доводят до метки водой в мерной колбе вместимостью 50 мл. Оттуда берут пипеткой 10 мл в стакан для титрования и прибавляют цилиндром 10 мл раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Бюретку заполняют раствором AgNO_3 . Включают магнитную мешалку и начинают ориентировочное титрование галогенидов, приливая из бюретки в стакан раствор AgNO_3 порциями по 0,2 мл. После каждой порции записывают объем прилитого раствора титранта и соответствующее ему значение ЭДС в цепи (E , мВ). При этом не следует забывать о переключении электродов в тот момент, когда величина ЭДС начнет изменяться в противоположном направлении.

Обнаружив два скачка потенциала (см. рис. 21.7), выполняют с новой порцией анализируемого раствора точное титрование, прибавляя раствор AgNO_3 по 0,1 мл, а около точки эквивалент-

ности – по 2 капли. По данным, полученным в результате второго титрования, строят две кривые: в координатах $E - V(\text{AgNO}_3)$ и дифференциальную в координатах $\Delta E/\Delta V - V(\text{AgNO}_3)$. Находят объемы в точках эквивалентности: V_1 соответствует объему AgNO_3 , затраченному на титрование иодид-ионов, V_2 – объему титранта, пошедшему на титрование суммы иодид- и хлорид-ионов. Разность $V_2 - V_1$ дает объем раствора AgNO_3 , затраченного на титрование хлорид-иона. Рассчитывают массу иодид- и хлорид-ионов в исходной смеси в миллиграммах.

Работа 21.5*. Потенциометрическое титрование. Определение алюминия

Сущность работы. Определение алюминия основано на осаждении его 8-гидроксихинолином, растворении осадка в кислоте и титровании выделившегося 8-гидроксихинолина раствором бромата калия в присутствии бромида калия:

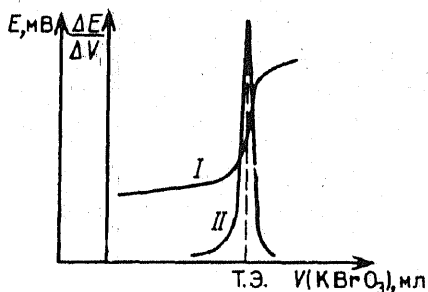


После достижения точки эквивалентности в растворе появляется свободный бром, и потенциал системы резко изменяется. Кривая потенциометрического титрования изображена на рис. 21.8.

Реактивы, посуда, аппаратура. 8-Гидроксихинолин $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ – 2%-й раствор в этаноле. Хлороводородная кислота HCl – разбавленный раствор (1:1). Бромат калия KBrO_3 – 0,03М титрованный раствор. Бромид калия KBr (кр.). Аммиак NH_3 – разбавленный раствор (1:1).

Колбы мерные вместимостью 100 и 50 мл. Пипетки вместимостью 10 и 2 мл. Стаканы химические вместимостью 100 мл. Палочки стеклянные. Воронки стеклянные для фильтрования. Фильтры бумажные “красная лента”. Бумага индикаторная универсальная. Установка для потенциометрического титрования. Индикаторный электрод – платиновый; электрод сравнения – н.к.э. Баня водяная.

Выполнение работы. Перед началом работы нагревают почти



до кипения дистиллированную воду в промывалке (без пробки) и включают водяную баню.

1. Осаждение алюминия и приготовление раствора для ана-

Рис. 21.8. Кривая потенциометрического титрования 8-гидроксихинолина броматом калия (I); дифференциальная кривая (II)

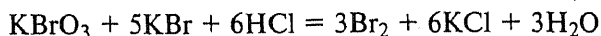
лиза. Анализируемый раствор, содержащий алюминий, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Пипеткой отбирают 2 мл полученного раствора и переносят в стакан. Опускают в стакан палочку, добавляют примерно 10 мл воды и пипеткой – 3 мл раствора 8-гидроксихинолина. Добавляют по каплям аммиак до щелочной реакции ($\text{pH} \approx 8$), которую контролируют с помощью индикаторной бумаги. Раствор нагревают на водяной бане до 60–70 °С и оставляют на теплой бане до тех пор, пока осадок не станет плотным и не осядет на дно (5–10 мин). При этом раствор над осадком должен иметь желтый цвет от избытка реактива; в противном случае добавляют еще 8-гидроксихинолин. Осадок фильтруют, не заботясь о полном перенесении его на фильтр со стенок стакана. Многократно промывают стакан, в котором находился осадок, а также сам осадок на фильтре горячей водой. Промывание ведут до тех пор, пока промывные воды не станут бесцветными, что свидетельствует об удалении избытка гидроксихинолина.

Подставляют под воронку тот стакан, в котором проводилось осаждение, и растворяют промытый осадок на фильтре хлороводородной кислотой. Для этого осторожно, по каплям, наливают предварительно подогретый до 40–50 °С раствор HCl на фильтр, начиная с верхнего его края. Растворение считают законченным, когда фильтр снова станет белым, как до начала работы. Объем кислоты, затраченный на растворение, не должен превышать 20–25 мл. Кислотой-фильтратом ополаскивают также и стенки стакана, на которых остался осадок гидроксихинолята алюминия. По охлаждении фильтрат из стакана переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Полученный раствор титруют.

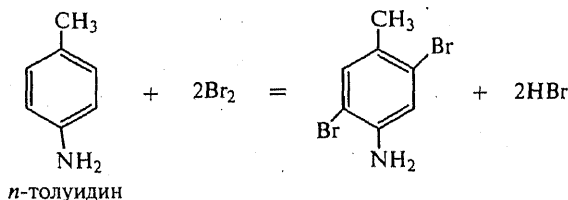
2. Титрование 8-гидроксихинолина. Пипеткой переносят 10 мл раствора, полученного по п. 1, в ячейку для титрования, добавляют примерно 1 г KBr и воду до верхнего уровня электродов. Титруют раствором KBrO_3 , приливая его порциями по 0,2 мл. После добавления каждой порции записывают объем прилитого титранта и соответствующее ему значение ЭДС. Титрование продолжают до тех пор, пока не заметят резкое возрастание показаний прибора (при этом в растворе усиливается желтая окраска и появляется запах брома). После этого приливают еще 3–4 порции титранта и титрование прекращают. По полученным данным строят кривую титрования в координатах $E - V(\text{KBrO}_3)$, а затем – дифференциальную кривую в координатах $\Delta E/\Delta V - V(\text{KBrO}_3)$, находят объем титранта в точке эквивалентности и рассчитывают массу алюминия в исходном растворе в миллиграммах, учитывая все произведенные разбавления.

**Работа 21.6. Потенциометрическое титрование.
Определение *n*-толуидина (или анилина)**

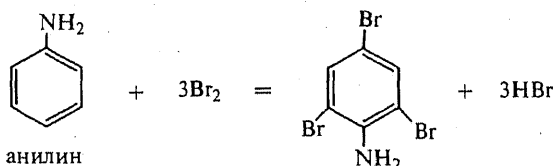
Сущность работы. Определение *n*-толуидина или анилина основано на взаимодействии этих органических соединений с бромом, выделяющимся при титровании броматом калия в результате реакции



далее



или



До точки эквивалентности образующийся в растворе бром расходуется на взаимодействие с *n*-толуидином (анилином). После точки эквивалентности появляется свободный бром, вследствие чего потенциал системы резко возрастает. Общий вид кривой титрования изображен на рис. 21.8. Некоторое возрастание потенциала в начальный период объясняется присутствием незначительной равновесной концентрации свободного брома. Резкое изменение хода кривой происходит вблизи точки эквивалентности. Необходимо учитывать, что реакции окисления – восстановления протекают во времени и равновесный потенциал индикаторного электрода устанавливается через 20–30 с после прибавления очередной порции титранта.

Реактивы, прибор, аппаратура. Хлороводородная кислота HCl – конц. Бромид калия KBr (кр.). Бромат калия KBrO₃ – 0,03М титрованный раствор. Азотная кислота HNO₃ – разбавленный раствор (1:1).

Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 10 мл. Цилиндр мерный вместимостью 10 мл. Установка для потенциометрического титрования. Индикаторный электрод – платиновый, электрод сравнения – н.к.э. Электролитический мостик, заполненный насыщенным раствором KCl (оба капилляра мостика должны быть закрыты жгутиками из фильтровальной бумаги).

Выполнение работы. Очищают поверхность платинового электрода, погрузив его на 2–3 мин в раствор HNO₃, после чего тщательно промывают несколько раз дистиллированной водой и

осушают фильтровальной бумагой. Осматривают насыщенный каломельный электрод и электролитический мостик (есть ли раствор KCl и нет ли пузырьков воздуха). После этого собирают установку для титрования и настраивают потенциометр в соответствии с указаниями к прибору.

Анализируемый раствор *n*-толуидина (анилина) доводят до метки водой в мерной колбе вместимостью 100 мл и берут пипеткой 10 мл в стакан для титрования. Прибавляют к раствору 1–2 г бромида калия (взвешивают на технических весах), 3–5 мл концентрированной хлороводородной кислоты и разбавляют водой до 50–60 мл (необходимо следить за тем, чтобы платиновый электрод при перемешивании был полностью погружен в раствор).

Заполняют бюретку раствором KBrO_3 . Включают магнитную мешалку и начинают ориентировочное титрование, приливая из бюретки в стакан раствор KBrO_3 порциями по 0,5 мл. После каждого приливания, выждав 20–30 с, записывают значение напряжения E .

Обнаружив скачок титрования (раствор при этом окрасится в слабо-желтый цвет), выполняют точное титрование с новой порцией анализируемого раствора, прибавляя титрант вблизи точки эквивалентности по 1–2 капли.

Строят кривую титрования в координатах $E - V(\text{KBrO}_3)$ и $\Delta E/\Delta V - V(\text{KBrO}_3)$, находят объем титранта, соответствующий точке эквивалентности, и рассчитывают массу *n*-толуидина (анилина) в растворе в миллиграммах.

Работа 21.7*. Потенциометрическое титрование. Определение смеси аминокислот в среде ледяной уксусной кислоты

Сущность работы. Определение основано на совместном потенциометрическом титровании двух аминокислот стандартным раствором хлорной кислоты в среде безводной уксусной кислоты. Стандартизацию раствора хлорной кислоты ведут по гидрофталату калия, растворенному в безводной уксусной кислоте. Кроме гидрофталата для этой цели применяют также безводный карбонат натрия и дифенилгуанидин.

В ледяной уксусной кислоте диссоциация карбоксильной группы аминокислот полностью подавляется, что позволяет титровать аминогруппу хлорной кислотой.

Техника неводного титрования и аппаратура, используемая при этом, такие же, как при титровании водных растворов. По экспериментальным данным строят кривые титрования в координатах $E - V(\text{HClO}_4)$, мл, $\Delta E/\Delta V - V(\text{HClO}_4)$, мл (см. рис. 21.9).

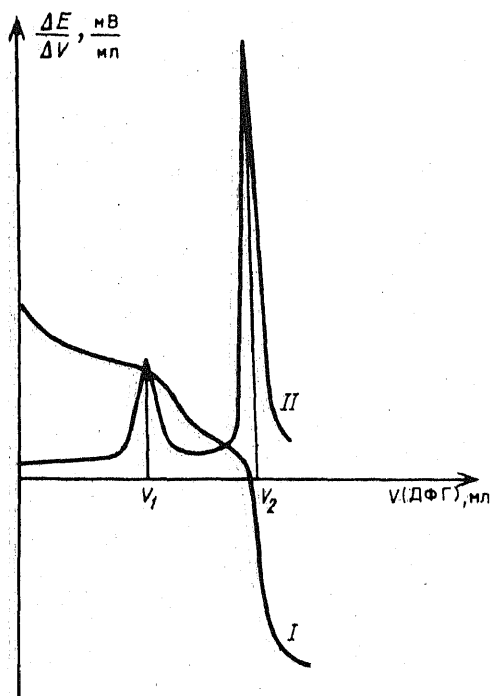


Рис. 21.9. Кривая потенциометрического титрования смеси серной кислоты с гидросульфатом натрия раствором дифенилгуанидина (ДФГ) (I); дифференциальная кривая (II)

По полученным кривым находят V_1 — объем HClO_4 , пошедший на титрование смеси аминокислот.

При выполнении работы категорически запрещается засасывать ртом в пипетку ледяную уксусную кислоту. Для отбора требуемого количества ледяной уксусной кислоты необходимо пользоваться специальной грушей (мембраной) или стеклянным капилляром с каучуковым наконечником.

Реактивы, посуда, аппаратура. Хлорная кислота HClO_4 — 72%-й раствор. Уксусный ангидрид $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. Уксусная кислота CH_3COOH , ледяная. Гидрофталат калия (кр.). $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$.

Колба мерная вместимостью 50 мл. Пипетка вместимостью 5 мл. Цилиндр мерный вместимостью 10–25 мл. Установка для потенциометрического титрования в комплекте с рН-метром рН-673 в режиме милливольтметра.

Выполнение работы. 1. Приготовление и стандартизация раствора HClO_4 в ледяной уксусной кислоте. Приготовление 0,1М раствора HClO_4 в ледяной уксусной кислоте (под тягой!). Растворяют приблизительно 9 мл 72%-й хлорной кислоты в 100 мл безводной уксусной кислоты. К полученному раствору прибавляют небольшими порциями при постоянном охлаждении около 30 мл уксусного ангидрида. Колбу закрывают пробкой и оставляют в течение суток в темном месте, после чего ледяной уксусной кислотой доводят объем раствора до 500 мл.

Приготовление раствора гидрофталата калия в ледяной уксусной кислоте (под тягой!). Рассчитывают навеску гидрофталата калия, необходимую для приготовления 50 мл 0,1М раствора $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ в ледяной уксусной кислоте.

Рассчитанную массу гидрофталата калия взвешивают в стакане вместимостью 50 мл на аналитических весах, растворяют

при нагревании в небольшом объеме безводной уксусной кислоты, охлаждают раствор до комнатной температуры, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки ледяной уксусной кислотой.

Стандартизация раствора HClO_4 в ледяной уксусной кислоте. Включают рН-метр и прогревают в течение 15–20 мин. В стакан для титрования отбирают пипеткой (с помощью специальной груши) аликвоту раствора гидрофталата калия (5 мл) и добавляют мерным цилиндром 25 мл ледяной уксусной кислоты.

Затем включают магнитную мешалку, переключатель рода работ ставят в положение “+mV”, а переключатель диапазона измерений – в позицию “-1...14”. Оценивают значение потенциала, используя нижнюю шкалу прибора. В зависимости от значения E (мВ) переключают диапазон измерений в одно из положений “-1...4”, “4...9” или “9...14”.

Проводят титрование раствора стандартного вещества 0,1M раствором HClO_4 в ледяной уксусной кислоте, прибавляя титрант из микробюретки порциями по 0,2 мл. Записывают объем $V(\text{HClO}_4)$ и показания прибора (E , мВ). По резкому отклонению стрелки на шкале обнаруживают скачок потенциала, отвечающий концу титрования, после чего добавляют еще 2–3 порции.

По полученным данным строят кривые титрования, находят объем титранта в точке эквивалентности и рассчитывают молярную концентрацию раствора HClO_4 в ледяной уксусной кислоте. Проводят холостой опыт для внесения поправки на содержание основных примесей в растворителе.

2. Анализ смеси аминокислот (аланина с фенилаланином). Точную навеску смеси аминокислот массой около 0,4 г взвешивают на аналитических весах, растворяют при нагревании в небольшом объеме безводной уксусной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки ледяной уксусной кислотой.

Титрование аликвоты полученного раствора (5 мл) проводят так же, как и при стандартизации HClO_4 . По кривым титрования находят $V(\text{HClO}_4)$ в точке эквивалентности и рассчитывают массовую долю (%) компонентов смеси.

**Работа 21.8*. Потенциометрическое титрование.
Определение смеси серной кислоты
с гидросульфатом натрия
в среде ацетон–этиленгликоль**

Сущность работы. Определение основано на потенциометрическом титровании со стеклянным электродом смеси серной кислоты с гидросульфатом натрия в среде смешанного растворите-

ля ацетон–этиленгликоль (2:1) спиртовым раствором дифенилгуанидина. Кривая титрования характеризуется двумя скачками: первый скачок соответствует взаимодействию ионов водорода, образующихся при диссоциации серной кислоты по первой ступени, второй – взаимодействию ионов водорода, образующихся при диссоциации ее во второй ступени, и гидросульфат-ионов соли. По экспериментальным данным строят кривые в координатах $E - V$, мл, и $\Delta E/\Delta V - V$, мл (рис. 21.9) и находят V' – объем дифенилгуанидина, пошедший на титрование H_2SO_4 по первой ступени, и V'' – объем, соответствующий оттитровыванию H_2SO_4 и ионов HSO_4^- – гидросульфата. Разность ($V'' - V'$) характеризует содержание $NaHSO_4$. Концентрацию спиртового раствора дифенилгуанидина устанавливают по бензойной кислоте.

Реактивы, посуда, аппаратура. Дифенилгуанидин $C_{13}H_{13}N_3$ (кр.). Смешанный растворитель – ацетон–этиленгликоль (2:1). Бензойная кислота C_6H_5COOH (кр.). Спирт этиловый C_2H_5OH или изопропиловый $CH_3CH(OH)CH_3$.

Колба мерная вместимостью 50 мл. Пипетка вместимостью 5 мл. Цилиндр мерный вместимостью 10–25 мл. Установка для потенциометрического титрования в комплекте с рН-метром рН-673 в режиме милливольтметра.

Выполнение работы. 1. Приготовление и стандартизация спиртового раствора дифенилгуанидина. *Продажный препарат дифенилгуанидина* $C_{13}H_{13}N_3$ марки “ч.” предварительно очищают. С этой целью к хлороводородному раствору реактива добавляют раствор аммиака; выпавший осадок дифенилгуанидина отделяют фильтрованием, промывают дистиллированной водой и высушивают сначала на воздухе, а затем при $105^\circ C$ доводят до постоянной массы.

Готовят 100 мл 0,1М спиртового раствора дифенилгуанидина по точной навеске очищенного препарата, используя изопропиловый или этиловый спирт.

Стандартизация спиртового раствора дифенилгуанидина. Включают рН-метр и прогревают в течение 15–20 мин. В стакан для титрования переносят взятую на аналитических весах навеску бензойной кислоты (0,05–0,06 г) и добавляют 25 мл растворителя – этиленгликоля.

Затем включают магнитную мешалку, переключатель рода работ ставят в положение “ mV ”, а переключатель диапазона измерений – в позицию “–1 – 14”. В зависимости от значения потенциала переключают диапазон измерений в одно из положений “–1 – 4”, “4 – 9” или “9 – 14”.

Проводят титрование приготовленного раствора бензойной кислоты 0,1М спиртовым раствором дифенилгуанидина, прибавляя последний из микробюретки порциями по 0,2 мл. Вы-

полняют также холостой опыт для внесения поправки на содержание кислых примесей в растворителе.

По полученным данным строят кривые титрования, находят объем титранта в точке эквивалентности и рассчитывают молярную концентрацию раствора дифенилгуанидина.

2. Анализ смеси серной кислоты с гидросульфатом натрия. Смесь H_2SO_4 и $NaHSO_4$ помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, доливают сначала немного этиленгликоля, а затем смесь ацетона с этиленгликолем (2:1) до метки. Отбирают пипеткой 5 мл полученного раствора и переносят в стакан для титрования. Затем добавляют 20 мл смешанного растворителя. Анализируемую смесь титруют 0,1М спиртовым раствором дифенилгуанидина.

По полученным данным строят кривые титрования, находят объем титранта в точках эквивалентности и рассчитывают массу H_2SO_4 и $NaHSO_4$ в исследуемой смеси.

**Работа 21.9*. Потенциометрическое титрование.
Определение смеси хлороводородной кислоты
и хлорида аммония в среде ацетон – этиленгликоль**

Сущность работы. Определение основано на дифференцированном титровании стандартным раствором гидроксида калия смеси хлороводородной кислоты с хлоридом аммония в среде ацетон–этиленгликоль (1:1). Установление точной концентрации раствора КОН проводят с помощью щавелевой кислоты как стандартного вещества. Кривая потенциометрического титрования смеси характеризуется двумя скачками: первый соответствует оттитровыванию хлороводородной кислоты, второй – NH_4Cl . По экспериментальным данным строят кривые титрования в координатах $E - V$ (КОН), мл и $\Delta E/\Delta V - V$ (КОН), мл и находят объемы титранта, соответствующие двум точкам эквивалентности (V_1 и V_2), причем V_1 – объем раствора КОН, пошедший на титрование HCl , а разность ($V_2 - V_1$) соответствует расходу раствора КОН на титрование хлорида аммония.

Реактивы, посуда, аппаратура. Гидроксид калия КОН (кр.). Смешанный растворитель – ацетон–этиленгликоль (1:1). Кислота щавелевая $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (кр.).

Колба мерная вместимостью 50 мл. Пипетка вместимостью 5 мл. Цилиндр мерный вместимостью 25 мл. Установка для потенциометрического титрования в комплекте с рН-метром рН-673 в режиме милливольтметра.

Выполнение работы. 1. Приготовление и стандартизация раствора КОН в смешанном растворителе ацетон–этиленгликоль (1:1). Рассчитывают навеску КОН, необходимую для приготовления 100 мл 0,2М раствора.

Рассчитанную навеску КОН (взятую на технических весах) растворяют при нагревании в небольшом объеме смеси ацетона и этиленгликоля, охлаждают раствор до комнатной температуры, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки смешанным растворителем с помощью капилляра с каучуковым наконечником.

Рассчитывают навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 50 мл 0,1М раствора щавелевой кислоты, и взвешивают на аналитических весах с точностью $\pm 0,0002$ г.

Навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в смеси ацетона и этиленгликоля, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки неводным растворителем.

Включают рН-метр и прогревают в течение 15–20 мин. В стакан для титрования отбирают пипеткой (с помощью специальной груши) аликвоту раствора щавелевой кислоты (5 мл) и добавляют цилиндром 20 мл смеси ацетон–этиленгликоль (1:1).

Затем включают магнитную мешалку, переключатель рода работ ставят в положение “+mV”, а переключатель диапазона измерений – в позицию “–1 – 14”. В зависимости от значения E (мВ) переключают диапазон измерений в одно из положений “–1 – 4”, “4 – 9” или “9 – 14”.

Проводят титрование раствора стандартного вещества 0,2М раствором КОН в среде ацетона и этиленгликоля, прибавляя КОН из микробюретки порциями по 0,2 мл.

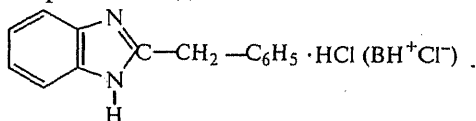
Записывают показания рН-метра (E , мВ) и объем КОН в каждой точке.

По полученным данным строят кривые титрования, находят объем титранта в точке эквивалентности и рассчитывают молярную концентрацию раствора КОН в смешанном растворителе.

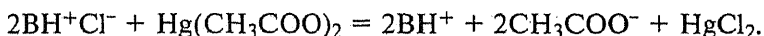
2. Анализ смеси хлороводородной кислоты и хлорида аммония. Анализируемый раствор смеси HCl и NH_4Cl помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки с помощью капилляра с каучуковым наконечником. В стакан для титрования отбирают аликвоту полученного раствора (5 мл) и добавляют 20 мл смеси ацетон–этиленгликоль (1:1). Титрование проводят так же, как и раствора стандартного вещества (см. п. 1). По кривым титрования находят V_1 – объем раствора КОН, израсходованный на взаимодействие с HCl , V_2 – объем раствора КОН, соответствующий второму скачку титрования. Разность ($V_2 - V_1$) соответствует оттитровыванию соли NH_4Cl ; затем рассчитывают массу компонентов смеси в миллиграммах.

**Работа 21.10. Потенциометрическое титрование.
Определение дибазола в среде
ледяной уксусной кислоты**

Сущность работы. Анализ лекарственного препарата основан на том, что перед титрованием дибазола



для связывания хлорид-ионов добавляют раствор ацетата ртути(II) в безводной уксусной кислоте:



В результате ацетат и хлорид ртути(II) находятся в недиссоциированном состоянии, а выделяющиеся в эквивалентном количестве ацетат-ионы количественно оттитровывают стандартным раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте. Стандартизацию хлорной кислоты ведут по гидрофталату калия, растворенному в безводной уксусной кислоте.

По экспериментальным данным строят кривые титрования в координатах $E - V(\text{HClO}_4)$ и $\Delta E/\Delta V - V(\text{HClO}_4)$ и находят $V'(\text{HClO}_4)$ – объем HClO_4 , пошедший на титрование дибазола (см. рис. 21.9).

Реактивы, посуда, аппаратура. Хлорная кислота HClO_4 – 72%-й раствор. Уксусная кислота CH_3COOH – ледяная. Уксусный ангидрид $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. Ацетат ртути(II) $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Гидрофталат калия $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (кр.).

Колба мерная вместимостью 50 мл. Пипетка вместимостью 5 мл. Цилиндр мерный вместимостью 25 мл. Установка для потенциометрического титрования с рН-метром рН-673 в режиме милливольтметра.

Выполнение работы. 1. Приготовление и стандартизация раствора HClO_4 в ледяной уксусной кислоте. Приготовление и установление точной концентрации 0,1М раствора HClO_4 в ледяной уксусной кислоте подробно описаны в работе 21.7, п. 1.

2. Приготовление раствора ацетата ртути(II). Навеску 1 г ацетата ртути(II) растворяют при нагревании в 10–15 мл ледяной уксусной кислоты в термостойком стакане. Поскольку препарат ацетата ртути содержит кристаллизационную воду, в раствор добавляют 10 мл уксусного ангидрида.

Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки ледяной уксусной кислотой.

3. Титрование лекарственного препарата. Навеску 0,1 г лекарственного препарата, предварительно высушенного при 70–80 °С до постоянной массы, взвешивают на анали-

тических весах, растворяют при нагревании в 20 мл ледяной уксусной кислоты; раствор охлаждают до комнатной температуры. В стакан для титрования добавляют 10 мл раствора ацетата ртути(II). Титрование проводят 0,1М раствором HClO_4 в безводной уксусной кислоте так же, как и раствора стандартного вещества (см. работу 21.7, п. 1).

С помощью кривых в координатах $E - V(\text{HClO}_4)$ и $\Delta E/\Delta V - V(\text{HClO}_4)$ находят объем HClO_4 , пошедшей на титрование дибазола, и рассчитывают массовую долю (%) основного вещества в препарате.

ВОПРОСЫ

1. Назовите и охарактеризуйте основные узлы приборов для потенциометрического титрования.

2. В чем сущность автоматического потенциометрического титрования? Какие данные содержит программа для автомата? Какие приборы, применяемые для этого, вы знаете?

3. Опишите устройство: а) водородного электрода; б) серебряного электрода; в) стеклянного электрода; г) каломельного электрода. Запишите электрохимические реакции для них и уравнение Нернста для каждого электрода.

4. Какой вид кривой (нарисуйте) следует ожидать при титровании пиррофосфорной кислоты $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($pK_1 = 0,91$, $pK_2 = 2,10$, $pK_3 = 6,30$, $pK_4 = 9,32$) раствором NaOH ? Как найти объем титранта в точках эквивалентности?

5. Приведите вид градуировочных графиков при проведении прямых потенциометрических измерений с помощью ионоселективных электродов: а) для катионов; б) для анионов. Что такое коэффициент Нернста, как его определяют и где используют?

6. Как будет меняться вид градуировочного графика в методе ионометрии в зависимости от заряда иона? Как это отразится на точности эксперимента?

7. Смесь галогенидов можно определить, титруя их нитратом серебра. Какой индикаторный электрод лучше выбрать для этого? Почему из смеси трех анионов – хлорида, бромид и иодида – более четкие скачки на кривой титрования наблюдаются лишь для хлорид- и иодид-иона? ($PR(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $PR(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13}$, $PR(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$.)

8. При автоматическом потенциометрическом титровании в системе задают определенное значение pH, соответствующее точке эквивалентности. Какое значение pH следует задать при титровании фосфорной кислоты раствором NaOH ? Как с помощью найденного в этом эксперименте объема титранта $V(\text{NaOH})$ рассчитать массу фосфорной кислоты во взятой пробе?

Глава 22

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

22.1. Основные количественные соотношения

Вольтамперометрия основана на изучении *поляризационных кривых* (кривых зависимости силы тока в ячейке от напряжения поляризации), которые снимают при электролизе раствора

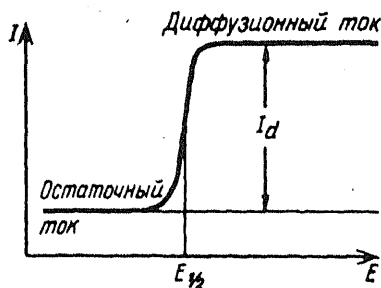
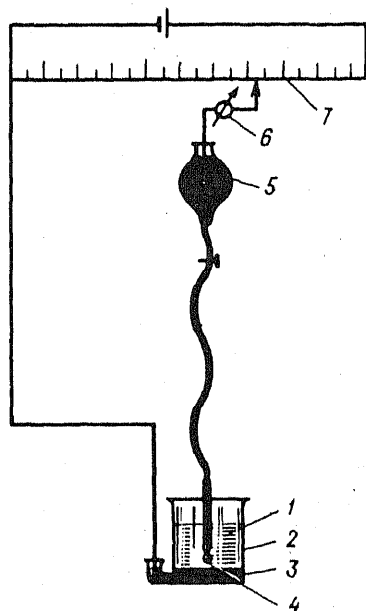


Рис. 22.1. Зависимость силы тока от напряжения (полярограмма)

Рис. 22.2. Принципиальная схема полярографической установки



анализируемого вещества. Электролиз проводится с использованием легко поляризующегося электрода с небольшой поверхностью, на котором происходит электровосстановление или электроокисление вещества, а потенциал неполяризующегося электрода сравнения остается постоянным.

Для элиминирования миграционного тока электролиз проводят в присутствии фоновых электролитов, обеспечивающих также необходимую электропроводность раствора. Чувствительность метода 10^{-5} – 10^{-6} г.

В качестве поляризующегося микроэлектрода часто применяют *ртутный капаящий электрод*, а сам метод называют в этом случае *полярографией*, следуя термину, который предложил Я. Гейровский, разработавший этот метод в 1922 г.

Типичная зависимость силы тока от приложенного напряжения дана на рис. 22.1.

При небольшом потенциале катода сила тока сначала медленно увеличивается с возрастанием потенциала – это так называемый *остаточный ток*, его значение имеет порядок 10^{-7} А. По достижении потенциала восстановления на катоде начинается разряд ионов, определяемый диффузией, и сила тока резко возрастает, становится постоянной – это предельный *диффузионный ток*.

Принципиальная схема полярографической установки представлена на рис. 22.2. Анализируемый раствор 1 находится в электролизере 2, на дне которого имеется слой ртути 3, являющийся анодом. Катодом служит ртутный капаящий электрод 4, соединенный с резервуаром ртути 5. Через электролизер проте-

кает ток, напряжение которого, подаваемое на электроды, можно плавно менять с помощью реохорда или делителя напряжения γ и измерять при этом гальванометром δ силу тока, проходящего через раствор.

Зависимость тока I от приложенного напряжения E при обратимом электродном процессе передается уравнением полярографической волны:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I}, \quad (22.1)$$

где $E_{1/2}$ – потенциал полуволны; I_d – диффузионный ток.

При $I = 1/2 I_d$ уравнение (22.1) переходит в

$$E = E_{1/2}.$$

Это соотношение показывает независимость потенциала полуволны от тока и, следовательно, от концентрации восстанавливающегося иона. Потенциал полуволны является, таким образом, качественной характеристикой иона в растворе данного фонового электролита, и определение потенциала полуволны составляет основу качественного полярографического анализа.

Количественный полярографический анализ основан на уравнении Ильковича, которое связывает диффузионный ток I_d с концентрацией иона c и рядом других величин:

$$I_d = 605zD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c, \quad (22.2)$$

где z – заряд иона; D – коэффициент диффузии; m – масса ртути, вытекающей из капилляра за l с, мг; t – время образования капли (периода капания), с.

В практике количественного полярографического анализа коэффициент пропорциональности между концентрацией вещества и силой диффузионного тока обычно устанавливают с помощью стандартных растворов. При постоянных условиях полярографирования D , m и t постоянны, поэтому уравнение (22.2) переходит в

$$I_d = kc. \quad (22.3)$$

При анализе некоторых систем, для которых применимость уравнения (22.3) установлена вполне надежно, часто используют менее трудоемкий метод стандартных растворов (метод молярного свойства).

Широко распространен в количественной полярографии метод добавок.

Особое место в полярографическом анализе занимает амперометрическое титрование. В процессе титрования после прибавления отдельных порций титранта отмечают силу диффузи-

онного тока при выбранном напряжении. В качестве индикаторного электрода в амперометрическом титровании наряду с ртутным капаящим применяются вращающиеся платиновые, графитовые и другие твердые электроды.

Вид кривой амперометрического титрования будет зависеть от того, какой компонент реакции титрования вступает в электродную реакцию и при каком потенциале ведется титрование. Сама реакция титрования, естественно, будет протекать независимо от этих условий.

Амперометрическое титрование следует проводить при потенциале, отвечающем области диффузионного тока. Обычно титруют при потенциале на 0,2–0,3 В более отрицательном, чем потенциал полуволны полярографически активного соединения.

Литература. Учебник. Ч. 2, гл. 10.

22.2. Приборы и техника измерений

Полярографическая установка служит для получения *полярограмм*, т. е. кривых зависимости силы тока, протекающего через раствор, от потенциала, приложенного к рабочему электроду. Прибор состоит из трех основных узлов: электролитической ячейки с рабочим электродом и электродом сравнения, источника напряжения для поляризации рабочего электрода и устройства для регистрации тока. Регистрация может быть визуальной, фотографической и автоматической. Принципиальная схема полярографической установки с ртутным капаящим электродом представлена на рис. 22.2. В качестве неполяризуемого электрода сравнения используется слой ртути на дне ячейки. Применяются также и другие электроды сравнения: каломельный, ртутно-сульфатный, хлорсеребряный и др. Рабочим электродом может быть также твердый микроэлектрод, изготавливаемый из платины, золота, графита, стеклоуглерода и других материалов.

Полярограф универсальный ПУ-1 является одной из современных отечественных моделей ртутного полярографа. Этот прибор предназначен для качественного и количественного анализа растворов и для выполнения исследовательских работ. Конструктивно прибор состоит из трех блоков (рис. 22.3): измерительного блока 2 (собственно полярографа), датчика 3 и записывающего устройства 1. Ручки управления прибором находятся на передней панели, изображение которой дано на рис. 22.4.

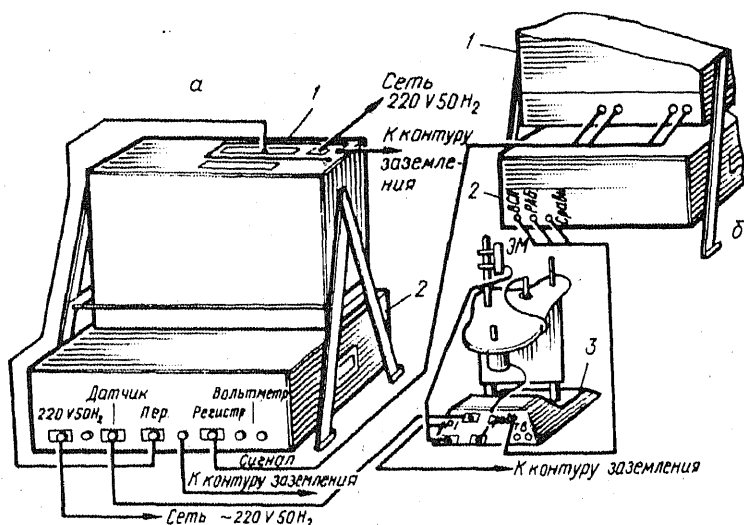


Рис. 22.3. Полярограф универсальный ПУ-1:

а – вид сзади; *б* – вид спереди; 1 – лабораторный компенсационный двухкоординатный прибор ЛКД-4-003; 2 – измерительный блок ПУ-1; 3 – датчик ДП-2

Полярографирование на приборе ПУ-1 в постоянно-токовом режиме

1. Включают полярограф и записывающее устройство в сеть с помощью тумблера “Сеть” и прогревают 30 мин.

2. Заполняют ячейку исследуемым раствором (электродом сравнения служит слой ртути на дне ячейки). Открывают вентиль для подачи инертного газа (азот, аргон и др.), расположенный на датчике. Регулируют скорость тока газа – один пузырек в секунду – и продувают систему 10 мин.

3. Устанавливают необходимый диапазон тока: для концентраций исследуемого вещества порядка 10^{-3} моль/л нажимают кнопки диапазона тока “0,1” и “ $\times 10^3$ ” и кнопки компенсации “+1” и “ $\times 0,1$ ”; для концентрации порядка 10^{-4} моль/л следует нажать кнопки диапазона “0,25” и “ $\times 10^3$ ” и кнопки компенсации “+2” и “ $\times 0,01$ ”.

4. Устанавливают скорость развертки, нажав кнопки “0,5” и “ $\times 10$ ”.

5. Нажимают кнопки R_n и C_d имитатора; кнопку датчика “Выкл”; кнопку “2-х эл.” (двухэлектродная система); кнопку “-” вида полярографии; кнопку “ $I_{пол}$ ” выхода на вольтметр; кнопки “+1” и “ $\times 10$ ” демпфирования. Проверяют положение кнопки “Вкл” дифференцирования – она должна быть отжата. Устанавливают поляризующие напряжения: начальное ус-

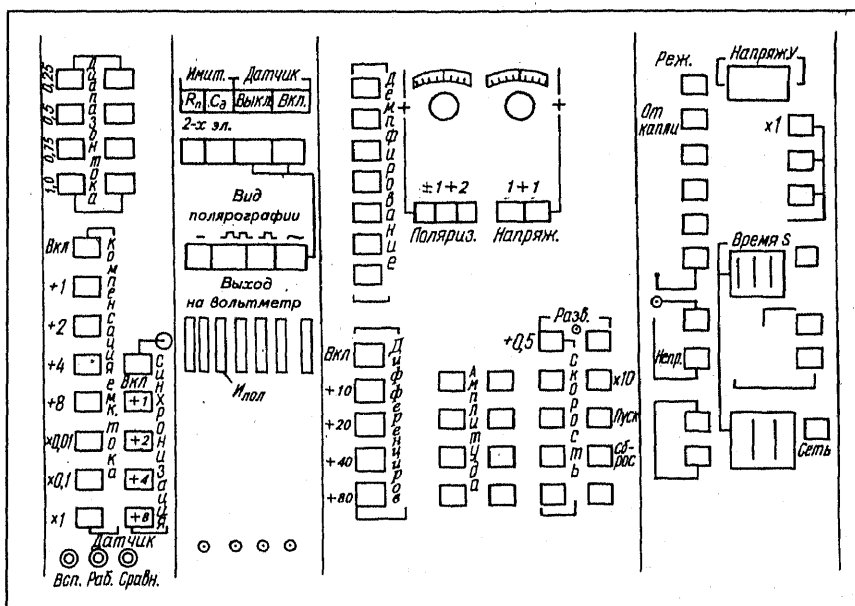


Рис. 22.4. Передняя панель измерительного блока полярографа ПУ-1

танавливают нажатием кнопок “1+2” и вращением ручки, расположенной над кнопками поляризующего напряжения; амплитуду развертки устанавливают нажатием кнопок “1+1”. (Начальное поляризующее напряжение ставится на 0,3–0,5 В ниже, чем потенциал полуволны анализируемого элемента.)

Нажимают кнопку режима “Непр”. Напряжение – нажимают кнопку “×1”.

6. После того как продувание ячейки инертным газом закончено, ее подсоединяют к датчику и подключают токопровод к нижней клемме ячейки. Поднимая склянку с ртутью на штативе датчика, подбирают такую высоту, чтобы период капания ртути составил 1,5–2,5 с.

Контроль периода капания ртути осуществляют периодически в течение всего времени снятия полярограммы с помощью блока синхронизации. Для этого должны быть нажаты кнопки синхронизации “Вкл” и “+4”, а также кнопка режима “От капли”. На световом табло “Время” высвечивается время, равное периоду капания.

7. Для записи полярограммы включают последовательно следующие тумблеры: “Диаграмма” на передней панели записывающего прибора и “Пуск” на передней панели измерительного блока. Для повторного снятия полярограммы нажимают сначала кнопку “Сброс” (рис. 22.4) (при этом значение напряжения

уменьшается до начального, что видно на световом табло), затем – кнопку “Пуск”.

В результате всех операций на диаграммной ленте записывается полярограмма, типичный вид которой показан на рис. 22.1. Высоту волны измеряют графически, как показано на рисунке.

Установка для амперометрического титрования может быть собрана на основе любого полярографа. Обычно для этой цели используется самая простая полярографическая установка. При этом рабочим может быть как ртутный капаящий, так и твердый микроэлектрод. В качестве источников тока могут применяться аккумуляторные батареи и различные выпрямительные устройства. Сила тока измеряется гальванометром с ценой деления порядка 10^{-6} А или еще более чувствительным (М-21, М-25). В комплект установки для титрования входят также микробюретка и магнитная мешалка. Общий вид установки с твердым микроэлектродом приведен на рис. 22.5.

Отечественной промышленностью выпускаются установки для амперометрического титрования типа АУ, ПАТ и др. Техника операций, выполняемых при амперометрическом титровании на той или иной установке, описана в соответствующих лабораторных работах.

Работа 22.1. Полярографическое определение кадмия в металлическом цинке

Сущность работы. После растворения навески цинка в хлороводородной кислоте в присутствии бромата калия кадмий определяют полярографическим методом на фоне аммиачного раствора хлорида аммония. Потенциал полуволны Cd^{2+} на этом фоне $E_{1/2} = -0,85$ В (н.к.э.). Цинк не мешает определению. В условиях опыта $E_{1/2}(\text{Zn}^{2+}) = -1,45$ В. Медь не мешает, если ее содержание не превышает 10-кратного избытка по отношению к кадмию.

Реактивы, посуда, аппаратура. Кадмий металлический (х.ч.). Аммиачно-аммонийная смесь (фон): 100 г NH_4Cl , 100 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 150 мл концентрированного раствора аммиака и 0,25 г агар-агара помещают в стакан вместимостью 500 мл и добавляют 350–400 мл воды. После растворения переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, доводят водой до метки и перемешивают. Кислота хлороводородная HCl перегнанная – разбавленный раствор (1:1). Аммиак NH_3 – перегнанный раствор (конц.). Бромат калия KBrO_3 (кр.)

Стаканы химические вместимостью 300 мл. Колбы мерные вместимостью 100 мл. Цилиндры мерные вместимостью 100 мл. Полярограф.

Выполнение работы. Работу выполняют методом молярного свойства (сравнения со стандартом). Одновременно готовят и полярографируют две пробы – навеску анализируемого цинка и навеску металлического кадмия. Предварительно рассчитывают навеску кадмия, которую следует взять для приготовления стан-

дарта, чтобы концентрация кадмия в исследуемом и стандартном растворах была примерно одинаковой. При этом исходят из ожидаемого содержания кадмия в цинке, сообщаемого преподавателем, а также из условий эксперимента.

