

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Амурский государственный университет
Инженерно-физический факультет

В.И. Митрофанова

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**
Часть II
Учебное пособие



Благовещенск

2019

ББК 24.4 я 73
А 64

*Печатается по решению
редакционно-издательского совета
инженерно-физического факультета
Амурского государственного
университета*

Составитель: В.И. Митрофанова

**Физико-химические методы анализа. Лабораторный практикум.
Часть II. Учебное пособие.** / Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2019. – 86 с.

Пособие предназначено для студентов 3 курса направления подготовки 03.03.02 «Физика» и является частью методического обеспечения дисциплины «Физико-химические методы анализа», включающего рабочую программу, а также необходимый набор методических указаний, контрольно-измерительные материалы по дисциплине, презентационные материалы.

Вторая часть предлагаемого учебного пособия является логическим продолжением первой части и включает спектральные методы анализа и электрохимические.

Также как первая часть пособия теоретическая часть содержит основные сведения о химическом анализе, принципах методов, их достоинствах и недостатках. Учебное пособие включает 11 лабораторных работ, тематически соотнесенных с содержанием изучаемой дисциплины, выполнение которых позволит студентам закрепить теоретические знания и приобрести практические навыки в работе с реактивами, оборудованием и приборами.

Пособие составлено в соответствии с требованиями ФГОС ВО по направлению подготовки 03.03.02 «Физика» и рабочей программой дисциплины «Физико-химические методы анализа».

Для самостоятельной работы студентов, закрепления знаний и навыков ко всем разделам пособия предлагаются контрольные вопросы.

В авторской редакции.

Рецензенты: А.П. Пакурина, докт. хим. наук, профессор ДальГАУ
С.А.Лескова, доцент кафедры Химии и химической
технологии АмГУ, канд. хим. наук.

© Амурский государственный университет, 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	5
Глава I. Спектральные методы анализа.....	8
1.1. Фотометрический анализ.....	12
<i>Лабораторная работа № 1. Определение содержания железа с</i> <i>сульфосалициловой кислотой.....</i>	<i>16</i>
<i>Лабораторная работа № 2. Определение нитритов с реактивом</i> <i>Грисса.....</i>	<i>18</i>
<i>Лабораторная работа № 3. Определение аммиака и ионов</i> <i>аммония с реактивом Несслера.....</i>	<i>20</i>
<i>Лабораторная работа № 4. Определение меди в виде аммиаката.....</i>	<i>21</i>
<i>Лабораторная работа № 5. Определение содержания пикриновой</i> <i>кислоты.....</i>	<i>23</i>
1.2. Радиоспектроскопия. Электронный парамагнитный резонанс (ЭРП).....	26
<i>Лабораторная работа № 6. Расчет спектров ЭПР комплексов</i> <i>меди в условиях магнитного разбавления.....</i>	<i>33</i>
1.3. Рефрактометрический анализ.....	35
<i>Лабораторная работа № 7. Рефрактометрическое определение</i> <i>показателя преломления.....</i>	<i>38</i>
Глава II. Электрохимические методы анализа.....	44
2.1. Потенциометрия.....	46
<i>Лабораторная работа № 8. Определение водородного показателя</i> <i>и степени гидролиза солей потенциометрическим методом.....</i>	<i>50</i>
<i>Лабораторная работа № 9. Определение хлороводородной и</i> <i>борной кислот в их смеси методом потенциометрического</i> <i>титрования.....</i>	<i>53</i>
2.2. Кондуктометрия.....	56
<i>Лабораторная работа № 10. Кондуктометрическое титрование</i> <i>сильной кислоты, слабой кислоты, смеси сильной и слабой кислот</i>	

сильной щелочью.....	59
<i>Лабораторная работа № 11. Определение содержания хлоридов и иодидов в смеси кондуктометрическим титрованием.....</i>	<i>63</i>
Библиографический список.....	66
Приложение А. Правила техники безопасности при работе в физико-химической лаборатории.....	69
Приложение Б. Инструкция подготовки фотометра ФК-3-01 к работе и порядок работы.....	73
Приложение В. Таблица длин волн видимой части спектра и соответ- ствующие им цвета растворов и светофильтров.....	75
Приложение Г. Физико-химические константы некоторых органических веществ.....	76
Приложение Д. Поправочные коэффициенты преломления для расчета дисперсии.....	77
Приложение Е. Значения коэффициентов преломления и поправок для расчета дисперсии.....	78
Приложение Ж. Инструкция подготовки прибора для измерения рН типа ОР 01-211/2 к работе и порядок работы.....	79
Приложение З. Значения рН (рОН) показателей и концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов.....	82
Приложение И. Константы нестойкости комплексных ионов.....	83

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие «Физико-химические методы анализа. Лабораторный практикум. Часть II» подготовлено в соответствии с программой по одноименному курсу и предназначено для студентов направления подготовки 03.03.02 – Физика, где дисциплина «Физико-химические методы анализа» является предметом вариативной части образовательной программы, одной из важных задач которой является формирование у будущих специалистов объективного и целостного естественнонаучного мировоззрения.

Целью освоения дисциплины «Физико-химические методы анализа» является формирование у будущих физиков бакалавров знаний основ современных методов физического, химического и физико-химического анализа, в приобретении навыков и умений определения качественного и количественного состава анализируемых объектов и интерпретации полученных результатов.