В два стакана вместимостью 300 мл помещают навески: в один стакан 5–7 г анализируемого цинка, в другой – рассчитанную навеску металлического кадмия (навески взвешивают на аналитических весах). Приливают в оба стакана по 60 мл HCl, добавляют несколько кристаллов бромата калия и растворяют навески при нагревании. После растворения навесок растворы кипятят 30 мин и выпаривают досуха. Остатки растворяют в 5 мл хлороводородной кислоты. Растворы количественно переносят в мерные колбы вместимостью 100 мл, добавляют по 30 мл раствора аммиака и доводят раствором фона до метки. Перемешивают и через 1 ч полярографируют оба раствора.

Измеряют высоту волны исследуемого (h_x) и стандартного ($h_{ст}$) растворов, пропорциональную величине I_d (см. рис. 22.1), и рассчитывают массовую долю (%) кадмия в цинке.

Работа 22.2. Амперометрическое титрование. Определение цинка с гексацианоферратом(II) калия

Сущность работы. Малые количества цинка могут быть определены осаждением его гексацианоферратом(II) калия. В слабокислый или нейтральной среде образуется осадок состава $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Анион $Fe(CN)_6^{4-}$ окисляется при анодной поляризации на платиновом микроэлектроде до $Fe(CN)_6^{3-}$. Возникающий диффузионный ток пропорционален концентрации гексацианоферрата(II) в растворе. Ионы Zn^{2+} не дают электродной реакции при анодной поляризации. Вид кривой соответствует рис. 22.6. В качестве фона используется насыщенный раствор K_2SO_4 .

Реактивы, посуда, аппаратура. Гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ – 0,007M раствор. Сульфат калия K_2SO_4 – насыщенный раствор. Сульфат цинка $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – титрованный 0,05M раствор. Кислота азотная HNO_3 – разбавленный раствор (1:1).

Пипетка вместимостью 10 мл. Бюретки вместимостью 25 мл. Колбы мерные вместимостью 50 мл. Установка для амперометрического титрования с вращающимся платиновым микроэлектродом (см. рис. 22.5).

Выполнение работы. 1. Подготовка электродов. Очищают поверхность платинового микроэлектрода, погрузив его на 2–3 мин в раствор HNO_3 (1:1), после чего тщательно промывают несколько раз дистиллированной водой и промокают фильтровальной бумагой. Проверяют готовность к работе

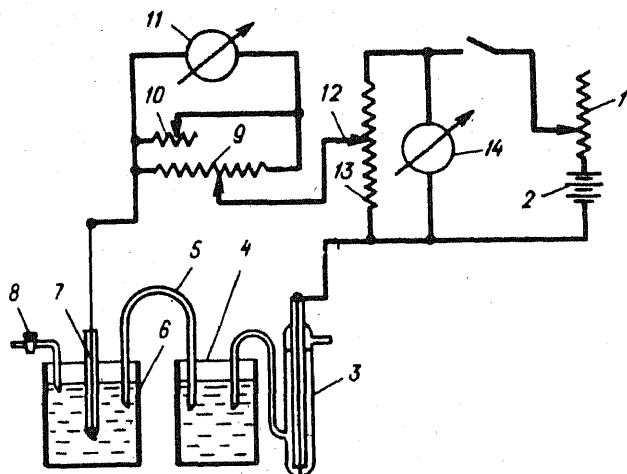


Рис.22.5. Установка для амперометрического титрования с твердым микроэлектродом:

1 – реостат; 2 – источник тока; 3 – электрод сравнения; 4 – стакан с насыщенным раствором KCl; 5 – солевой мостик; 6 – электролизер с исследуемым раствором; 7 – вращающийся платиновый микроэлектрод; 8 – кран микробюретки; 9,10 – шунты; 11 – микроамперметр; 12 – подвижный контакт; 13 – реохорд; 14 – вольтметр

насыщенного каломельного электрода (есть ли раствор KCl, нет ли в капилляре пузырьков воздуха, очищают капилляр от кристаллов KCl).

2. Снятие вольт-амперной характеристики. Снятие вольт-амперной кривой гексацианоферрата(II) калия проводят при анодной поляризации электрода следующим образом. В стакан для титрования 6 (см. рис. 22.5) наливают 1 мл $K_4[Fe(CN)_6]$, 10 мл K_2SO_4 и погружают в сосуд подготовленный по п. 1 платиновый электрод 7. В другой стакан 4, содержащий насыщенный раствор KCl, опускают капилляр насыщенного каломельного электрода 3. Оба стакана соединяют мостиком 5 из фильтровальной бумаги, пропитанной раствором KCl. Включают мешалку-электрод 7 и проводят измерения, изменяя с помощью реохорда 13 потенциал электрода от 0 до 2 В через 0,2 В и записывая каждый раз показания микроамперметра 11. Строят график зависимости диффузионного тока от напряжения и находят потенциал, при котором достигается постоянный диффузионный ток.

3. Стандартизация раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Из бюретки наливают 10 мл титрованного раствора $ZnSO_4$ в колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки раствором K_2SO_4 . Отбирают пипеткой 10 мл полученного раствора в стакан для титрова-

ния. Погружают туда промытый платиновый микроэлектрод, устанавливают выбранный по п. 2 потенциал поляризации электрода, соответствующий области диффузионного тока, соединяют цепь мостиком 5 из фильтровальной бумаги и проводят титрование гексацианоферратом калия, приливая последний порциями из бюретки по 0,2 мл. После добавления каждой порции записывают значения диффузионного тока. По полученным данным строят график зависимости I_d от объема $K_4[Fe(CN)_6]$ и находят объем титранта в точке эквивалентности. Рассчитывают титр $K_4[Fe(CN)_6]$ по цинку $T_{K_4[Fe(CN)_6]/Zn}$, учитывая проведенные разбавления.

4. Титрование исследуемого раствора. В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают анализируемый раствор и доводят до метки раствором K_2SO_4 . Пипеткой отбирают 10 мл этого раствора в стакан для титрования и титруют установленным раствором $K_4Fe(CN)_6$. Строят кривую титрования, находят объем титранта в точке эквивалентности и рассчитывают массу Zn в анализируемом растворе в миллиграммах.

Работа 22.3 *. Амперометрическое титрование. Определение хрома в хроматном электролите

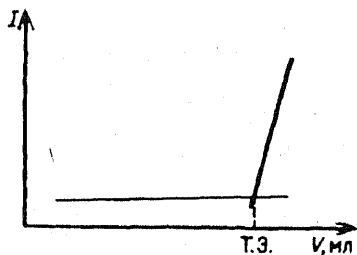
Сущность работы. Хроматный электролит представляет собой щелочной раствор CrO_3 , в котором хром находится в виде хромата. Определение последнего основано на титровании раствора солью Мора с амперометрической индикацией точки эквивалентности.

Ионы Fe^{II} окисляются на платиновом электроде до Fe^{III} при потенциале 0,6÷1,0 В. Анодный диффузионный ток, возникающий при этом, пропорционален концентрации Fe^{II} . В качестве фона используют раствор K_2SO_4 . Вид кривой титрования соответствует рис. 22.6.

Реактивы, посуда, аппаратура. Соль Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ – 0,01M раствор. Кислота серная H_2SO_4 – 0,5M раствор. Кислота азотная HNO_3 – разбавленный раствор 1:1. Сульфат калия K_2SO_4 – 0,1M раствор. Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ – 0,01M ($1/6 K_2Cr_2O_7$) титрованный раствор. Хроматный электролит: 200 г CrO_3 , 60 г NaOH и 4 г H_2SO_4 растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 л и доводят водой до метки.

Колбы мерные вместимостью 50 мл. Пипетки вместимостью 5 мл. Пипетка

Рис. 22.6. Кривая амперометрического титрования цинка гексацианоферратом(II) калия



местимостью 5 мл градуированная. Установка для амперометрического титрования с вращающимся платиновым электродом. Груша резиновая для отбора раствора электролита. Микробюретка вместимостью 5 мл.

Выполнение работы. 1. Подготовка электродов. Очищают поверхность платинового микроэлектрода, погрузив его на 2–3 мин в раствор HNO_3 (1:1), после чего тщательно промывают несколько раз дистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой. Проверяют готовность к работе насыщенного каломельного электрода (налит ли раствор KCl , нет ли в капилляре пузырьков воздуха, нет ли в капилляре кристаллов KCl).

2. Расчет аликвоты и приготовление раствора для анализа. Рассчитывают концентрацию хрома в растворе, взятом для титрования, исходя из того, что на титрование 5 мл его должно пойти от 1 до 4 мл раствора титранта (0,01M раствор соли Мора). Учитывая полученный результат, рассчитывают, во сколько раз следует разбавить исходный раствор электролита (см. рецептуру), чтобы получить раствор для титрования. При этом разбавление может быть однократным или многократным. В соответствии с расчетом готовят один или несколько разбавленных растворов исходного электролита. Разбавление ведут водой, добавляя в последний разбавленный раствор 10 мл 0,5M раствора H_2SO_4 . Для приготовления разбавленных растворов используют пипетки и мерные колбы, а раствор исходного электролита отбирают с помощью резиновой груши.

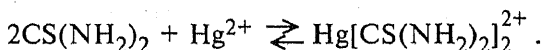
3. Стандартизация раствора соли Мора. Точную концентрацию раствора титранта устанавливают амперометрическим методом по дихромату калия. Исходный 0,01M ($1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) титрованный раствор дихромата разбавляют таким образом, чтобы на титрование 5 мл разбавленного раствора пошло 1–3 мл 0,01M раствора соли Мора. Разбавление дихромата производят в мерной колбе с добавлением 10 мл 0,05M раствора H_2SO_4 . Пипеткой переносят 5 мл разбавленного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в стакан для титрования 6 (см. рис. 22.5), добавляют 5 мл раствора K_2SO_4 , опускают в раствор подготовленный по п. 1 платиновый электрод 7 и соединяют цепь мостиком из фильтровальной бумаги 5, пропитанной раствором K_2SO_4 . Бюретку 8 заполняют раствором соли Мора. Включают прибор в сеть, устанавливают напряжение 1,0 В, включают электрод-мешалку 7 и титруют раствор, приливая титрант порциями по 0,2 мл. Записывают значение силы тока в каждой точке. Титрование продолжают до тех пор, пока сила тока не начнет возрастать, после чего прибавляют еще 3–4 порции титранта и титрование заканчивают. По полученным данным строят кривую тит-

рования (см. рис. 22.6), находят объем титранта в точке эквивалентности и рассчитывают молярную концентрацию эквивалента раствора титранта.

4. Титрование исследуемого раствора. Пипеткой отбирают 5 мл наиболее разбавленного кислого раствора электролита, приготовленного по п. 2, помещают его в стакан для титрования, добавляют 5 мл раствора K_2SO_4 , включают мешалку и титруют так, как это делали при стандартизации раствора соли Мора (см. п. 3). Строят кривую титрования, находят объем титранта в точке эквивалентности и рассчитывают концентрацию хрома в электролите (г/л), учитывая все произведенные разбавления.

**Работа 22.4. Амперометрическое титрование.
Определение содержания тиомочевины
в техническом продукте**

Сущность работы. Тиомочевина образует с ионами ртути(II) прочное комплексное соединение:



Определение тиомочевины состоит в амперометрическом титровании ее раствором ртути(II) с использованием платинового вращающегося электрода без наложения внешней ЭДС. Электродом сравнения является насыщенный каломельный электрод. Разность потенциалов, возникающая между индикаторным электродом и электродом сравнения, достаточна для получения тока, обусловленного восстановлением ионов Hg^{II} до Hg. Дицианамид и мочевина, присутствующие в технической тиомочевине, не взаимодействуют с ртутью(II). В качестве фоновое электролита применяется раствор нитрата калия. Кривая титрования аналогична приведенной на рис. 22.6.

Реактивы, посуда, аппаратура. Нитрат ртути(II) $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (кр.). Тиомочевина $CS(NH_2)_2$ (кр.; х.ч.). Нитрат калия KNO_3 – 0,5M раствор. Кислота азотная HNO_3 – разбавленный раствор (1:1).

Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 5 мл. Установка для амперометрического титрования с твердым вращающимся электродом (см. рис. 22.5).

Выполнение работы. 1. Подготовка платинового электрода. Перед работой тщательно промывают платиновый электрод, сначала погружая его на 3–4 мин в раствор HNO_3 (1:1), а затем ополаскивая из промывалки дистиллированной водой. Осушают поверхность электрода с помощью фильтровальной бумаги. Проверяют готовность к работе насыщенного

каломельного электрода (налит ли раствор KCl , нет ли в капилляре пузырьков воздуха, нет ли в капилляре кристаллов KCl).

2. Приготовление и стандартизация раствора титранта. Рассчитывают навеску $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$, необходимую для приготовления 100 мл 0,1М раствора $Hg(NO_3)_2$. Взвешивают ее на технических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл HNO_3 (1:1) и после растворения доводят до метки водой. Раствор тщательно перемешивают и заполняют им бюретку.

Точную концентрацию приготовленного раствора титранта устанавливают по тиомочевине методом отдельных навесок. Взвешивают на аналитических весах навеску тиомочевины массой $0,1 \pm 0,01$ г. Количественно переносят ее в стакан-электролизер 6, смывая 10–12 мл раствора нитрата калия, и перемешивают с помощью электрода-мешалки 7 до полного растворения. Соединяют цепь мостиком 5 из фильтровальной бумаги и приступают к титрованию. Титрант – раствор $Hg(NO_3)_2$ – добавляют порциями по 1 мл. После добавления каждой порции титранта записывают значение тока. Титрование продолжают до тех пор, пока не обнаружат явно выраженный излом на кривой титрования (см. рис. 22.6). Аналогично проводят титрование других навесок тиомочевины. По полученным данным строят кривые титрования в координатах I_d – объем титранта и по пересечению двух прямых находят точку эквивалентности в каждом случае. Рассчитывают титр раствора $Hg(NO_3)_2$ по тиомочевине для каждого опыта $T_{Hg(NO_3)_2/CS(NH_2)_2}$ и находят его среднее значение.

3. Анализ исследуемого образца. Исходя из примерного процентного содержания тиомочевины в анализируемом объекте (95–97%), рассчитывают навеску образца, необходимую для того, чтобы на ее титрование пошло 2–4 мл стандартного раствора ртути(II), установленного по п. 1. Взвешивают на аналитических весах навеску с массой, близкой к рассчитанной. Количественно переносят ее в стакан с раствором KNO_3 (10–12 мл) и титруют так, как описано в п. 1. По полученным данным строят кривую титрования, находят объем титранта в точке эквивалентности и рассчитывают массовую долю (%) тиомочевины во взятой пробе.

ВОПРОСЫ

1. Приведите принципиальную схему полярографической установки с ртутным каплющим электродом. Что такое “постоянная капилляра” и какое значение она имеет для практики?

2. Что такое “фоновый электролит” и для чего он применяется при полярографических измерениях? Каким требованиям он должен удовлетворять?

3. Зачем в ртутной полярографии ячейку с анализируемым раствором перед измерением продувают инертным газом? Почему это не всегда делают при работе с твердыми микроэлектродами?

4. Ионы цинка и никеля в разных средах имеют разные значения потенциалов полуволн: в нейтральной среде $E_{1/2} = -0,97$ В для цинка и $E_{1/2} = -1,10$ В для никеля; в аммиачной среде $E_{1/2} = -1,36$ В для цинка и $E_{1/2} = -1,02$ В для никеля. Как будут выглядеть полярограммы смеси этих ионов в указанных средах?

5. Какой вид имеет полярографическая волна? Какую информацию для качественного и количественного анализа можно получить при ее рассмотрении?

6. Для чего при выборе условий амперометрического титрования во многих случаях исследуют зависимость силы тока от напряжения? Как выглядит график этой зависимости?

7. В каких координатах строят кривые амперометрического титрования и как находят точку эквивалентности? Какой вид может иметь кривая амперометрического титрования ионов свинца раствором хромата калия и от чего зависит ход кривой?

Глава 23

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

23.1. Основные количественные соотношения

Кулонометрические методы основаны на определении количества электричества, которое расходуется в электрохимической реакции.

Основные законы электролиза установлены еще *Фарадеем*: количество вещества, выделившееся при электролизе, пропорционально количеству электричества, прошедшего через раствор;

при прохождении через раствор одного и того же количества электричества на электродах выделяется одно и то же количество эквивалента вещества.

Эти законы выражаются формулой

$$m = \frac{QM}{96500} = \frac{It}{96500} M, \quad (23.1)$$

где m – масса вещества, выделившегося при электролизе или вступившего в электрохимическую реакцию; Q – количество электричества; M – молярная масса эквивалента вещества; I – сила тока; t – время электролиза; коэффициент 96500 – постоянная Фарадея, т. е. количество электричества, которое требуется для выделения 1 моль эквивалента вещества.

Различают два основных вида кулонометрических определений – прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование. В методах *прямой кулонометрии* электрохимическому превращению непосредственно в кулонометрической ячейке подвергается

анализируемое вещество. В методе кулонометрического титрования электролизу подвергается вспомогательное вещество, а еще продукт электролиза – титрант – реагирует с определяемым веществом. Кулонометрические определения могут проводиться при постоянном потенциале (*потенциостатическая кулонометрия*) и при постоянной силе тока (*амперостатическая кулонометрия*). В прямой кулонометрии широко применяют потенциостатические методы. Массу определяемого вещества рассчитывают по формуле (23.1).

В методе кулонометрического титрования используются установки с постоянной силой тока. Содержание определяемого вещества рассчитывают по количеству электричества, израсходованного на генерацию необходимого для реакции с анализируемым веществом количества титранта. Кулонометрическое титрование в значительной степени сохраняет аналогию с другими титриметрическими методами. Основное различие относится к приготовлению титранта. В обычных титриметрических методах его готовят заранее по точной навеске или стандартизируют по специальным установочным веществам, а в методах кулонометрического титрования титрант генерируется электрохимическим методом.

Как и в любом другом титровании, в кулонометрическом тоже необходимо выбрать метод определения точки эквивалентности. Можно применять потенциометрический, амперометрический, спектрофотометрический и другие методы.

В кулонометрическом титровании используются химические реакции различных типов: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования и др. Различные восстановители [Fe^{II} , Sn^{II} , Sb^{III} , As^{III} и др.] могут быть оттитрованы, например, перманганатом, который легко генерируется из MnSO_4 в ячейке с платиновым анодом. При анодном растворении хрома в серной кислоте получается дихромат-ион, который также может быть использован для этого титрования. В кулонометрическом титровании широко применяют также, например, свободный бром, генерируемый на платиновом аноде из хлороводородного раствора бромида калия.

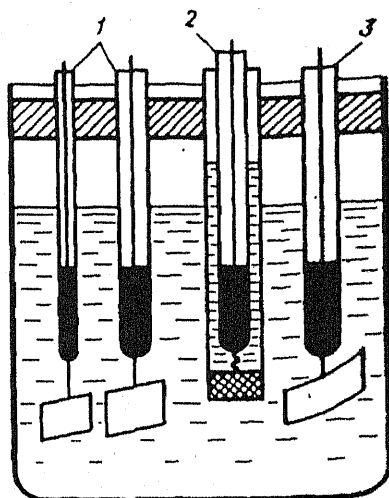
Литература. Учебник. Ч. 2, гл. 11.

23.2. Приборы и техника измерений

Установка для кулонометрического титрования при постоянной силе тока содержит следующие основные узлы: 1) источник постоянного тока; 2) устройство для определения количества электричества; 3) электролитическую ячейку с генераторным электродом; 4) индикаторную систему для определения конца

Рис. 23.1. Ячейка для кулонометрического титрования:

1 - индикаторные электроды; 2 - вспомогательный электрод; 3 - генераторный электрод



титрования; 5) хронометр для определения продолжительности электролиза.

Источник тока должен обеспечивать постоянство тока в генераторной цепи. Простейшим, но достаточно надежным для этой цели устройством служит комплект батарей, соединенных последовательно. Можно применять также стабилизированный выпрямитель ВС-12 или универсальный источник питания типа УИП. Количество электричества

при титровании в гальваностатическом режиме находят как произведение силы тока на продолжительность электролиза, отмечаемую хронометром или секундомером. Технические возможности при этом таковы, что и сила тока, и время могут быть измерены с большой точностью, что обуславливает малую погрешность в определении количества вещества.

Многообразные конструкции ячеек для кулонометрического титрования можно свести к двум типам: ячейки с *внутренней генерацией* и ячейки с *внешней генерацией* титранта. Значительно чаще используют ячейки первого типа, общий вид которых представлен на рис. 23.1. В таких ячейках рабочий и индикаторные электроды находятся в непосредственном контакте с реакционной смесью. Вспомогательный генераторный электрод изолируют в отдельной камере. Такой камерой может быть стеклянная трубка, в нижнюю часть которой впаяна пористая стеклянная диафрагма. Иногда вспомогательный электрод помещается в отдельную ячейку (стакан), которая соединяется с рабочей ячейкой электролитическим ключом.

Индикаторная система служит для индикации конечной точки титрования (к.т.т.). Наиболее часто для этой цели используют амперометрический и потенциометрический методы. В ячейку вводят индикаторные электроды: два платиновых электрода (при амперометрической индикации) или платиновый и каломельный электроды (при потенциометрической индикации). Силу тока или разность потенциалов измеряют соответствующими приборами, входящими в комплект установки для титрования (блок индикации). Иногда для определения к.т.т. используют фотометрический метод, помещая ячейку в кювет-

ное отделение фотоэлектроколориметра и измеряя светопоглощение в ходе титрования. В отдельных случаях конец титрования устанавливают визуально, например по появлению окраски раствора, вызванной избытком титранта. Приборостроительная промышленность серийно выпускает кулонометрические титраторы, в которых для индикации конечной точки титрования используется амперометрический или потенциометрический методы. Примером может служить отечественный титратор Т-201.

Титратор лабораторный Т-201 изготавливается в двух модификациях: с серебряными электродами и с платиновыми электродами. Первый тип предназначен для определения хлорид-иона, второй – для проведения кулонометрических титрований методом бромометрии, перманганатометрии, иодометрии и т. д. Для индикации к.т.т. используется амперометрический метод.

Принцип титрования на приборе состоит в следующем. В ячейку для титрования помещают аликвоту исследуемого раствора, фоновый раствор и, если надо, раствор вспомогательного реактива. К паре индикаторных электродов, опущенных в ячейку, прикладывают напряжение поляризации, и в цепи устанавливается определенный ток, величина которого зависит от ионного состава раствора.

Затем через генераторный электрод пропускают постоянный ток и одновременно включают счетчик времени. При прохождении тока через генераторный электрод происходит образование титранта: ионов серебра при электролитическом растворении анода $\text{Ag} - e^- \rightarrow \text{Ag}^+$, брома из бромида калия на платиновом электроде $2\text{Br}^- - 2e^- \rightarrow \text{Br}_2$ и т. д. При появлении в растворе свободного титранта (после достижения к.т.т.) наступает либо поляризация, либо деполяризация индикаторных электродов, в результате чего в цепи последних резко изменяется ток. Это вызывает срабатывание релейной системы, которая разрывает цепь питания генераторных электродов и останавливает электросекундомер. Процесс титрования прекращается. Снимают показания счетчика времени и рассчитывают количество определяемого вещества, используя закон Фарадея.

Внешний вид кулонометрического титратора Т-201 представлен на рис. 23.2. Прибор состоит из трех блоков: блока стабилизированного тока 1, блока индикации 13 и титровального стенда 16. Органы управления выведены на лицевую панель каждого блока.

Подготовка титратора к работе.

1. Переводят переключатель 7 в режим “подготовка”. Подсоединяют блоки 1 и 13 к сети и включают тумблер 4. Тумблер

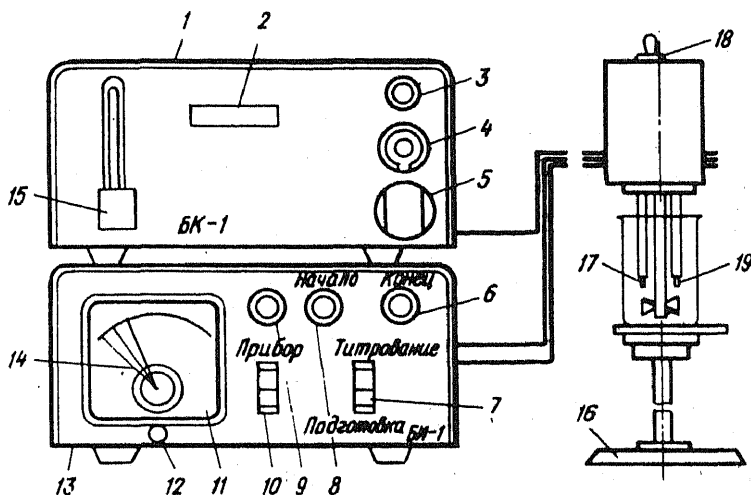


Рис. 23.2. Лабораторный кулонометрический титратор Т-201:

1 – блок стабилизированного тока; 2 – окно показания счетчика времени; 3 – индикатор включения блока стабилизированного тока; 4 – тумблер включения блока стабилизированного тока; 5 – переключатель установки тока на электродах; 6 – индикатор конца титрования; 7 – переключатель рода работ; 8 – индикатор начала титрования; 9 – индикатор включения блока индикации; 10 – включение блока индикации; 11 – микроамперметр; 12 – ручка захвата (под колпачком); 13 – блок индикации; 14 – микроамперметр; 15 – ручка сброса показаний счетчика; 16 – титровальный стенд; 17 и 19 – пары серебряных электродов (генераторные и индикаторные); 18 – тумблер включения мешалки

включения мешалки 18 должен быть выключен. Прогревают прибор в течение 20 мин.

2. Проверяют состояние индикаторных электродов 19. Они должны иметь светлую полированную поверхность. В случае необходимости чистят электроды влажной тряпкой с порошком мела, затем полируют сухой тряпкой, тщательно промывают и осушают фильтровальной бумагой.

3. Отвинчивают колпачок 12 и с помощью захвата, управляемого ручкой под колпачком, отводят красную стрелку микроамперметра 14 вправо. Проверяют напряжение поляризации. При нажатой кнопке “напряжение”, находящейся на задней стенке блока 13, черная стрелка микроамперметра должна показывать 15 мкА. Регулировку напряжения поляризации проводит специалист.

4. Заливают в электролизер 5 мл фонового раствора, 5 мл дистиллированной воды и 5 капель раствора желатина. Устанавливают электролизер под электроды на столике титровального блока. Тумблером 18 включают мешалку.

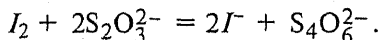
5. Проводят электролиз фонового раствора. Для этого устанавливают переключатель 5 на величину силы тока 1 мА и за-

датчик конечной точки титрования – красную стрелку микроамперметра – на значение 7 мкА. Производят сброс показателя счетчика времени. После того как в цепи индикации установится ток менее 4 мкА (черная стрелка), переключатель 7 переводят в режим “титрование”. При загорании сигнальной лампочки 6 “конец титрования” переводят прибор переключателем 7 в режим “подготовка” и выключают мешалку. Записывают время электролиза ($t_{\text{ф}}$). Электролиз фонового раствора повторяют еще дважды. После этого приступают непосредственно к титрованию исследуемого раствора.

Методика определения хлорид-иона с помощью кулонометрического титратора Т-201 приведена в работе 23.2.

Работа 23.1. Кулонометрическое титрование. Определение тиосульфат-иона

Сущность работы. Через раствор, содержащий тиосульфат-ион, избыток иодида калия и крахмал, пропускают электрический ток. Иодид-ион электрохимически окисляется до иода, который немедленно реагирует с тиосульфат-ионом:



Силу тока во время реакции поддерживают постоянной. Точку эквивалентности определяют визуально по первому появлению слабофиолетового окрашивания раствора. Этот момент отмечают с помощью секундомера. Количество электричества находят как произведение силы тока на время, прошедшее с начала реакции до момента эквивалентности.

Реактивы, посуда, аппаратура. Азотная кислота HNO_3 – разбавленный раствор (1:1). Иодид калия KI – 10%-й раствор. Крахмал растворимый – 0,5%-й раствор.

Колба мерная вместимостью 100 мл. Бюретки вместимостью 25 и 50 мл. Секундомер. Установка для кулонометрического титрования с визуальной индикацией конечной точки титрования.

Выполнение работы. 1. Подготовка прибора для титрования. Собирают установку для кулонометрического титрования в соответствии с рис. 23.3. Предварительно погружают электроды в раствор HNO_3 на 3–5 мин, затем промывают их под струей воды и ополаскивают дистиллированной водой. Анализируемый раствор тиосульфата натрия в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки водой, перемешивают и наливают в бюретку 4 (см. рис. 23.3). Закрепляют в ячейке промытые платиновые электроды 2 и помещают ячейку на стол магнитной мешалки 8.

2. Титрование исследуемого раствора. В ячейку наливают из бюретки определенный объем (от 3 до 7 мл) анали-

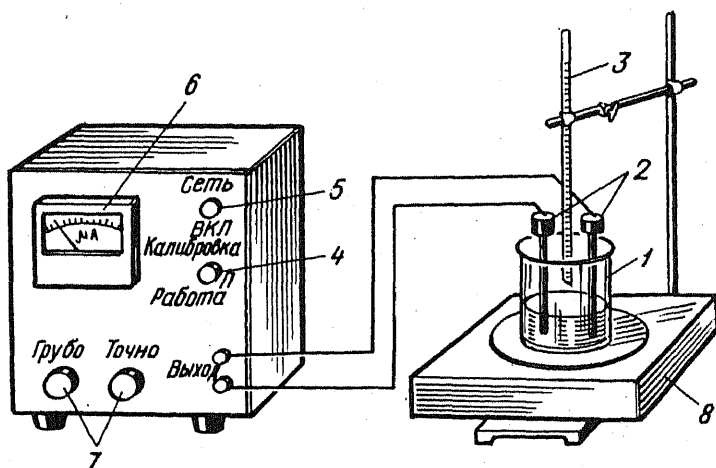


Рис. 23.3. Установка для кулонометрического титрования тиосульфата натрия электрогенерированным иодом:

1 – ячейка для титрования; 2 – платиновые электроды; 3 – бюретка; 4 – переключатель рода работы; 5 – тумблер включения прибора в сеть; 6 – микроамперметр; 7 – ручки регулировки тока; 8 – магнитная мешалка

зируемого раствора тиосульфата натрия. Приливают к нему 50 мл раствора KI, 2 мл раствора крахмала и помещают в ячейку магнитной мешалки. Переключатель 4 ставят в положение “калибровка”, замыкая цепь, и регулируют напряжение и сопротивление таким образом, чтобы сила тока находилась в пределах 5–10 мА. Во время электролиза следят за тем, чтобы сила тока была постоянной. Включают магнитную мешалку и ставят переключатель 4 в положение “работа”, одновременно включая секундомер. Как только в растворе появится слабая синефиолетовая окраска, выключают секундомер и ток генерации (переключатель 4 ставят в положение “калибровка”). Записывают время, прошедшее с момента начала реакции (t_1), силу тока во время электролиза (I_1) и объем аликвоты исследуемого раствора, помещенного в ячейку для титрования (V_1).

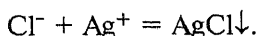
Не выливая из ячейки реакционной смеси после первого титрования, наливают туда из бюретки еще порцию анализируемого раствора в тех же пределах – 3–7 мл. Снова включают ток генерации (положение “работа”) одновременно с секундомером и замечают начало посинения раствора. Сила тока при этом может иметь другое, но обязательно постоянное во время реакции значение в пределах 5–10 мА. Записывают t_2 , I_2 и V_2 .

Аналогичные операции повторяют еще несколько раз с новыми порциями исследуемого раствора в пределах от 3 до 7 мл.

Вычисляют массу тиосульфат-иона в исследуемом растворе в миллиграммах, используя закон Фарадея.

Работа 23.2. Кулонометрическое титрование. Определение хлорид-иона

Сущность работы. Определение основано на реакции титрования хлорид-иона электрохимически генерируемыми ионами серебра:



Точку эквивалентности определяют амперометрически. Работу выполняют на автоматическом титраторе Т-201.

Реактивы, посуда, аппаратура. Фоновый электролит – 0,1М HNO_3 в растворе 10%-й уксусной кислоты. Желатин – свежеприготовленный 0,5%-й раствор. Хлорид натрия NaCl (х.ч.; кр.).

Колбы мерные вместимостью 250 и 50 мл. Пипетки вместимостью 5 мл. Пипетка-капельница. Автоматический кулонометрический титратор Т-201 (см. рис. 23.2).

Выполнение работы. 1. Проверка правильности работы установки. Готовят проверочный раствор хлорида натрия. Для этого рассчитывают навеску NaCl , необходимую для приготовления 250 мл 0,02М раствора, и взвешивают ее на аналитических весах. Растворяют навеску в воде, количественно переносят ее в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят раствор до метки водой (раствор I). Помещают пипеткой 5 мл раствора I в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят до метки водой и тщательно перемешивают (раствор II). Раствор II является проверочным.

Подготавливают прибор (см. рис. 23.2) к титрованию так, как это указано в описании порядка работы на титраторе, включая электролиз фонового раствора. После выполнения всех действий проводят электролиз проверочного раствора хлорида натрия (раствора II). Для этого в электролизер наливают 5 мл фонового раствора, 5 мл проверочного раствора и 5 капель раствора желатина. Помещают электролизер под электроды на столике титровального блока (тумблер 7 находится в положении “подготовка”). Ручкой 15 производят сброс показаний счетчика времени 2. Тумблером 18 включают мешалку и после того, как сила тока в цепи индикации станет менее 4 мкА, переводят переключатель 7 в режим “титрование”. При загорании сигнальной лампочки 6 “конец титрования” тумблер 7 переключают на режим “подготовка” и выключают мешалку. Записывают время электролиза, зафиксированное на циферблате счетчика времени 2 (t). С новыми порциями проверочного раствора по 5,0 мл тит-

рование повторяют еще несколько раз, после чего рассчитывают массу NaCl в растворе I в миллиграммах по формуле

$$m(\text{NaCl}) = \frac{It - I_{\phi}t_{\phi}}{F} M(\text{NaCl}) \frac{50 \cdot 2,50}{5 \cdot 5},$$

где I и I_{ϕ} – сила тока при титровании проверочного и фоновых растворов, мА; t и t_{ϕ} – время электролиза проверочного и фоновых растворов (среднее из параллельных измерений), с; $M(\text{NaCl})$ – молярная масса NaCl, г/моль; F – постоянная Фарадея (96490 Кл).

Рассчитывают относительную погрешность определения в процентах, учитывая навеску NaCl, взятую для приготовления проверочного раствора I.

Согласно паспортным данным прибора Т-201 относительная погрешность не должна превышать $\pm 5\%$. Если по результатам проверки относительная погрешность будет превышать $\pm 5\%$, следует найти и устранить причину систематической погрешности. Этими причинами могут быть: ошибка при приготовлении проверочного раствора, загрязненность индикаторных электродов, неверное значение потенциала поляризации индикаторных электродов, непригодность раствора желатина.

2. Анализ исследуемого раствора. Анализируемый раствор хлорид-иона помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Пипеткой отбирают 5 мл приготовленного раствора, помещают в электролизер, приливают фоновый раствор, желатин и выполняют все операции, описанные для титрования проверочного раствора. Титрование исследуемого раствора проводят трижды – каждый раз с новой порцией 5 мл. Рассчитывают массу определяемого вещества в анализируемом растворе в миллиграммах.

Работа 23.3. Кулонометрическое титрование. Определение уксусной кислоты

Сущность работы. Определение кислот основано на титровании ионов водорода ионами OH^- , генерируемыми при восстановлении воды на платиновом катоде:



Избыток OH^- -ионов после точки эквивалентности обнаруживают с помощью рН-метра. В качестве фоновых электролитов используют K_2SO_4 . Для удаления примесей кислотного характера (например, CO_2), присутствующих в растворе,

проводят предэлектролиз фонового раствора. При этом идет реакция



Оба процесса – и предэлектролиз, и само титрование – проводят до одного и того же значения рН (например, рН = 8).

Реактивы, посуда, аппаратура. Фоновый раствор – 10%-й раствор K_2SO_4 . Бюретки вместимостью 25 мл. Колба мерная вместимостью 100 мл. Секундомер. Установка для кулонометрического титрования с рН-метрической индикацией конечной точки титрования.

Выполнение работы. 1. Подготовка прибора и пред-электролиз фонового раствора. Собирают установку в соответствии с рис. 23.4. Электроды промывают дистиллированной водой из промывалки, подставив под них стакан. В рабочую ячейку 1 наливают из бюретки 2 20 мл раствора K_2SO_4 и добавляют примерно 50 мл воды. Опускают электроды таким образом, чтобы они полностью были погружены в фоновый раствор. В анодной камере 6 укрепляют вспомогательный платиновый электрод и приливают фоновый раствор K_2SO_4 до полного погружения электрода. Мостик 4, заполненный раствором K_2SO_4 , погружают одним концом в раствор в рабочей ячейке 1, другим – в раствор, находящийся в анодной камере 6. Переключатель генерационной цепи 9 ставят в положение “калибровка” и поворотом рукояток 10 и 12 устанавливают величину тока в пределах 3–10 мА. Включают мешалку 13. Измеряют значение рН фонового раствора сначала на широком, а затем на соответствующем узком диапазоне рН-метра. Записыв-

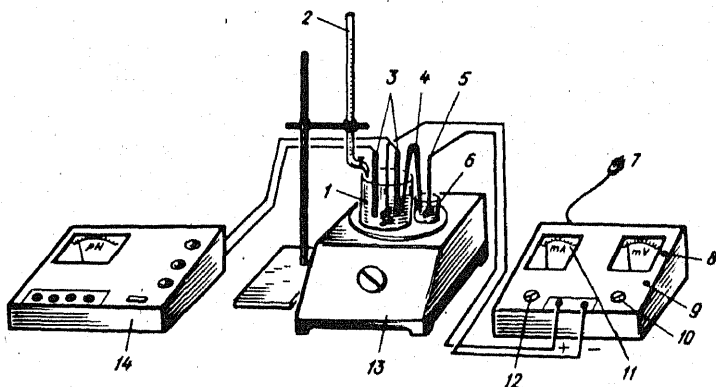


Рис. 23.4. Установка для кулонометрического титрования кислот:

1 – рабочая ячейка; 2 – бюретка для исследуемого раствора; 3 – индикаторные электроды; 4 – солевой мостик; 5 – генераторные электроды; 6 – анодная камера; 7, 8 – вилка и тумблер включения в сеть; 9 – переключатель рода работы; 10, 12 – ручки регулировки тока; 11 – миллиамперметр; 13 – магнитная мешалка; 14 – рН-метр

вают это значение (pH') в рабочий журнал. Вся дальнейшая работа проводится с pH -метром, включенным на узкий диапазон измерений.

Проводят предэлектролиз фонового раствора. Для этого переключатель 9 ставят в положение "работа". Значение pH начинает расти. Предэлектролиз ведут до тех пор, пока pH раствора не станет равным 8. В этот момент прекращают электролиз, переводя переключатель 9 в положение "калибровка". Выключают мешалку и, дождавшись установления постоянного значения pH , фиксируют его в журнале (pH'').

2. Анализ исследуемого раствора. Анализируемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и наливают в ополоснутую этим же раствором бюретку. В рабочую камеру 1 (см. рис. 23.4) с фоновым раствором приливают из бюретки 2 определенный объем (2–6 мл) приготовленного раствора и включают мешалку. Объем раствора записывают в журнал. Дождавшись постоянного значения pH раствора, его также фиксируют в журнале ($pH_{нач}$).

Не выключая мешалки, приступают к кулонометрическому титрованию. Замыкают цепь электролитической ячейки (положение переключателя "работа") и одновременно включают секундомер. Значение тока генерации должно быть строго определенным – таким же, как в начале работы (п. 1). Титрование заканчивают, когда раствор приобретает значение pH , равное 8 ($pH_{кон}$). В этот момент отключают ток генерации (положение переключателя "калибровка") и секундомер. Записывают время электролиза t (с) и силу тока I (мА).

Титрование с новыми порциями раствора повторяют несколько раз, меняя объем анализируемого раствора и силу тока (но в указанных выше пределах). Новую порцию титруемого раствора вводят в тот же фоновый раствор, не выливая его из ячейки после предыдущего титрования.

Массу кислоты в миллиграммах рассчитывают с помощью закона Фарадея, учитывая разбавления, произведенные перед электролизом.

ВОПРОСЫ

1. Какое свойство измеряется при проведении кулонометрического метода анализа и как оно связано с концентрацией? Поясните смысл других членов уравнения связи в кулонометрическом методе; как находится числовое значение каждого из них?

2. Почему прямая кулонометрия предпочтительнее в потенциостатическом режиме?

3. Чем различаются прямая кулонометрия и электрогравиметрия?

4. Как определяется количество электричества, затраченное на электрохимическое превращение вещества в зависимости от условий проведения опыта, – в потенциостатическом или в гальваностатическом режиме?

5. Чем обусловлена необычно высокая по сравнению с другими физико-химическими методами точность кулонометрических методов анализа?

6. Как можно определить точку эквивалентности при кулонометрическом титровании? Какие способы имеют наибольшее практическое применение? Приведите конкретные примеры.

7. Что такое “генераторная цепь” и “индикаторная цепь” в кулонометрическом анализе? Какие электроды могут входить в обе цепи при титровании хлорид-иона с амперометрической индикацией точки эквивалентности?

8. Какую особенность имеет кулонометрическое титрование с использованием реакций кислотно-основного взаимодействия? Как можно в этом случае определить точку эквивалентности?

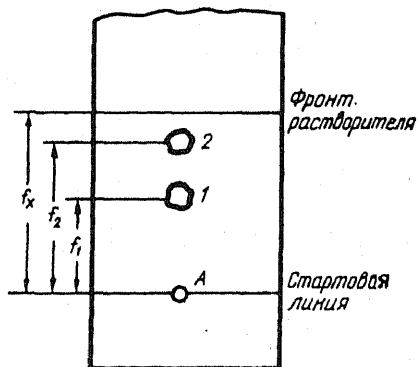
Глава 24

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

24.1. Основные количественные соотношения

Хроматографический метод разделения и анализа смесей разработан русским ботаником *М. С. Цветом* еще в 1903 г., однако по достоинству метод был оценен значительно позднее.

Разделение сложных смесей хроматографическим способом основано главным образом на различной сорбируемости компонентов смеси (*адсорбционная хроматография*). В процессе хроматографирования так называемая *подвижная фаза* (*элюент*), содержащая анализируемую пробу, перемещается через *неподвижную фазу*. Обычно неподвижная фаза представляет собой вещество с развитой поверхностью, а неподвижная – поток газа или жидкости, фильтрующейся через слой сорбента. При этом происходит многократное повторение актов сорбция – десорбция, что является характерной особенностью хроматографического процесса и в значительной степени обуславливает эффективность хроматографического разделения.



По геометрии сорбционного слоя различают колоночную хроматографию, применяемую в приборах – хроматографах, а также тонкослойную (ТСХ, сорбент нанесен на пластины) и бумажную (БХ).

В *бумажной хроматографии* носителем является специальная *хроматографическая бумага*, а метод, основанный на

Рис. 24.1. Вид бумажной хроматограммы и определение величины R_f

ее применении, называется *хроматографией на бумаге*, или *бумажной хроматографией* (БХ).

Важной характеристикой в бумажной хроматографии является величина $R_f = f_n/f_x$, где f_n – смещение зоны компонента; f_x – смещение фронта растворителя (рис. 24.1). В начальный момент времени хроматографируемая проба *A* наносится на начальную (стартовую) линию бумажной полоски, которую погружают нижним концом в подвижную фазу (растворитель). При движении по бумаге растворитель увлекает компоненты пробы, и они движутся с разной скоростью, определяемой коэффициентом распределения вещества между подвижной и неподвижной жидкими фазами. Если компоненты окрашены, через некоторое время на хроматограмме можно будет увидеть отдельные цветные пятна. Компонент 1 будет иметь $R_{f_1} = f_1/f_x$, компонент 2 – $R_{f_2} = f_2/f_x$, и т. д.

При достаточном постоянстве условий опыта и не слишком больших колебаниях в составе смеси величина R_f остается постоянной и может быть использована для идентификации компонентов смеси.

В настоящее время существует множество хроматографических приборов, используемых для контроля и автоматизации производственных процессов, а также для научных целей. Это газовые (подвижная фаза – газ), жидкостные и газожидкостные хроматографы; все они обычно колоночного типа.

Эффективным оказалось сочетание газовой (подвижная фаза – газ) хроматографии с другими методами исследования: ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией и др., – а также использование селективных и последовательно работающих детекторов.

Качественный хроматографический анализ, т. е. идентификация вещества по его хроматограмме, может быть выполнен сравнением хроматографических характеристик, чаще всего *объемов удерживания*, найденных при определенных условиях для компонентов анализируемой смеси и для эталона.

Количественный хроматографический анализ проводят обычно на том или ином хроматографе. Метод основан на измерении различных параметров хроматографического пика, зависящих от концентрации хроматографируемых веществ, – высоты, ширины, площади и удерживаемого объема или произведения удерживаемого объема на высоту пика.

В количественной газовой хроматографии применяют методы абсолютной градуировки и внутренней нормализации, или нормировки. Используется также метод внутреннего стандарта. При *абсолютной градуировке* экспериментально определяют зависи-

мость высоты или площади пика от концентрации вещества и строят градуировочные графики или рассчитывают соответствующие коэффициенты. Далее определяют те же характеристики пиков в анализируемой смеси и по градуировочному графику находят концентрацию анализируемого вещества. Этот простой и точный метод является основным при определении микропримесей.

При использовании метода *внутренней нормализации* принимают сумму каких-либо параметров пиков, например сумму высот всех пиков или сумму их площадей, за 100%. Тогда отношение высоты отдельного пика к сумме высот или отношение площади одного пика к сумме площадей при умножении на 100 будет характеризовать массовую долю (%) компонента в смеси. При таком методе необходимо, чтобы зависимость величины измеряемого параметра от концентрации была одинаковой для всех компонентов смеси.

Большие успехи в разделении смесей достигнуты с помощью *тонкослойной хроматографии (ТСХ)*. В этом методе носитель, например силикагель или оксид алюминия, наносят тонким слоем на стеклянную пластинку. Основным достоинством тонкослойной хроматографии является более быстрое выполнение анализа, чем методом бумажной хроматографии, так как в тонком слое носителя растворитель движется быстрее, чем по бумаге, а также возможность применять более широкий круг элюентов, в том числе и элюентов, разрушающих бумагу.

Количественные определения в жидкостной хроматографии выполняют по чисто хроматографическим характеристикам – площади пятна на хроматограмме и интенсивности его окраски, которые пропорциональны концентрации, или по методу вымывания. В последнем случае хроматограмму разрезают на отдельные части по числу пятен, каждое пятно обрабатывают соответствующим экстрагентом и определяют количество экстрагированного вещества любым подходящим методом – фотометрическим, полярографическим и т. д.

По механизму разделения различают ионообменную, эксклюзионную, адсорбционную и распределительную хроматографии.

Ионообменная хроматография служит для разделения ионов и основана на различной способности разных ионов в растворе к обмену с ионитом (ионообменником), служащим неподвижной фазой. Обычно *синтетический ионообменник* представляет собой высокополимер (смола), например поперечно-сшитый полистирол, содержащий различные функциональные группы. Для разделения катионов используют *катиониты*, анионов – *аниониты*.

Процесс ионного обмена протекает стехиометрически. Если, например, катионит в водородной форме RH_m ввести в раствор, содержащий ионы Ca^{2+} , в системе установится равновесие



т. е. в растворе появятся ионы водорода, а эквивалентное количество ионов Ca^{2+} будет поглощено катионитом.

Аналогичный процесс обмена имеет место при взаимодействии раствора, содержащего, например, хлорид, с анионитом:



Ионообменное равновесие характеризуется *константой ионного обмена*:

$$K_{H/Ca} = \frac{[H^+]^2 [CaRH_{m-2}]}{[Ca^{2+}] [RH_m]}.$$

Методы ионообменной хроматографии используют преимущественно для целей разделения. Количественное определение компонентов после разделения может быть выполнено любым подходящим методом. Простейшая методика ионообменного разделения состоит в поглощении компонентов смеси ионитом и последовательном элюировании каждого компонента подходящим растворителем.

Ионообменные методы применяют для определения суммарного содержания катионов или анионов в растворе и для анализа растворов чистых солей. При пропускании через катионит в H^+ -форме, например, раствора соли натрия в результате ионообменного процесса



в растворе появляется эквивалентное количество ионов H^+ . Концентрация ионов H^+ может быть определена, например, титрованием и таким образом найдена концентрация Na^+ в исходном растворе.

Литература. Учебник. Ч. 2, гл. 17.

24.2. Приборы и техника измерений

Для проведения хроматографического анализа используют как простейшие, так и достаточно сложные устройства. Некоторые виды хроматографии (бумажная, тонкослойная и др.) не требуют каких-либо сложных приборов, и комплект приспособлений для их проведения может быть легко собран в любой лаборатории. Более сложными являются приборы для газовой хроматографии, серийно выпускаемые промышленностью.

Основные узлы приборов газовой хроматографии. Основными узлами хроматографа являются система ввода пробы, термостатируемая хроматографическая колонка и детектор. Кроме того, в хроматографе имеются устройства для подачи и регулирования потока газа-носителя, для преобразования импульса детектора в соответствующий сигнал и некоторые другие.

Система ввода пробы предназначена для точного количественного отбора пробы газа и введения ее в хроматографическую колонку. В качестве устройств для этой цели используют *краны-дозаторы*, с помощью которых отсекается определенный объем газа, или различного рода сосуды точно известного объема. Применяют также различные *разовые бюретки*, нередко в качестве дозатора используют медицинский шприц.

Хроматографические колонки весьма различны по форме, размерам и конструкционным материалам. Применяют прямые, спиральные и другие колонки длиной от 1–2 м до нескольких десятков метров; внутренний диаметр колонок составляет обычно несколько миллиметров. В зависимости от свойств анализируемой системы в качестве конструкционных материалов для колонок используются сталь, латунь, стекло и др. Наиболее распространенными адсорбентами молекулярной хроматографии являются оксид алюминия, силикагели, активированные угли, цеолиты и др.

Большое влияние на сорбируемость газа оказывает температура, поэтому хроматографические колонки, как правило, термостатируются.

Детектор предназначен для обнаружения изменений в составе газа, прошедшего через колонку. Показания детектора обычно преобразуются в электрический сигнал и передаются фиксирующему или записывающему прибору, например на ленту электронного потенциометра.

Одним из наиболее распространенных детекторов является *катарометр*, или *детектор по теплопроводности* (ДТП). Принцип его работы основан на измерении сопротивления нагретой платиновой или вольфрамовой нити. Количество теплоты, отводимое от нагретой нити при прочих постоянных условиях, зависит от теплопроводности газа, а теплопроводность смеси газов зависит от ее состава. В последнее время металлические нити успешно заменяются термисторами, имеющими более высокий, чем у металлов, коэффициент электрической проводимости.

Наибольшей чувствительностью обладает *ионизационный детектор*, или *детектор ионизации в пламени* (ДИП), позволяющий обнаружить 10^{-15} моль примесей. В пламенно-ионизационных детекторах измеряют электрическую проводимость пламени водородной горелки. Чисто водородное пламя обладает очень низкой электрической проводимостью. При появлении в

водороде примесей происходит ионизация пламени, пропорциональная концентрации примеси, что легко может быть измерено. Высокая чувствительность детекторов этого типа обусловила их широкое применение.

Электронно-захватный детектор (ЭЗД) был описан в 1960 г. и в настоящее время используется в ряде моделей отечественных и зарубежных хроматографов (например, в модели "Цвет-104"). Принцип его работы состоит в следующем. Радиоактивный β -излучатель с низкой энергией, обычно тритий, помещается в пространство между электродами, создающими слабое электрическое поле. При этом между электродами возникает ток. При попадании в межэлектродное пространство атомов или молекул с большим сродством к электрону (галогены, металлорганические соединения) происходит захват электронов, и ток резко снижается. Уменьшение его и служит мерой количества вещества. ЭЗД не чувствителен к углеводородам, спиртам, кетонам и т.п. и используется как детектор, селективный к галогенсодержащим соединениям.

Лабораторный хроматограф ЛХМ-72 является одной из распространенных отечественных моделей газового хроматографа. Он предназначен для проведения анализов смесей различных органических и неорганических веществ методом газоадсорбционной и газожидкостной хроматографии.

В хроматографе работают детекторы двух типов: детектор по теплопроводности (ДТП), предназначенный для детектирования органических и неорганических веществ, и детектор ионизации в пламени (ДИП) для детектирования органических веществ. Газ-носитель поступает из баллона и выбирается в зависимости от детектора: для ДТП используется гелий, для ДИПа – воздух, азот. Ввод пробы в хроматограф производится шприцем, если проба жидкая, и газовым дозатором, если проба газообразная. В качестве регистрирующего прибора применен электронный автоматический потенциометр КСП-4-909, записывающий сигналы детектора на диаграммной ленте.

Конструктивно хроматограф ЛХМ-72 выполнен в виде единого устройства, состоящего из четырех отдельных, но соединенных между собой с помощью кабелей и газопроводов блоков (рис. 24.2): блока регулирования температуры 10, блока измерения напряжения 4, блока подготовки газов 1 и блока термостатов 21. Блок термостатов включает в себя термостаты колонок, ДТП, испаритель, газовый дозатор, регулятор температуры испарителя и нагревателей, предназначенных для подогрева ввода ДИП. Блок подготовки газов обеспечивает регулирование, очистку и стабилизацию потока газа-носителя. В блоке измерения напряжения размещены электрические цепи регулировки моста ДТП и усилителя ДИП, стабилизатор напряжения для их пита-

ния, а также высоковольтный источник напряжения для питания электродов ДИП. Блок регулирования температуры предназначен для установки и поддержания температуры в термостатах детектора и колонок.

Порядок работы на хроматографе ЛХМ-72

1. Производят заполнение, установку и опрессовку хроматографических колонок, а также устанавливают расход газа-носителя в соответствии с инструкцией к прибору (подготовку по этим пунктам производит специальный персонал, обслуживающий лабораторию).

2. Ручкой 11 устанавливают необходимую температуру колонки, а ручкой 12 – температуру детектора (числовые значения ее указаны на шкале 13).

3. Перед подключением прибора к сети убеждаются в том,

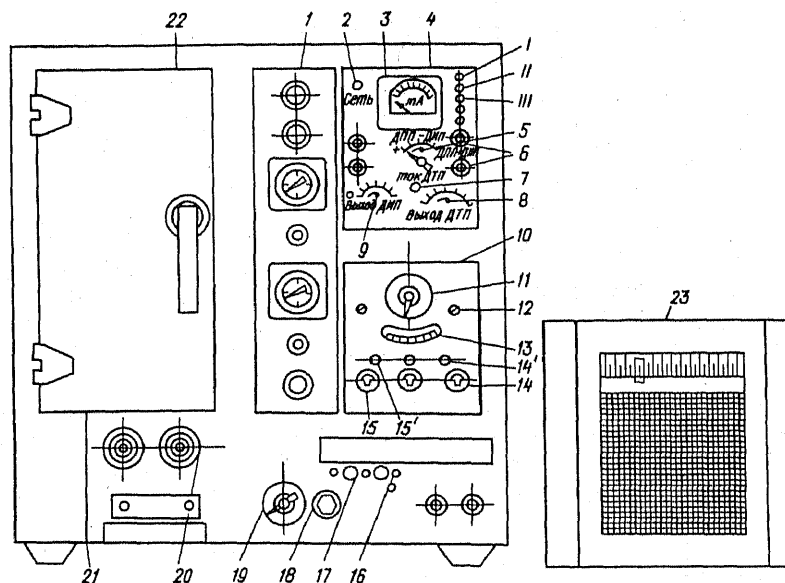


Рис. 24.2. Внешний вид лабораторного газового хроматографа ЛХМ-72:

1 – блок подготовки газов; 2 – сигнальная лампа включения прибора в сеть; 3 – миллиамперметр; 4 – блок измерения напряжения; 5 – переключатель рода работ; 6 – ручки установки нуля потенциометра; 7 – ручка установки тока ДТТ; 8 – делитель ДТТ; 9 – переключатель масштабов; 10 – блок регулирования температуры; 11 – ручка установки температуры колонок; 12 – ручка регулирования температуры детектора; 13 – шкала значений температуры детектора; 14, 15 – ручки включения термостатов колонок и детектора; 14' и 15' – сигнальные лампы включения термостатов; 16 – кнопка зажигания пламени горелки ДИП; 17 – ручка включения испарителя; 18 – включение диапазонов испарителя; 19 – переключатель температуры испарителя; 20 – мембрана испарителя; 21 – блок термостатов; 22 – выносной блок усилителя; 23 – электронный потенциометр

что все выключатели и переключатели находятся в положении “выкл” и ручка “ток ДТП” вывернута против часовой стрелки до отказа. Проверяют заземление прибора.

4. С помощью рубильника включают прибор в сеть. При этом загорается сигнальная лампа 2 “сеть” на блоке измерения напряжений 4. После 3–5-минутного прогрева ручками 14 и 15 включают нагрев термостатов детекторов и колонок; при этом загораются сигнальные лампы 14' и 15'. О достижении заданной температуры в термостатах свидетельствует снижение яркости свечения сигнальных ламп.

5. Ручкой 18 включают испаритель на диапазон I или II. При этом следует помнить, что II диапазон (температура испарителя выше 150 °С) можно включать только тогда, когда подключено внешнее охлаждение резиновых прокладок. Переключателем 19 устанавливают температуру испарителя, которая должна быть несколько выше температуры кипения анализируемых веществ (обычно она на 30–50 °С выше, чем в колонках).

6. Включают измерительный блок с помощью переключателя 5. **Категорически запрещается включать его, если через ДТП не проходит газ-носитель.** В зависимости от того, какой способ детектирования был выбран, ставят переключатель рода работ 5 в положение ДТП, ДИП или ДТП + ДИП.

Работа с детектором по теплопроводности (ДТП)

7. При положении ручки 5 в позиции ДТП ручкой 8 устанавливают необходимый масштаб записи хроматограмм и ручкой 7 “ток ДТП” – требуемый ток. Величину тока выбирают с помощью табл. 24.1 и контролируют миллиамперметром 3.

8. Включают электронный потенциометр 23, предварительно заправив его чернилами и бумагой и установив необходимую скорость протяжки ленты (см. инструкцию к потенциометру). Прогревают прибор 20–30 мин.

9. Ручками 6 “грубо” и “точно” устанавливают стрелку потенциометра 23 на нулевую отметку и проверяют, не наблюдается ли дрейф нулевой линии. Для этого включают тумблер диаграммы: если линия, которую пишет перо, ровная и прямая, можно начинать работу. На этом заканчивается подготовка прибора к работе с детектором по теплопроводности.

Работа с детектором ионизации в пламени ДИП

10. Переключатель 5 ставят в позицию ДИП. Ручкой делителя сигнала, находящейся внутри выносного блока усилителя 22, устанавливают положение, соответствующее надписи “К” – контроль. Ручку 9 “выход ДИП” ставят в положение “0”.

11. Устанавливают (с помощью преподавателя) требуемый методикой расход газа-носителя, водорода и воздуха. Нажатием кнопки 16 “поджиг” зажигают пламя горелки детектора. Прогревают прибор 30 мин. Включают потенциометр, как указано в п. 8.

12. Переключатель масштабов 9 ставят в положение 1:1 (переключатель электрометрической лампы внутри выносного блока усилителя 22 по-прежнему в положении “К”). Ручками 6 “грубо” и “точно” устанавливают перо потенциометра на нулевую отметку. Затем переключатель внутри блока 22 ставят в одно из положений – 1:1, 1:17 или 1:285, в зависимости от типа установленных в приборе колонок, и с помощью отвертки реостатом I, II или III соответственно устанавливают перо регистратора на нулевую отметку.

Положение I (1:1) переключателя выносного блока соответствует работе с капиллярными колонками.

Положение II (1:17) рекомендуется для работы с макрокапиллярными колонками, и положение III (1:285) – для работы с насадочными колонками. После настройки устанавливают требуемый методикой масштаб на выходе усилителя ручкой 9. Дальнейшая работа не зависит от выбранного детектора – ДТП или ДИП.

13. Промывают микрошприц для отбора пробы. Для этого отворачивают накидную гайку и снимают иглу шприца с переходником. В другой обычный шприц типа “Рекорд” набирают промывную жидкость, вводят иглу внутрь микрошприца со стороны иглы и струей жидкости промывают стенки микрошприца. Затем таким же образом промывают микрошприц последовательно спиртом и эфиром, после чего сушат и собирают.

14. Набирают анализируемую пробу в микрошприц. Для этого барабан шприца устанавливают на нулевое деление шкалы. Иглу шприца погружают в анализируемый раствор и набирают пробу. Устанавливают шприц иглой вверх и, слегка постукивая ногтем по корпусу, добиваются перемещения пузырька воздуха в шприце вверх. Барабан устанавливают на деление, соответствующее величине пробы, и, держа шприц иглой вверх, нажатием на гайку удаляют воздух и излишек пробы. Затем устанавливают барабан на нулевое деление. Проба готова к введению в прибор.

15. За 30 с до ввода пробы включают тумблер диаграммной ленты потенциометра 23. Впрыскивают пробу в испаритель под руководством преподавателя. Для этого прокалывают иглой микрошприца резиновую мембрану 20 испарителя, вводя иглу

Таблица 24.1. Номинальные токи ДТП

Температура, °С		Газ-носитель (30 см ³ /мин)	
термостат колонок	термостат детектора	азот	гелий
50	100	90-95	170-160
100	150	75-90	160-150
150	200	70-80	110-100
250	300	45-50	90-70

строго по центру отверстия на максимальную глубину, и резко нажимают на поршень правой рукой, левой придерживая шприц.

16. Быстро удаляют шприц и записывают хроматограмму. По окончании записи выключают тумблер диаграммы на потенциометре 23, хроматограмму извлекают и обрабатывают соответствующим способом.

17. Хроматограф выключают в последовательности, обратной действиям при включении.

Работа 24.1. Газожидкостная хроматография. Разделение и определение компонентов смеси жидких хлорметанов

Сущность работы. Смесь жидких ди-, три- и тетрахлорметанов хорошо разделяется на бентоне-34 в качестве неподвижной жидкой фазы (15% от массы твердого носителя – целита-545). Газ-носитель – гелий; детектор – катарометр (ДТП). В этих условиях первым из смеси элюируется метилхлорид CH_2Cl_2 , вторым – хлороформ CHCl_3 и последним – тетрахлорид углерода CCl_4 . Расчет содержания каждого из компонентов ведут методом нормировки.

Реактивы, аппаратура. Смесь CH_2Cl_2 , CHCl_3 и CCl_4 . Хроматограф с детектором по теплопроводности (например, ЛХМ-72). Хроматографическая колонка длиной 1 м, заполненная бентоном-34 на носителе целите-545. Баллон с гелием, расходомер. Микрошприц.

Выполнение работы. Подготавливают хроматограф ЛХМ-72 в соответствии с пп. 1-9 описания порядка работы на приборе. Температуру термостата колонок устанавливают равной 50 °С, температуру детектора 110 °С, расход газа-носителя 45 мл/мин. Токтовую нагрузку на плечи катарометра задают равной 130 мА. После установления на хроматограмме стабильной нулевой линии (п. 8) вводят в испаритель с помощью предварительно промытого (п. 10) микрошприца пробу смеси жидких хлорметанов объемом 0,02 мл. Записывают хроматограмму, имеющую три пика.

Расчет массовой доли (%) каждого из компонентов проводят по площадям пиков методом нормировки, используя формулу

$$w_i = S_i \cdot 100 / \sum_{i=1}^{i=n} S_i,$$

где w_i – массовая доля, %; S_i – площадь пика i -го компонента; $\sum_{i=1}^{i=n} S_i$ – сумма площадей пиков всех компонентов.

Площадь пика может быть определена, в частности, как произведение высоты пика на его ширину, измеренную на половине высоты.

Хроматографирование смеси повторяют еще несколько раз и обрабатывают результаты с помощью методов математической статистики.

Работа 24.2. Газожидкостная хроматография. Определение микропримеси бутанола в сточных водах

Сущность работы. Разделение бутилового спирта и воды проводится на трикрезилфосфате, являющемся жидкой стационарной фазой. Детектор ионизации в пламени (ДИП) нечувствителен к воде, и это исключает наложение на пик воды пика основного компонента. Носителем стационарной жидкой фазы является инзенский кирпич, газом-носителем – азот. Количественный анализ проводят по градуировочному графику.

Реактивы, аппаратура. Бутиловый спирт C_4H_9OH – стандартный водный 0,5%-й раствор. Инзенский кирпич измельчения 0,5–0,25 мм, пропитанный трикрезилфосфатом (20% от массы кирпича).

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (ЛХМ-72, “Цвет” и др.). Баллон со сжатым азотом. Генератор водорода. Шприц вместимостью 1 мл.

Выполнение работы. 1. Хроматографирование стандартных растворов и построение градуировочного графика. Подготавливают хроматограф к работе с ДИП в соответствии с порядком, указанным в пп. 10–12. Работу ведут в режиме высшей чувствительности, для чего ручку 10 (см. рис. 24.2) ставят в положение 1:1. Устанавливают температуру термостата 25 °С и расход газа-носителя 50 мл/мин. После установления нулевой линии в колонку с помощью микрошприца вводят последовательно 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 мл стандартного раствора бутанола. Каждую новую аликвоту вводят лишь после того, как записан пик предыдущей порции. Измеряют h_i – высоту каждого пика – и строят градуировочный график в координатах высота пика – концентрация бутанола, г/л.

2. Хроматографирование исследуемого раствора. Шприц хорошо промывают и вводят в хроматограф 0,1–0,2 мл исследуемой воды. Записав пик, измеряют h_x и по градуировочному графику находят содержание бутанола в анализируемой воде, г/л.

Работа 24.3. Молекулярная адсорбционная жидкостная хроматография.

Очистка хлорбензола и определение в нем примеси железа

Сущность работы. В процессе хлорирования бензола на железном катализаторе хлорное железо загрязняет получаемый хлорбензол. Очистка хлорбензола от примеси железа основана на адсорбции последнего на силикагеле. Одновременно происходит концентрирование железа, что позволяет определить его после десорбции обычными аналитическими методами.

Реактивы, посуда, аппаратура. Силикагель марки КСМ измельчения 0,25–0,5 мм, отмытый от железа кипячением с HCl и высушенный в течение 6 ч при 150 °С. Хлорбензол с примесью хлорида железа(III). Хлороводородная кислота HCl, конц. и 0,01М раствор. Тиоцианат аммония NH_4SCN – 10%-й раствор. Кислота азотная HNO_3 – разбавленный раствор 1:1. Железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – стандартный раствор с концентрацией железа 1 мг/мл.

Цилиндр мерный вместимостью 100 мл. Колбы конические вместимостью 300 мл. Пробирка. Хроматографическая колонка, $l = 150$ см, $d = 10$ мм.

Выполнение работы. Навеску подготовленного к работе силикагеля массой около 10 г всыпают в колонку, постукивая по ней для уплотнения слоя. Колонку вертикально закрепляют в штативе. Хлорбензол, подлежащий очистке, непрерывно пропускают через колонку, осторожно вливая через воронку с длинной ножкой по стенке колонки, чтобы не взмутить слой адсорбента. Вытекающий из колонки хлорбензол собирают в подставленный под нее мерный цилиндр. Время от времени с кончика колонки отбирают несколько капель раствора в пробирку, куда прибавляют тиоцианат аммония и азотную кислоту. Появление слабо-розовой окраски раствора тиоцианата железа свидетельствует о том, что адсорбент полностью насыщен железом и наступил проскок примеси. Хроматографирование прекращают, дают хлорбензолу полностью стечь с колонки и убирают цилиндр, записав объем пропущенного через колонку хлорбензола. Под колонку подставляют коническую колбу и промывают 0,01М раствором HCl до отрицательной реакции на ион железа (проба с тиоцианатом аммония). Полученный водный раствор отделяют от хлорбензола фильтрованием через сухой бумажный фильтр, упаривают, если нужно, и анализируют на содержание

в нем железа фотометрическим методом с тиоцианатом аммония (см. работу 15.2).

Зная объем пропущенного через колонку хлорбензола и содержание железа в водном фильтрате, рассчитывают концентрацию хлорида железа в хлорбензоле, мг/л.

**Работа 24.4. Тонкослойная хроматография.
Выделение и определение кадмия
в сточных водах**

Сущность работы. Определение основано на экстракции хлороформом комплексного соединения кадмия с диэтилдитиокарбаминатом натрия и последующем выделении кадмия из тонкого слоя силикагеля. Элюентом служит смесь *n*-гексан-хлороформ-диэтиламин. Определению не мешают свинец, олово. Предел обнаружения – 0,01 мкг/л. Количественное определение проводят по градуировочному графику.

Реактивы, посуда, аппаратура. Буферный раствор: 35 г NH_4Cl растворяют в 285 мл 25%-го раствора NH_3 . Диэтилдитиокарбаминат натрия $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Na} \times 3\text{H}_2\text{O}$ – водный 1%-й раствор. Хлороформ CHCl_3 . Сульфат натрия Na_2SO_4 (кр.; безводный). *n*-Гексан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$. Диэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$. Дитизон – 0,05%-й раствор в CCl_4 . Стандартный раствор соли кадмия с концентрацией кадмия 0,1 мг/мл.

Делительные воронки вместимостью 200 мл. Колба мерная вместимостью 50 мл. Стакан химический вместимостью 50 мл. Хроматографические пластинки 13×13 см с силикагелем марки КСК. Камера для ТСХ. Баня водяная. Пульверизатор.

Выполнение работы. 1. Приготовление разбавленного стандартного раствора кадмия. В делительную воронку помещают 100 мл воды, 1 мл буферного раствора, 2 мл раствора диэтилдитиокарбамината натрия и 10 мл стандартного раствора соли кадмия. К смеси добавляют 5 мл хлороформа и экстрагируют, сливая нижний слой в стакан вместимостью 50 мл. Экстрагирование производят еще дважды с новыми порциями хлороформа. Объединенные экстракты сушат в эксикаторе над безводным сульфатом натрия, после чего переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки хлороформом. Получают разбавленный раствор соли кадмия с содержанием кадмия 0,02 мг/мл, который хранят в темной склянке с притертой пробкой.

2. Экстрагирование кадмия и подготовка исследуемой пробы к хроматографированию. В делительную воронку отбирают 50–100 мл исследуемой воды, добавляют 1 мл буферного раствора, 2 мл раствора диэтилдитиокарбамината натрия и три раза проводят экстракцию порциями хлороформа по 5 мл. Экстракты сливают в стакан вместимостью 50 мл, сушат над безводным сульфатом натрия и

упаривают на водяной бане до объема 0,1–0,2 мл (4–5 капель). После этого раствор готов к нанесению на пластинку.

3. Хроматографирование растворов. Хроматографирование анализируемого и стандартных растворов кадмия производят одновременно, используя для этого три-четыре пластины с тонким слоем силикагеля. На расстоянии 1 см от нижнего края пластин намечают твердым карандашом стартовую линию и наносят на нее в разные точки раствор анализируемой пробы и аликвоты стандартных растворов для построения градуировочного графика.

Пробу исследуемого образца переносят целиком с помощью стеклянного капилляра. стакан, в котором находился исследуемый раствор, ополаскивают хлороформом и переносят растворитель в ту же точку на пластине.

Для построения градуировочного графика в 4–5 точек на других пластинах помещают различные аликвоты разбавленного стандартного раствора кадмия, взятые микропипеткой, от 0,01 до 0,10 мл. Пластины ставят вертикально в камеру, на дно которой чуть ниже линии старта налит растворитель – смесь *n*-гексана – хлороформа – диэтиламина в соотношении 20:2:1. После поднятия растворителя до верхнего края пластинки ($h = 12$ см) последнюю сушат в сушильном шкафу при 80–100 °С, а затем проявляют раствором дитизона, опрыскивая пластинку из пульверизатора. Ионы кадмия проявляются в виде оранжево-красных пятен (зон) на белом фоне ($R_f = 0,65 \pm 0,05$).

Площадь зон S_i измеряют одним из двух способов. Первый заключается в том, что пятно переводят по контуру на кальку, затем кальку накладывают на миллиметровую бумагу, по которой и подсчитывают площадь. Второй способ применяется для зон с четкими границами: площадь находят как произведение x – величин большой (x) и малой (y) осей пятна (высоты и ширины). После всех измерений строят градуировочный график в координатах площадь зоны S_i – логарифм концентрации кадмия $\sqrt{S_i} - \lg c_{Cd}$. По графику находят концентрацию кадмия в исследуемой пробе и рассчитывают концентрацию кадмия в сточной воде, мг/л.

Работа 24.5*. Бумажная хроматография. Определение никеля, кобальта и меди в воде

Сущность работы. Никель, кобальт и медь разделяются на хроматографической бумаге при действии смеси ацетона, хлороводородной кислоты и воды (соответствующие значения $R_f = 0,05$; 0,57 и 0,74). При высоких концентрациях железа наблюдается перекрывание зон никеля, кобальта и меди. В этом случае хро-

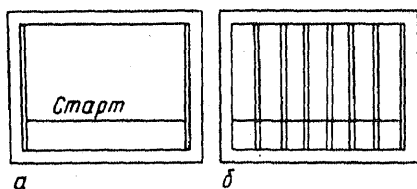


Рис. 24.3. Подготовка хроматографической бумаги для отделения основной массы железа (а) и для разделения Ni^{2+} , Co^{2+} и Cu^{2+} (б)

матографирование проводят в две стадии: на первой отделяют основную массу железа, на второй – хроматографируют оставшуюся часть пробы. Определение элементов проводят визуальным сравнением окраски их комплексов с рубеноводородной кислотой с окраской эталонов (метод шкалы).

Реактивы, посуда, аппаратура. Ацетон CH_3COCH_3 . Хлороводородная кислота HCl (конц.) и 10%-й раствор. Спирт этиловый C_2H_5OH , ректификат. Рубеноводородная кислота $C_2N_2H_4S_2$ – спиртовой 0,15%-й раствор. Аммиак NH_3 (конц.). Стандартные растворы солей Ni , Co и Cu с концентрацией металла 30 мкг/мл.

Пулверизатор. Тигли фарфоровые. Стаканы химические вместимостью 200 мл. Хроматографическая бумага марки 3М или 3ММ. Микрошприц, капилляр объемом 0,01 мл или микропипетка вместимостью 0,1 мл. Полиэтиленовая камера ($h = 11$ см, $d = 9$ см).

Выполнение работы. 1. Подготовка бумаги и подвижного растворителя для хроматографирования. Готовят два листа хроматографической бумаги размером 23×13 см. Бумагу для первой стадии – отделения основной массы железа – подготавливают так, как указано на рис. 24.3, а: с двух сторон на расстоянии 1 см от боковых краев бумаги вырезают щели $0,5 \times 11$ см, а на расстоянии 1,5 см от нижнего края бумаги намечают карандашом стартовую линию. Получают лист №1. Для выполнения второй стадии лист бумаги разрезают на 7–10 равных полос размером $1,9 \times 10$ см с прорезями между полосами $0,5 \times 10$ см (рис. 24.3, б). Так же намечают стартовую линию на расстоянии 1,5 см от нижнего края бумаги. Получают лист №2.

Готовят два разных раствора подвижного растворителя: 1 – для первой стадии анализа, 2 – для разделения Co , Ni и Cu (для второй стадии).

Состав растворителей: 1 – 45 мл HCl (1:1) и 5 мл этилового спирта или ацетона; 2 – ацетон – HCl (конц.) – вода в соотношении 87:8:5.

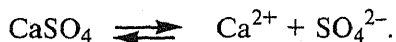
2. Подготовка пробы и отделение определяемых компонентов от железа. Пробу (50–100 мл) исследуемой воды помещают в химический стакан и упаривают досуха. Остаток обрабатывают концентрированной HCl и вновь упаривают; обработку HCl и упаривание повторяют еще раз. Сухой остаток растворяют в 0,3–0,5 мл 10%-го раствора хлороводородной кислоты. Содержимое стакана с помощью стеклянного капилляра или микрошприца переносят на лист №1, нано-

ся раствор на стартовую линию в виде поперечной полосы вдоль всей линии. стакан ополаскивают 3–5 каплями 10%-го раствора HCl и раствор наносят на то же место бумаги, где нанесена основная порция. Подсушивают лист, помещают его в камеру с растворителем №1 и оставляют там до тех пор, пока растворитель не поднимется до верхнего края хроматограммы. Основная масса железа при этом концентрируется в верхней части листа бумаги, а Ni, Co и Cu распределяются ниже. После окончания хроматографирования бумагу вынимают из камеры, сушат на воздухе, отрезают верхнюю часть бумаги (примерно 1/2 листа) с железом и отбрасывают. Нижнюю часть бумаги помещают в тигель и сжигают в муфельной печи. Остаток в тигле обрабатывают концентрированной HCl, упаривают досуха, снова обрабатывают HCl и вновь упаривают, после чего растворяют в 1 мл 10%-го раствора HCl.

3. Хроматографирование смеси солей никеля, кобальта и меди. Для разделения элементов и отделения их от остатка железа наносят по 0,01 мл приготовленного по п. 2 раствора на 2 полоски листа №2. На другие полоски наносят шкалу стандартных растворов Ni, Co и Cu, содержащую от 0,1 до 1 мкг каждого элемента. Для этого готовят смесь равных объемов стандартных растворов Ni, Co и Cu и берут этой смеси от 0,01 до 0,1 мл. Все растворы помещают на стартовую линию. Каждый образец наносят на отдельную полоску листа №2. После подсушивания лист бумаги с нанесенными растворами помещают в камеру с растворителем №2 (30 мл) и выдерживают при 46–47 °C в течение 15–20 мин в термостатируемом сушильном шкафу. Затем хроматограмму на 15–20 мин помещают в камеру, насыщенную парами аммиака, для нейтрализации кислотности на бумаге. После этого опрыскивают хроматограмму из пульверизатора раствором рубеоноводородной кислоты: зона никеля окрашивается в фиолетово-синий цвет, зона кобальта – в грязно-желтый, зона меди – в темно-зеленый. После высыхания хроматограммы на воздухе определяют содержание элементов в исследуемой пробе путем визуального сравнения интенсивности окраски зон образца и стандартных растворов. Рассчитывают концентрацию Ni, Co и Cu в воде, мг/л.

Работа 24.6. Ионообменная хроматография. Определение содержания гипса в цементах

Сущность работы. Пробу цемента, содержащего гипс $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, взбалтывают с водой до полного растворения гипса:



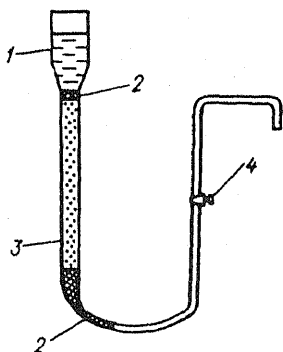


Рис. 24.4. Ионообменная колонка:

1 – жидкая фаза; 2 – стекловата; 3 – катионит; 4 – кран

Полученный раствор пропускают через катионитовую колонку:



Выделяющиеся ионы водорода, количество которых эквивалентно содержанию SO_4^{2-} в растворе, оттитровывают раствором NaOH потенциметрически. При этом борная, кремниевая и сероводородная кислоты, которые могут содержаться в растворе, не будут титроваться вследствие малых констант ионизации.

Реактивы, посуда, аппаратура. Гидроксид натрия NaOH – 0,1M титрованный раствор. Хлороводородная кислота HCl – 5%-й раствор. Борная кислота H_3BO_3 – 5%-й раствор.

Колба коническая вместимостью 300 мл. Стакан вместимостью 100 мл. Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 25 мл. Цилиндр мерный вместимостью 25–50 мл. Установка для потенциметрического титрования в комплекте с pH-метром: индикаторный электрод – стеклянный, электрод сравнения – хлорсеребряный. Встряхиватель для колб. Катионитовая колонка со смолой типа КУ-1.

Выполнение работы. 1. Подготовка колонки к работе. Катионит помещают в делительную воронку, в которой его 5 раз промывают 5%-м раствором HCl для удаления ионов железа. При этом объем промывного раствора должен быть примерно в 30 раз больше объема катионита. Каждый раз катионит взбалтывают с раствором HCl и оставляют в контакте с ним на 2 ч при периодическом перемешивании. После удаления железа промывают катионит дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. При такой обработке катионит переходит в H-форму.

Подготовленный таким образом ионит (обычно около 5 г) вносят в хроматографическую колонку (рис. 24.4). В верхнюю и нижнюю части колонки помещают слой (3–5 мм) стекловаты. Важно, чтобы упаковка ионита в колонке была плотной и равномерной, чтобы не образовывались воздушные пузыри и ионит не всплывал. Необходимо также следить за тем, чтобы катионит всегда находился под слоем воды.

Хроматографическую колонку можно использовать многократно, каждый раз перед работой переводя катионит в H-форму. Для этого через колонку пропускают 2–3 порции раствора HCl общим объемом 20–25 мл со скоростью 4–5 мл/мин (скорость истечения регулируют краном). Затем колонку промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на

ионы водорода (по метиловому оранжевому или метиловому красному).

2. Приготовление и анализ исследуемого раствора. Точную навеску цемента массой около 1 г помещают в сухую коническую колбу вместимостью 300–350 мл, приливают 20 мл дистиллированной воды, закрывают пробкой и устанавливают колбу во встряхиватель на 10 мин для растворения гипса. Затем суспензии дают отстояться до просветления и прозрачную жидкость пропускают через фильтр “белая лента” в стакан вместимостью 100 мл. Нерастворившийся остаток промывают один раз раствором борной кислоты (методом декантации), переносят на фильтр и дважды промывают его на фильтре тем же раствором. Промывную жидкость собирают в тот же стакан, где находится фильтрат (общий объем фильтрата и промывной жидкости не должен превышать 80 мл).

Полученный в стакане раствор малыми порциями (примерно по 10 мл) пропускают через подготовленную к работе катионитовую колонку (скорость истечения не более 2 капель в 1 с). Вытекающий из колонки раствор собирают в мерную колбу вместимостью 100 мл. Стакан ополаскивают небольшой порцией воды, и эту воду также пропускают через колонку. Наконец колонку промывают 2 раза водой, собирая промывные воды в ту же мерную колбу вместимостью 100 мл. Раствор в колбе доводят до метки водой и перемешивают.

Отбирают пипеткой 25 мл полученного раствора и помещают в потенциометрическую ячейку, устанавливают электроды и включают магнитную мешалку. Титруют 0,1M раствором NaOH, прибавляя его по 0,1 мл и записывая каждый раз значения pH (см. работу 21.2). Титрование заканчивают по достижении pH около 7,5.

Строят кривые титрования в координатах pH – $V(\text{NaOH})$ и $\Delta\text{pH}/\Delta V$ – $V(\text{NaOH})$, определяют объем титранта $V(\text{NaOH})$ в точке эквивалентности и рассчитывают массовую долю (%) SO_3 в цементе.

ВОПРОСЫ

1. Нарисуйте общий вид хроматограммы в газовой хроматографии. Какую информацию можно получить из нее для качественного и количественного анализа?
2. Как можно измерить площадь пика на хроматограмме? Какой зависимостью связана площадь пика с концентрацией вещества?
3. Как определяют R_f в методах БХ и ТСХ? От чего зависит величина R_f и какие условия нужно поддерживать постоянными при проведении эксперимента?
4. Как можно определить концентрации компонентов смеси после разделения методом БХ и ТСХ?
5. Как выполняется качественный анализ веществ с помощью плоскостных вариантов хроматографии – БХ и ТСХ?
6. Какими способами проба анализируемой смеси веществ вводится в хроматографическую установку: а) в жидкостной хроматографии; б) газовой хроматографии; в) бумажной хроматографии?
7. Как подготовить ионообменную смолу к работе?

КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

25.1. Основные количественные соотношения

В кинетических методах анализа измеряемым свойством системы, на основании которого судят о концентрации вещества, является скорость химической реакции. Пусть, например, вещества А и В реагируют между собой, образуя продукт реакции X:



В начальный момент времени концентрации веществ А и В будут равны соответственно a и b . В какой-то момент времени после начала реакции концентрация образующегося продукта X будет равна x , а концентрации исходных веществ будут равны $(a - x)$ и $(b - x)$ соответственно. Скорость химической реакции при данной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ нередко в степени, отличной от единицы:

$$dx/dt = k(a - x)(b - x),$$

где k – константа скорости реакции.

При наличии в растворе катализатора в кинетическом уравнении появляется соответствующий множитель:

$$dx/dt = k(a - x)(b - x)c_k, \quad (25.1)$$

где c_k – концентрация катализатора.

Концентрацию одного из участников реакции, например вещества В, можно взять заведомо в большом избытке, так что его убыль в результате протекания реакции будет пренебрежимо мала и, следовательно, $b - x \approx b$. Тогда, объединяя $kb = \varkappa$, вместо (25.1) получаем

$$dx/dt = \varkappa(a - x)c_k. \quad (25.2)$$

На рис. 25.1 приведены типичные кинетические кривые. Кривая 1 в начальный момент времени имеет линейный участок, у кривой 2 линейный участок отсутствует. Для начального промежутка времени, где зависимость линейна, кинетическое уравнение принимает вид

$$dx/dt = \varkappa a c_k. \quad (25.3)$$

Это уравнение лежит в основе различных кинетических методов, которые называют дифференциальными. Интегрирование (25.3) дает

$$x = \varkappa a c_k t.$$

Несколько сложнее обработка данных, представленных кри-

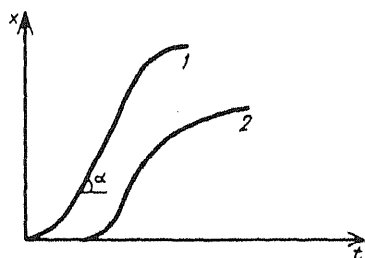


Рис. 25.1. Общий вид кинетических кривых

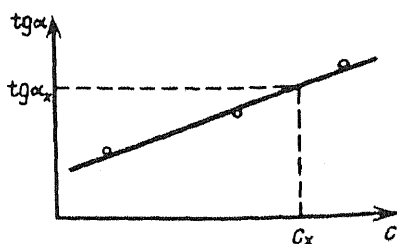


Рис. 25.2. Градуировочный график метода тангенсов

вой 2. При интегрировании кинетического уравнения (25.2) получаем

$$\ln \frac{a}{a-x} = \alpha c_k t. \quad (25.4)$$

Методы анализа, основанные на применении этого уравнения, называют *интегральными*. В зависимости от того, какое свойство системы или какая характеристика реакции используется для определения концентрации, применяют метод тангенсов, метод фиксированного времени или метод фиксированной концентрации.

В *методе тангенсов* измеряют скорость реакции обычно по возрастанию концентрации одного из образующихся продуктов X и строят график, аналогичный изображенному на рис. 25.2. Если кинетическая кривая в начальный период протекания реакции имеет линейный характер, применяют дифференциальный вариант метода тангенсов. Уравнение (25.3) показывает, что в этом случае скорость реакции dx/dt , характеризуемая тангенсом угла наклона кинетической кривой, пропорциональна концентрации катализатора.

График в координатах тангенс угла наклона – концентрация определяемого вещества (прием получил название метода тангенсов именно поэтому) – обычно линейен (см. рис. 25.2). При анализе неизвестного раствора изменяют скорость реакции в тех же условиях, в каких она определялась для построения градуировочного графика, определяют $\text{tg} \alpha_x$ и по градуировочному графику находят концентрацию анализируемого компонента.

Если на кинетической кривой линейный участок отсутствует, применяется интегральный вариант метода тангенсов. В соответствии с уравнением (24.4) кинетическую кривую в этом случае следует строить в координатах $\lg[a/(a-x)] - t$. Тангенс угла наклона прямой в этих координатах, как показывает уравнение (25.4), пропорционален концентрации катализатора, а следова-

тельно, градуировочный график будет иметь такой же вид, как и в дифференциальном варианте.

Для измерения текущей концентрации очень удобны фотометрические методы, так как оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации вещества. В этом случае при построении кинетической кривой на оси ординат вместо концентрации можно откладывать величину оптической плотности; тангенс угла наклона для построения градуировочного графика можно вычислять как dA/dt и т.д. Метод тангенсов с успехом применяется для определения скорости самых различных реакций; по точности он превосходит все остальные варианты кинетических методов.

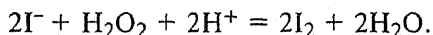
Литература. Учебник. Ч. 2, гл. 14.

25.2. Приборы и техника измерений

В кинетических методах анализа для наблюдения за скоростью реакции часто используют фотометрические методы. Техника измерений сводится к тому, что в момент начала реакции включают секундомер, затем помещают раствор в кювету прибора и через определенные промежутки времени записывают значения оптической плотности. Полученные данные обрабатывают одним из принятых в практике методов (см. разд. 25.1), после чего рассчитывают результат. Для измерения оптической плотности может быть использован любой фотоэлектроколориметр, имеющий подходящий для данной реакции светофильтр.

Работа 25.1. Определение молибдена в растворе

Сущность работы. Реакция окисления иодид-иона пероксидом водорода до свободного иода в кислом растворе в отсутствие катализаторов идет медленно:



В присутствии катализаторов (соединений вольфрама, молибдена, циркония, тантала, железа и некоторых других элементов) скорость реакции резко возрастает. Зависимость скорости указанной реакции от концентрации реагирующих веществ в присутствии молибдена выражается уравнением

$$dx/dt = k c(\text{H}_2\text{O}_2) c(\text{Mo}) [c(\text{I}^-) - x],$$

где $c(\text{Mo})$ – концентрация молибдена; $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ – концентрация пероксида водорода (обычно в избытке); x – концентрация выделившегося иода; $c(\text{I}^-)$ – начальная концентрация иодида калия.

О скорости реакции судят по изменению окраски раствора, связанной с выделением иода. Добавление в раствор крахмала

позволяет обнаружить весьма малые концентрации иода, и поэтому для измерения скорости dx/dt можно ограничиться начальным периодом реакции, что обеспечивает линейность графика $x - t$ [см. уравнение (25.4)]. В связи с этим в начальный период можно считать $[c(I^-) - x] \approx c(I^-)]$ и тогда

$$dx/dt = \alpha c(H_2O_2)c(Mo)c(I^-).$$

Зависимость концентрации иода (или пропорциональной ей оптической плотности раствора иодкрахмала) от времени имеет в начальном периоде линейный характер, а тангенс угла наклона прямой “оптическая плотность – время” пропорционален скорости реакции и, следовательно, концентрации молибдена в растворе.

Реактивы, посуда, аппаратура. Молибдат аммония $(NH_4)_2MoO_4$ – стандартный раствор с концентрацией молибдена $(1+4)10^{-4}$ мг/мл; готовится путем многократного разбавления исходного раствора с концентрацией молибдена 1 мг/мл, приготовленного по точной навеске перекристаллизованного молибдата аммония. Пероксид водорода $H_2O_2 - 0,01M$ раствор; готовится разбавлением исходного 0,2M раствора непосредственно перед употреблением. Иодид калия KI – 0,005M раствор; готовится разбавлением исходного 0,1M раствора непосредственно перед употреблением. Хлороводородная кислота HCl – 1M раствор. Крахмал растворимый – свежеприготовленный 0,2%-й раствор.

Колбы мерные вместимостью 50 мл. Бюретки вместимостью 25 мл. Пипетка градуированная вместимостью 5 мл. Секундомер. Фотоэлектроколориметр типа ФЭК-М, ФЭК-56, КФО, КФК.

Выполнение работы. 1. Построение градуировочного графика. Включают фотоэлектроколориметр в сеть и прогревают его 15–20 мин. В четыре–пять мерных колб вместимостью 50 мл вносят пипеткой определенные объемы стандартного раствора молибдена – от 1 до 5 мл, приливают из бюреток по 5 мл раствора KI по 1 мл крахмала и добавляют воду до 2/3 объема колбы. Затем в одну из колб приливают из бюретки 5 мл раствора H_2O_2 ; в момент приливания включают секундомер и начинают отсчет времени. Быстро доводят раствор до метки водой, тщательно перемешивают и помещают в кювету подготовленного к работе фотоэлектроколориметра ($l = 5$ см). Каждые 30 с измеряют оптическую плотность раствора, используя зеленый светофильтр. Измерения продолжают до тех пор, пока оптическая плотность не достигнет значения 0,35–0,45. Записывают результаты в таблицу. Затем приливают H_2O_2 во вторую колбу и производят все описанные выше операции со вторым раствором. Аналогично поступают с растворами в других колбах.

По полученным данным строят графики в координатах оптическая плотность – время (так называемые кинетические кривые). Находят тангенсы углов наклона прямолинейных участков

этих кривых $\text{tg} \alpha$ (см. рис. 25.1) и строят градуировочный график в координатах $\text{tg} \alpha$ – концентрация Mo .

2. Анализ исследуемого раствора. В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают исследуемый раствор, содержащий молибден, приливают к нему все реактивы и выполняют все операции, описанные в п. 1. Строят для этого раствора кинетическую кривую, находят $\text{tg} \alpha_x$ и по градуировочному графику определяют $c(X)$ – концентрацию молибдена в исследуемом растворе. Рассчитывают массу молибдена в анализируемой пробе в миллиграммах.

Работа 25.2. Определение кобальта в растворе

Сущность работы. Ализарин в присутствии некоторых катализаторов окисляется пероксидом водорода, образуя бесцветные продукты реакции. Эта реакция протекает при $\text{pH} = 9,2$ (бортный буферный раствор). Эффективным катализатором окисления ализарина являются, в частности, соли кобальта. Скорость реакции пропорциональна концентрации кобальта в растворе и может быть измерена по уменьшению оптической плотности раствора во времени. Для обработки результатов в этом случае используют интегральный вариант кинетических методов. Так как концентрация прямо пропорциональна оптической плотности, уравнение для фотометрической регистрации скорости реакции можно записать в виде:

$$\ln \frac{a}{a-x} \approx \lg \frac{A_0}{A} = \varepsilon c_{\text{K}} t,$$

откуда следует

$$\lg A = \lg A_0 - \varepsilon c_{\text{K}} t,$$

где A_0 – оптическая плотность раствора в начальный момент времени; A – оптическая плотность раствора в момент времени t .

Следовательно, зависимость в координатах $\lg A - t$ является линейной. Тангенс угла наклона такой прямой прямо пропорционален концентрации ионов кобальта c_{K} .

Реактивы, посуда, аппаратура. Хлорид кобальта – стандартный раствор с концентрацией кобальта $6 \cdot 10^{-4}$ мг/мл; готовится разбавлением исходного раствора с массовой концентрацией 0,06 мг/мл Co , приготовленного по точной навеске. Ализарин $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ – $4,2 \cdot 10^{-4}$ М раствор; готовится разбавлением водой исходного раствора, приготовленного растворением 0,250 г перекристаллизованного препарата в 10 мл 0,08М NaOH с последующим доведением водой до 250 мл. Пероксид водорода H_2O_2 – 0,2М раствор. Буферный раствор – 0,01М раствор перекристаллизованного тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Колбы мерные вместимостью 50 мл. Бюретки вместимостью 25 мл. Пипетка градуированная вместимостью 10 мл. Секундомер. Фотозлектроколориметр типа ФЭК-М, КФК.

Выполнение работы. 1. Построение градуировочного графика. Включают фотоэлектроколориметр в сеть и прогревают 15–20 мин. В четыре мерные колбы вместимостью 50 мл наливают из бюреток по 12 мл раствора ализарина, по 5 мл буферного раствора и добавляют воду до $1/2$ объема колбы. Затем в каждую колбу пипеткой помещают определенные объемы стандартного раствора кобальта: 2; 4; 6; 8 мл.

В первую колбу приливают из бюретки 10 мл раствора H_2O_2 ; в момент приливания включают секундомер и начинают отсчет времени. Быстро доводят раствор в колбе до метки водой, перемешивают и помещают его в кювету фотоэлектроколориметра ($l = 3$ см). Каждые 30 с измеряют оптическую плотность раствора (начиная с максимального значения), используя синий светофильтр, пока значение оптической плотности не станет равным 0,20–0,15. Затем приливают H_2O_2 во вторую колбу и повторяют все операции, описанные выше. Аналогично поступают с растворами в третьей и четвертой колбах. Результаты измерений записывают в таблицу.

По полученным данным для каждого раствора строят кривые в координатах $\lg A - t$. Находят тангенсы углов наклона прямолинейных участков и строят градуировочный график в координатах $\lg \alpha - \text{концентрация кобальта}$.

2. Анализ исследуемого раствора. В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают 12 мл раствора ализарина, 5 мл буферного раствора, воду до $1/2$ объема колбы и приливают исследуемый раствор. Затем добавляют 10 мл раствора H_2O_2 , включая секундомер, и повторяют все операции, описанные в п. 1. Строят кинетическую кривую в координатах $\lg A - t$, находят $\text{tg} \alpha_x$ и по градуировочному графику определяют $c(X)$ – концентрацию кобальта в исследуемом растворе. Рассчитывают массу кобальта в анализируемой пробе, в миллиграммах.

ВОПРОСЫ

1. Почему в кинетических методах наиболее часто используют каталитические реакции, в которых определяемое вещество является катализатором?

2. Какие физико-химические методы чаще всего применяют для регистрации скорости индикаторных реакций и почему?

3. Зачем при проведении иодид-пероксидной реакции (индикаторной на W , Mo и др.) в раствор добавляется крахмал? Почему не используют собственную окраску образующегося иода для наблюдения за скоростью реакции?

4. Для определения кобальта используют реакцию обесцвечивания ализарина пероксидом водорода в щелочном растворе. Почему для обработки экспериментальных данных применяют интегральный вариант кинетических методов?

УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ (УИРС)

26.1. Цель, задачи и правила проведения УИРС

Для закрепления и обобщения знаний и навыков, полученных при изучении практического курса химических и физико-химических методов анализа, студенты выполняют учебно-исследовательскую работу. Как правило, УИРС проводится в конце практикума и разрабатываемая тема обычно становится курсовой работой. УИРС характеризуется более высокой степенью самостоятельности и содержит элементы исследования. Нередко в рекомендуемой литературе можно найти готовое описание (пропись) анализа того или иного конкретного объекта, однако УИРС не сводится только к его экспериментальному воспроизведению.

Прежде чем приступить к работе, студент должен сделать следующее: 1) составить краткий обзор описанных в литературе методов определения данного элемента и обосновать выбор метода анализа исследуемого объекта, исходя из примерного содержания элемента в образце, его химической формы соединений, наличия посторонних элементов (примесей) и т.д.; 2) составить методику: перечень реактивов, необходимых для анализа, с указанием концентрации растворов, способа их приготовления, стандартизации, нужного количества, а в необходимых случаях и метода предварительной очистки препаратов; 3) выбрать марку прибора и параметры измерения исходя из свойств пробы, концентрации определяемого элемента и т.д., с учетом условий возможностей лаборатории; 4) продумать форму записи данных и уяснить теоретический ход зависимости измеряемого свойства от концентрации; 5) рассчитать навеску анализируемого образца, необходимую для анализа, предусмотрев промежуточные разбавления; 6) составить формулу для расчета результатов анализа; 7) изучить правила техники безопасности, характерные для данной работы.

После собеседования с преподавателем по всем перечисленным пунктам студент получает допуск к работе и ему выдается образец для анализа.

Любая тема УИРС предполагает статистическую обработку результатов в соответствии с правилами (см. гл. 7).

Если для анализа какого-либо объекта были использованы разные методики, рекомендуется сопоставить полученные результаты и обсудить их в группе.

26.2. Рекомендуемые темы УИРС по химическим методам анализа

Таблица 26.1

Темы работ	Метод	Литература
<i>Анализ химического сырья</i>		
1. Анализ фосфатного сырья		
Определение алюминия	Гравиметрия	1, 12, 19
	Комплексонометрия	12, 13
	Броматометрия	12
2. Анализ сырья в производстве серной кислоты		
Определение свободной и сульфидной серы	Гравиметрия	19
	Кислотно-основное титрование	20
	Иодометрия	19
3. Анализ сырья в производстве калийных удобрений		
Определение калия	Гравиметрия	18–20
	Перманганатометрия	18
4. Анализ сырья в производстве искусственных волокон		
Определение железа, титана, цинка	Гравиметрия	1, 12, 16
	Комплексонометрия	12, 13, 24
Определение хлоридов	Аргентометрия	24, 25
	Меркуриметрия	24
5. Анализ сырья в производстве хлопчатобумажных волокон		
Определение содержания активного хлора в красителях и в пергидроле	Иодометрия	25, 29, 31
Определение иодного числа и содержания альдегидных групп в целлюлозе	Иодометрия	29
Определение силикатного модуля в натриевых силикатах	Кислотно-основное титрование	29
6. Анализ сырья в производстве цементов		
Определение оксидов железа и алюминия	Гравиметрия	38
	Комплексонометрия	38
7. Анализ сырья в производстве фарфора и фаянса		
Определение СаО в глинах, каолинах, полевых шпатах	Гравиметрия	39
	Комплексонометрия	39
	Перманганатометрия	2, 10, 15
8. Анализ сырья в лакокрасочном производстве		
Определение кислотного числа масел, смол, лаков, пластификаторов	Кислотно-основное титрование	32, 40
Определение числа омыления и эфирного числа масел, смол, лаков, пластификаторов	Кислотно-основное титрование в неводных средах	32, 40
<i>Аналитический контроль производства</i>		
1. В производстве фосфорных удобрений		
Определение P ₂ O ₅	Гравиметрия	19, 20
	Кислотно-основное титрование	1, 19, 20
2. В производстве серной кислоты		
Определение серной кислоты	Гравиметрия	1, 19, 20

Таблица 26.1 (окончание)

Темы работ	Метод	Литература
	Кислотно-основное титрование	1, 20
	Иодометрия	19
3. В производстве соды		
Определение CaO	Гравиметрия	1, 19
	Кислотно-основное титрование	20
	Комплексонометрия	19, 20
Определение карбонатов и гидрокарбонатов	Гравиметрия	1, 19
	Кислотно-основное титрование	1, 19, 20
	Комплексонометрия	13
4. В электрохимическом производстве		
Определение цинка в цинкатном или аммиакатном электролите	Гравиметрия	1, 9, 15
	Комплексонометрия	13, 35, 36
	Гексацианоферратометрия	15, 36
Определение сульфата натрия в сернокислом электролите цинкования	Гравиметрия	15, 35, 36
	Комплексонометрия	12, 36
	Бариметрия	35, 36
	Иодометрия	10
Определение меди в сернокислом электролите меднения	Гравиметрия	12, 15
	Комплексонометрия	13, 14, 35
	Иодометрия	2, 10, 15, 35, 36
Определение тиомочевины в электролите блестящего меднения	Иодометрия	36
<i>Анализ объектов окружающей среды</i>		
1. Определение окисляемости воды	Хроматометрия	30
	Перманганатометрия	30
2. Определение жесткости воды	Кислотно-основное титрование	1, 9, 17,
	Комплексонометрия	1, 13, 14
3. Определение аммонийных ионов и аммиака	Кислотно-основное титрование	9, 21, 30
4. Определение анионного состава производственных сточных вод		
Определение сульфидов, гидросульфидов	Иодометрия	1, 17, 30
	Фотометрия	30
Определение хлоридов	Аргентометрия	1, 9, 30
	Меркуриметрия	1, 12, 30
Определение сульфатов	Комплексонометрия	1, 17, 30
	Фотометрия	30
5. Определение фенола и резорцина в производственных сточных водах	Броматометрия	16, 22, 23, 30
	Иодометрия	21, 23, 30
6. Определение тяжелых металлов		
Определение меди в производственных сточных водах	Фотометрия	12, 17, 30
	Комплексонометрия	12, 14, 18
	Иодометрия	9, 17, 30
Определение свинца в производственных стоках	Фотометрия	30
	Иодометрия	10, 30

26.3. Рекомендуемые темы УИРС по разным технологическим производствам (физико-химические методы анализа)

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ МЕТОДОВ

Амперометрическое титрование	Амперометрич. Тт.
Бумажная хроматография	БХ
Высокочастотное титрование	В.-ч. Тт.
Ионообменная хроматография	ИОХ
Кинетический метод	Кинетич.
Кондуктометрическое титрование	Кондуктометрич. Тт.
Нефелометрический метод	Нефелометрич.
Полярографический метод	Полярографич.
Потенциометрическое титрование	Потенциометрич. Тт.
Пламенная эмиссионная спектроскопия	ПЭС
Спектральный	Спектр.
Тонкослойная хроматография	ТСХ
Турбидиметрический метод	Турбидиметрич.
Фотометрический метод	Фотометрич.
Экстракционно-фотометрический метод	Экстракц.-фотометрич.

Т а б л и ц а 26.2. Аналитический контроль в технологии неорганических веществ

Тема работы	Метод	Литература
1. Определение железа в фосфатном сырье	Фотометрич., В-ч. Тт.	1, 4
2. Определение фтора в кормовом диаммонийфосфате	Фотометрич., Потенциометрич. Тт.	1-4
3. Определение P_2O_5 в суперфосфатах	Фотометрич., Потенциометрич. Тт.	1, 2, 4
4. Определение азота (аммонийного, амидного, нитратного) в различных объектах	Фотометрич.	2
5. Определение бора в суперфосфатах	Фотометрич.	2
6. Определение кобальта, марганца, меди и цинка в сложном удобрении	Полярографич., Амперометрич. Тт.	2, 4
7. Определение свинца, меди, кобальта, цинка в колчедане	Фотометрич., Амперометрич. Тт., В-ч. Тт.	3, 4
8. Определение солей аммония, нитратов в H_2SO_4	Фотометрич.	3
9. Определение сульфат-иона в удобрениях	Турбидиметрич.	2, 4
10. Определение различных форм полифосфатов в их смеси	БХ	2
11. Определение свободной H_3PO_4 в фосфорных удобрениях	Потенциометрич. Тт.	2
12. Определение KCl в сильвините, техническом KCl , карналлите, смешанных удобрениях	ПЭС	1, 2, 4

Список литературы к табл. 26.2

1. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ/Под ред. проф. М. Е. Позина. 4-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1980.
2. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. – М.: Химия, 1975.
3. Аналитический контроль в производстве серной кислоты. – М.: Химия, 1979.
4. Настоящий “Практикум по аналитической химии”.

Таблица 26.3. Аналитический контроль в технологии электрохимических производств

Тема работы	Метод	Литература
1. Определение меди в электролитах меднения и цинкования	Фотометрич.	1-8
2. Определение никеля в серноокислом электролите никелирования	Фотометрич., Потенциометрич. Тт.	1-8
3. Определение железа в серноокислом электролите	Фотометрич.	1-8
4. Определение никеля и кобальта в электролите	Фотометрич., Потенциометрич. Тт.	1-8
5. Определение фторида натрия в электролите блестящего никелирования	Фотометрич., Потенциометрич. Тт.	1-8
6. Определение цинка в электролитах	Фотометрич., Потенциометрич. Тт., Амперометрич. Тт.	1-9
7. Определение хрома(III) в электролитах хромирования	Потенциометрич. Тт., Амперометрич. Тт.	1-3 5-9
8. Определение олова в стандартном электролите	Потенциометрич. Тт.	1-3 5-9

Список литературы к табл. 26.3

1. Жандарева О.Г., Мухина З.С. Анализ гальванических ванн. – М.: Химия, 1970.
2. Круглов Е.Г., Вячеславов П.М. Контроль гальванических ванн и покрытий. 2-е изд., доп. и перераб. – М. – Л.: Машгиз. 1961.
3. Никандрова Л.Н., Герасимова Н.Н., Иванова Л.В., Коңдратович Г.А. Анализ электролитов и растворов (для гальванических и химических покрытий). – Л.: Госхимиздат. 1963.
4. Котик Ф.И. Ускоренный контроль электролитов растворов и расплавов. – М.: Машиностроение, 1978.
5. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. – М.: Химия, 1979.
6. Лайнер В.И. Защитные покрытия металлами. – М.: Металлургия, 1974.
7. Вайнер Я.В., Дасоян М.А. Технология электрохимических покрытий. – Л.: Машиностроение, 1972.
8. Книги серии “Библиотека гальванотехника” по отдельным видам покрытий.
9. Настоящий “Практикум по аналитической химии”.

Таблица 26.4. Аналитический контроль в технологии тонкого органического синтеза

Тема работы	Метод	Литература
1. Определение аскорбиновой кислоты	Фотометрич. Тт.	1, 2
2. Определение ксантогенатов	Экстракц.-фотометрич.	3
3. Определение гидразидов карбоновых кислот	Фотометрич.	3
4. Определение ацетона	Фотометрич.	3
5. Определение ацетилацетона и других β -дикетонов	Фотометрич.	3

Список литературы к табл. 26.4

1. **Пешкова В.М., Громова М.И.** Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии/Под ред. И. П. Алимарина. – М.: Высшая школа, 1976.

2. **Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г.** Химическое разделение и измерение. – М.: Химия, 1978. Т. 2.

3. **Коренман И.М.** Фотометрический анализ: Методы определения органических соединений. – М.: Химия, 1975.

Таблица 26.5. Аналитический контроль в производстве пластических масс

Тема работы	Метод	Литература
1. Определение фенола	Фотометрич.	1
2. Определение малых количеств формальдегида	Фотометрич.	1
3. Определение винной кислоты	Фотометрич.	1
4. Определение лимонной кислоты	Фотометрич.	1
5. Определение первичных ароматических аминов	Фотометрич.	1
6. Определение ацетона	Фотометрич.	2
7. Определение алифатических и ароматических аминов	Фотометрич.	3
8. Определение солей карбоновых кислот в смешанных растворителях	Потенциометрич. Тт.	3

Список литературы к табл. 26.5

1. **Поллодек-Фабини Р., Бейрих Т.** Органический анализ. – Л.: Химия, 1981.

2. **Коренман И.М.** Фотометрический анализ: Методы определения органических соединений. – М.: Химия, 1975.

3. **Сиггиа С., Ханна Дж. Г.** Количественный органический анализ по функциональным группам. – М.: Химия, 1983.

Таблица 26.6. Аналитический контроль в технологии волоконистых материалов

Тема работы	Метод	Литература
1. Определение хрома на волокне и в хромовых красителях	Фотометрич., Амперометрич. Тт.	1, 4
2. Определение Cr^{VI} и Cr^{III} в хромировочных ваннах	Фотометрич., Амперометрич. Тт.	1, 4

Таблица 26.6 (окончание)

Тема работы	Метод	Литература
3. Определение красителя в растворе в окисленной и восстановленной формах	Фотометрич.	1, 4
4. Определение диазосоединений в растворе	Фотометрич.	1
5. Определение кубовых красителей на волокне и в растворе	Фотометрич.	2
6. Определение железа в H_2SO_4	Фотометрич.	3, 4
7. Определение железа в красителях	Фотометрич.	3
8. Определение цинка в производственных сточных водах	Фотометрич., Амперометрич. Тт.	3, 4
9. Определение Na_2CO_3 и $NaOH$ в варочной жидкости	Кондуктометрич. Тт.	4
10. Определение свободной щелочи в азотольном растворе	Кондуктометрич. Тт.	1, 2
11. Определение активного красителя в растворе	БХ	1
12. Определение степени дезактивации активных красителей	БХ	2

Список литературы к табл. 26.6

1. Лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов. – М.: Легкая индустрия, 1976.
2. Лабораторный практикум по применению красителей/Под ред. Б. Н. Мельникова. – М.: Легкая индустрия, 1972.
3. Контроль производства химических волокон/Под ред. А. Б. Пакшвера и А. А. Конкина. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1967.
4. Настоящий "Практикум по аналитической химии".

Таблица 26.7. Аналитический контроль в технологии химических волокон

Тема работы	Метод	Литература
1. Определение азотной кислоты в соли АГ (гексаметилендиаммонийадипинат)	Фотометрич.	1
2. Определение кальция в полимере	Фотометрич.; Турбидиметрич.	1, 4
3. Определение марганца в полимере	Фотометрич.	1
4. Анализ адипината гексаметилендиаммония (соли АГ)	Потенциометрич. Тт.	1
5. Определение смеси бензойной и ϵ -аминокапроновой кислот	Потенциометрич. Тт.	1
6. Определение основного вещества в бензойной кислоте	Потенциометрич. Тт.	1
7. Определение концевых групп в полиамидах:		
а) аминогрупп	Потенциометрич. Тт.	1
б) карбоксильных групп	Кондуктометрич. Тт.	2
8. Определение основного вещества в <i>m</i> -фенилендиамине	Потенциометрич. Тт., Фотометрич.	1, 5
9. Определение серной и муравьиной кислот при совместном присутствии в диметилформамиде	Потенциометрич. Тт. в ДМФА	1

Т а б л и ц а 26.7 (окончание)

Тема работы	Метод	Литература
10. Определение кислотных компонентов в растворе олигомеров	Потенциометрич. Тт. в ДМАА	1
11. Определение капролактама в сточной воде	ТСХ+фотометрич.	3
12. Определение сульфида натрия в вискозе	Потенциометрич. Тт.	4

Список литературы к табл. 26.7

1. Аналитический контроль производства синтетических волокон/Под ред. А. С. Чеголи, Н. М. Кваша. – М.: Химия, 1982.
2. Контроль производства химических волокон/Под ред. А. Б. Пакшвера, А. А. Конкина. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1967.
3. Справочник по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды/Г. И. Аранович, Ю. Н. Коршунов, Ю. С. Лялик. – Л.: Судостроение, 1979.
4. Аналитический контроль производства искусственных волокон/Под ред. А. К. Дибровы, В. С. Матвеева. – М.: Химия, 1986.
5. Настоящий "Практикум по аналитической химии".

Т а б л и ц а 26.8. Аналитический контроль в технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий

Тема работы	Метод	Литература
1. Определение гидрохинона в нерастворимых в воде мономерах	Фотометрич.	1
2. Определение гидрохинона в метилметакрилате	Полярографич.	1
3. Определение Cu, Fe, Mn в натуральном каучуке	Фотометрич.	1, 2
4. Определение малеиновой и фумаровой кислот в полиэфире	Полярографич.	1, 3
5. Определение примеси кислот в малеиновом ангидриде	Турбидиметрич.	4
6. Определение примесей в дифенилпропане	БХ	4
7. Определение свободной салициловой кислоты в фенолформальдегидных смолах	Потенциометрич. Тт., Фотометрич.	4
8. Определение хлорид-иона в поливинилацетатах	Потенциометрич. Тт.	4
9. Определение железа в карбамиде	Фотометрич.	4
10. Определение малых количеств <i>n</i> -третбутилфенола в фенолформальдегидных смолах	Экстракц.-фотометрич.	4

Список литературы к табл. 26.8

1. Аналитическая химия полимеров: в 3 т./Под ред. Г. Клайна. – М.: ИЛ, 1963. Т. 1.
2. ГОСТ 21121-75. Лазурь железная. Технические условия.
3. Лакокрасочные материалы. Технологические требования и контроль качества. – М.: Химия, 1984.
4. Байбаева С.Т., Миркина Л.А., Крылова Л.П. и др. Методы анализа лакокрасочных материалов. – М.: Химия, 1974.

Таблица 26.9. Аналитический контроль в технологии композиционных материалов

Тема работы	Метод	Литература
1. Определение SiO_2 в цементных материалах	Фотометрич.	1, 2, 4
2. Определение Al_2O_3 в цементных материалах	Фотометрич.	1, 2, 4
3. Определение MgO в клинкере	Фотометрич.	2
4. Определение общей серы (SO_3) в цементах	Нефелометрич., ИОХ+потенциометрич. Тт., В-ч. Тт.	2, 4, 6
5. Определение TiO_2 в цементах	Фотометрич.	2
6. Определение Na_2O и K_2O в цементных материалах	ПЭС	[2-6]
7. Определение марганца в доменных шлаках	Фотометрич.	2
8. Определение фосфатов в жаростойких бетонах	Потенциометрич. Тт.	4

Список литературы к табл. 26.9

1. **Богданова И.В., Егоров Г.Б.** Оперативный контроль качества материалов цементного производства/Под ред. Б. В. Волконского. – Л.: Стройиздат, 1983.

2. Контроль цементного производства/Под ред. А. Ф. Семендяева. – Л.: Стройиздат, 1972. Т. 1.

3. Современные методы исследования строительных материалов/Под общ. ред. В. С. Фадеевой. – М.: Госстройиздат, 1962.

4. **Курбатова И.И.** Современные методы химического анализа строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1972.

5. **Бутт Ю.М., Тимашев В.В.** Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973.

6. Настоящий "Практикум по аналитической химии".

Таблица 26.10. Аналитический контроль в технологии керамики и огнеупоров

Тема работы	Метод	Литература
1. Определение Fe_2O_3 и TiO_2 в глинах, каолинах, полевых шпатах, пегматитах, фарфоровых массах, глазурах, глиноземе и песке	Фотометрич.	1, 2
2. Определение магния и кальция в глинах, каолинах, полевых шпатах	Спектр.	3
3. Определение K_2O и Na_2O в глазурах, фарфоровых массах и песке	ПЭС	1, 2, 4
4. Определение Li_2O в фарфоровых массах и глазурах	ПЭС	1, 2, 4
5. Изучение влияния аниона на определение калия, натрия и кальция	ПЭС	1, 2, 4, 5

Список литературы к табл. 26.10

1. Методы исследования и контроль в производстве фарфора и фаянса/Под ред. А. И. Августиника и И. Я. Юрчака. – М.: Легкая индустрия, 1971.

2. Контроль цементного производства/Под ред. А.Ф. Семендяева. – Л.: Стройиздат, 1972–1974. Т. 1, т. 2, т. 3.

3. Горшков В.С., Тимашов В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981.

4. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. – М.: Химия, 1967.

5. Фрумина Н.С. и др. Аналитическая химия кальция. – М.: Наука, 1974.

Таблица 26.11. Аналитический контроль в технологии электровакуумных материалов

Тема работы	Метод	Литература
1. Определение Со в медном сплаве	Потенциометрич. Кинетич.	Тт., 1, 2
2. Определение хрома в сплавах	Фотометрич., Амперометрич. Тт.	1, 2
3. Определение примеси цинка в припоях	Полярнографич.	1
4. Определение титана в нержавеющей сталях	Фотометрич.	1
5. Определение хлорид-иона в двойном карбонате	Нефелометрич.	1, 2
6. Определение Ва, Sr, Са, Na в двойном и тройном карбонатах	ПЭС	1, 2
7. Определение марганца в сплаве “ковар”	Потенциометрич. Тт.	1

Список литературы к табл. 26.11

1. Методы анализа материалов, применяемых в электровакуумной промышленности/Под ред. Ю. А. Клячко. – М.: Советское радио, 1972.

2. Настоящий “Практикум по аналитической химии”.

Список рекомендуемой литературы ко второй части книги и к табл. 26.1

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. – М.: Высшая школа, 1989. Ч. 1.

2. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972.

3. Крешков А.П. Основы аналитической химии. 4-е изд., перераб. – М.: Химия, 1977. Кн. 2.

4. Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. – М.: Мир, 1978.

5. Скуг Д., Уэст Ж. Основы аналитической химии. – М.: Мир, 1979. Кн. 1.

6. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтве Г. Химическое разделение и измерение. – М.: Химия, 1978. Кн. 1.

7. Ушакова Н.Н., Николаева Е.Р., Моросанова С.А. Пособие по аналитической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1978.

8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1985.

9. Кольтгоф И.М., Стенгер В.А. Объемный анализ. – М.: Госхимиздат, 1950. Т. 1; 1952. Т. 2.

10. Кольтгоф И.М., Белчер Р., Стенгер В.А., Матсуяма Дж. Объемный анализ. – М.: Госхимиздат, 1961.

11. Белявская Т.А. Практическое руководство по гравиметрии и титриметрии. – М.: Изд-во МГУ, 1986.

12. Шарло Г. Методы аналитической химии. – М.: Химия, 1961. Ч. 1 и 2.

13. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970.
14. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. – М.: ИЛ, 1960.
15. Гиллебранд В.Ф., Лендель Р.Е., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. – М.: Госхимиздат, 1960.
16. Кольтоф И.М., Сендел Е.Б. Количественный анализ. – Л.: Госхимиздат, 1948.
17. Алексеевский Е.В., Гольц Р.К., Мусакин А.П. Количественный анализ. – Л.: Госхимиздат, 1955.
18. Аналитическая химия элементов. Серия монографий. – М.: Наука, 1960–1979.
19. Анализ минерального сырья/Под ред. Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского. – Л.: Госхимиздат, 1959.
20. Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ/Под ред. Н. С. Торочешникова. – М.: Высшая школа, 1986.
21. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ. – Л.: Химия, 1981.
22. Колесников А.Л. Технический анализ продуктов органического синтеза. – М.: Высшая школа, 1966.
23. Эшворт М.Р.Ф. Титриметрические методы анализа органических соединений. Методы прямого титрования. – М.: Химия, 1968.
Методы косвенного титрования. – М.: Химия, 1972.
24. Аналитический контроль производства искусственных волокон/Под ред. А. К. Диброва, В. С. Матвеева. – М.: Химия, 1986.
25. Контроль производства химических волокон/Под ред. А. Б. Пакшвера, А. А. Конкина. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1967.
26. Аналитическая химия полимеров/Под ред. Г. Клайна. – М.: ИЛ, 1963. Т. 1.
27. Методы анализа акрилатов и метакрилатов (практическое руководство). – М.: Химия, 1972.
28. Торопцева Л.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972.
29. Лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов. – М.: Легкая индустрия, 1976.
30. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1974.
31. Федорова Н.Е., Хоренкий Н.О. Технический контроль в хлопчатобумажном производстве. – М.: Гизлегпром, 1955.
32. Байбаева С.Г., Миркина Т.А., Крылова Л.П. и др. Методы анализа лакокрасочных материалов. – М.: Химия, 1974.
33. Методы анализа материалов, применяемых в электровакуумной промышленности/Под ред. Ю. А. Клячко. – М.: Советское радио, 1972.
34. Хольбехер З., Дивиш Л., Крал М., Шуха Л. и др. Органические реагенты в неорганическом анализе. – М.: Мир, 1975.
35. Жандарева О.Г., Мухина З.С. Анализ гальванических ванн. – М.: Химия, 1970.
36. Круглова Е.Г., Вячеславов П.М. Контроль гальванических ванн и покрытий. – М. – Л.: Машгиз, 1961.
37. Лувишис Л.А., Биренбаум Е.И. Технический контроль в ткачестве и отделке шерстяных тканей. – М.: Легкая индустрия, 1971.
38. Бутт Ю.М., Тимашов В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973.
39. Методы исследования и контроля в производстве фарфора и фаянса/Под ред. А. И. Августиника, И. Я. Юрчека. – М.: Легкая индустрия, 1971.
40. Лившиц М.Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. – М.: Высшая школа, 1980.

Список рекомендуемой литературы к третьей части книги

1. **Васильев В.П.** Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1989. Ч. 2.
2. **Крешков А.П.** Основы аналитической химии. Физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа. 4-е изд., перераб. – М.: Химия, 1977. Т. 3.
3. **Ляликов Ю.С.** Физико-химические методы анализа. 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1974.
4. **Скуг Д., Уэст Д.** Основы аналитической химии. – М.: Мир, 1979. Кн. 1, кн. 2.
5. **Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г.** Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. – М.: Химия, 1978. Кн. 1, кн. 2.
6. **Булатов М.И., Калинин И.П.** Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. 5-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1986.
7. **Коренман Я.И.** Практикум по аналитической химии (оптические методы анализа). – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989.
8. **Коренман И.М.** Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1975.
9. Практикум по физико-химическим методам анализа/Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1987.
10. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство/Под ред. В.Б. Алесковского. – Л.: Химия, 1988.
11. Справочник по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды/Г.И. Аранович, Ю.Н. Коршунов, Ю.С. Ляликов. – Л.: Судостроение, 1979.
12. **Айвазов Б.В.** Практическое руководство по хроматографии. – М.: Высшая школа, 1968.
13. **Яцимирский К.Б.** Кинетические методы анализа. М.: Химия, 1967.
14. Титриметрические методы анализа неводных растворов/Под ред. В.Д. Безуглого. – М.: Химия, 1986.

Приложение

“Последние” линии элементов (нм)* в эмиссионных спектрах

Элемент	Последние линии			
Al	<u>396,15</u>	<u>394,40</u>	<u>309,27</u>	<u>308,22</u>
B	<u>249,68</u>	<u>259,77</u>	<u>345,12</u>	
Ba	<u>455,40</u>	<u>493,41</u>	<u>233,53</u>	<u>389,18</u>
Bi	<u>306,77</u>	<u>289,80</u>	<u>293,83</u>	
C	<u>247,86</u>	<u>426,70</u>	<u>229,68</u>	
Ca	<u>393,87</u>	<u>422,67</u>	<u>396,85</u>	<u>317,93</u>
Cd	<u>228,80</u>	<u>326,11</u>	<u>226,50</u>	<u>346,62</u>
Co	<u>345,85</u>	<u>340,51</u>	<u>252,14</u>	<u>306,18</u>
Cr	<u>425,44</u>	<u>427,48</u>	<u>426,97</u>	<u>359,35</u>
Cs	<u>455,54</u>	<u>459,32</u>		
Cu	<u>324,75</u>	<u>327,99</u>	<u>296,12</u>	<u>282,44</u>
Fe	<u>302,06</u>	<u>358,12</u>	<u>371,99</u>	<u>238,20</u>
Ge	<u>309,81</u>	<u>326,95</u>	<u>265,12</u>	<u>265,16</u>
Hg	<u>253,65</u>	<u>435,83</u>	<u>313,16</u>	
K	<u>404,41</u>	<u>404,72</u>	<u>344,67</u>	<u>344,77</u>
Li	<u>670,78</u>	<u>323,26</u>	<u>610,36</u>	
Mg	<u>285,21</u>	<u>280,27</u>	<u>279,55</u>	<u>383,83</u>
Mn	<u>257,61</u>	<u>279,83</u>	<u>403,08</u>	<u>259,37</u>
Mo	<u>313,26</u>	<u>390,29</u>	<u>317,03</u>	<u>379,82</u>
Na	<u>588,99</u>	<u>589,59</u>	<u>330,23</u>	<u>330,30</u>
Ni	<u>341,48</u>	<u>241,61</u>	<u>305,08</u>	<u>231,60</u>
P	<u>253,56</u>	<u>253,40</u>	<u>255,33</u>	<u>255,49</u>
Pb	<u>405,78</u>	<u>368,35</u>	<u>283,31</u>	<u>220,35</u>
Sb	<u>259,81</u>	<u>287,79</u>	<u>252,85</u>	<u>232,50</u>
Si	<u>288,16</u>	<u>251,61</u>	<u>390,55</u>	
Sn	<u>317,50</u>	<u>284,00</u>	<u>303,41</u>	<u>286,33</u>
V	<u>436,92</u>	<u>318,40</u>	<u>318,34</u>	<u>318,54</u>
Zn	<u>213,36</u>	<u>334,50</u>	<u>334,56</u>	<u>472,22</u>
Zr	<u>339,20</u>	<u>360,12</u>	<u>343,82</u>	<u>349,62</u>
As	<u>234,98</u>	<u>286,05</u>	<u>278,02</u>	<u>312,06</u>
W	<u>400,87</u>	<u>430,21</u>	<u>294,44</u>	<u>289,65</u>
Ti	<u>337,28</u>	<u>334,94</u>	<u>336,12</u>	

*Подчеркнуты наиболее интенсивные линии.

Учебное издание для вузов

Васильев Владимир Павлович, Морозова Регина Павловна
Кочергина Людмила Александровна

ПРАКТИКУМ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *Г.И. Белан*. Технический редактор *А.Л. Шелудченко*
Корректоры *М.В. Черниховская, Э.В. Назидзе*

Набор осуществлен в издательстве
Оригинал-макет подготовлен *Г.А. Нифонтовой и Г.И. Джардималиевой*

ИБ № 3085

Подписано в печать 15.12.1999. Формат 60×88¹/₁₆. Бумага газетная. Гарнитура Таймс

Печать офсетная. Усл. печ. л. 20,5. Усл. кр.-отт. 20,5. Уч.-изд. л. 21,5

Тираж 2500 экз. Заказ 4738

С. 11. Изд. № 4207. ЛР № 010172 от 17.01.97

Ордена “Знак Почета” издательство “Химия”, 107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2
Тел. 268-29-76

Отпечатано в Производственно-издательском комбинате ВИНТИ,
140010, г. Люберцы, Московская обл., Октябрьский пр-т, 403
Тел. 554-21-86