Вторая часть посвящена освоению одной из самых объемных групп анализов – спектральным методам, а также второй, не менее объемной группе, электрохимическим методам анализа.

Требования к результатам освоения образовательной программы бакалавриата, реализуемые в рамках дисциплины «Физико-химические методы анализа», заключаются в формировании следующих **общепрофессиональных (ОПК) и профессиональных компетенций (ПК)**:

- ✓ способностью получить организационно-управленческие навыки при работе в научных группах и других малых коллективах исполнителей (ОПК-9);
- ✓ готовностью применять на практике профессиональные знания теории и методов физических исследований (ПК-3).

В результате освоения лабораторного практикума студент должен продемонстрировать следующие результаты образования:

знать: основные положения теоретической аналитической химии; основы качественного химического анализа; основы количественных методов

анализа; основы физико-химических методов анализа; знать и понимать сущность физико-химических процессов, происходящих в природе, на производстве и рационально применять свои знания в решении научных, технологических и других проблем;

уметь: характеризовать свойства и находить количественные характеристики веществ и их водных растворов; составлять уравнения качественных реакций и указывать признаки их протекания; вычислять содержание веществ по результатам анализа; описывать сущность метода и характеризовать область его применения;

владеть: навыками освоения техники физико-химического анализа и проведения экспериментальной работы в физико-химических лабораториях; способами интерпретации результатов исследования; навыками работы с химической посудой, реактивами, приборами и оборудованием для различных методов анализа; методиками расчета практических задач по условиям химических процессов, а также методами приготовления аналитических образцов для исследований; приемами работы с учебной и научной литературой, справочниками, изданиями периодической печати, интернет-ресурсами, где необходимо использовать современные программные продукты.

Теоретический материал поможет студентам освоить и закрепить основополагающие законы явлений, определяющих появление аналитического сигнала в том или ином процессе и способы его регистрации, а также методические принципы проведения физико-химического анализа. Данное пособие является начальной теоретической базой при подготовке к лабораторным работам. Контрольные вопросы, предлагаемые после глав или конкретных лабораторных работ, помогут проверить правильность усвоения материала и проведения того или иного эксперимента, а также для защиты лабораторных работ.

Пособие включает 11 лабораторных работ, выполнение которых будет способствовать формированию у студентов экспериментальных навыков работы с современным оборудованием и приборами, посудой и реактивами,

умений правильно проводить наблюдения за физико-химическими экспериментами и фиксацией аналитических сигналов, закреплению полученных теоретических знаний. Лабораторная работа – это, по сути, учебное научное исследование, выполнение которого в свою очередь позволит студентам одновременно овладевать и первичными научно-исследовательскими умениями и навыками, применяя их в дальнейшем при подготовке курсовых и других видов практических работ. Перечень тем лабораторных работ обусловлен требованиями подготовки бакалавров данного направления подготовки и программой курса, а также наличием приборного обеспечения, оборудования и реактивов, необходимых для их проведения. Ведущему преподавателю предоставляется определенная свобода выбора экспериментальных работ и заданий, наиболее соответствующих направлению подготовки бакалавров-физиков и материальному обеспечению кафедры.

Пособие снабжено рисунками и фотографиями ряда приборов, таблицами, схемами. Необходимые справочные материалы, а также правила поведения и техники безопасности в аналитической лаборатории приведены в приложении.

Замечания и пожелания по содержанию пособия направлять на кафедру «Химии и химической технологии» АмГУ.

ГЛАВА I. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Спектральные методы анализа основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие сопровождается явлениями, из которых наиболее важны испускание, поглощение и рассеяние излучения. Возникающие сигналы несут качественную и количественную информацию о веществе. Качественную информацию несет частота сигнала (интенсивное свойство), связанная с природой вещества, количественную – интенсивность сигнала (экстенсивное свойство), зависящая от его количества.

В зависимости от используемого диапазона электромагнитного излучения и соответствующего ему физического процесса, спектральные методы анализа классифицируют на следующие виды:

- ✓ Радиочастотная спектроскопия (ЯМР, ЭПР – изменение спинов ядер и электронов) – $\lambda = 10^1\text{-}10^{-1}$ м.
- ✓ Микроволновая спектроскопия (изменение вращательных состояний) – $\lambda = 10^{-1}\text{-}10^{-3}$ м.
- ✓ Оптическая спектроскопия (изменение состояний валентных электронов): ультрафиолетовая – $\lambda = 400\text{-}200$ нм, видимая – $\lambda = 750\text{-}400$ нм.
- ✓ Инфракрасная спектроскопия (ИК, КР – изменение колебательных состояний) – $\lambda = 10^{-3}\text{-}10^{-6}$ м.
- ✓ Рентгеновская спектроскопия (изменение состояний внутренних электронов) – $\lambda = 10^{-8}\text{-}10^{-10}$ м.
- ✓ Спектроскопия гамма-излучения (ядерные реакции) – $\lambda = 10^{-10}\text{-}10^{-13}$ м.

Совокупность всех частот (длин волн) электромагнитного излучения называют электромагнитным спектром.

Поток фотонов с одинаковой частотой называют монохроматическим излучением, с разными частотами – полихроматическим.

Непосредственное отношение к спектроскопическим методам анализа имеет строение атомов и молекул.

Энергетическое состояние каждого электрона в атоме описывается набором четырех квантовых чисел: главного, побочного, магнитного и спинового. При изменении хотя бы одного квантового числа электрон, а, следовательно, и атом, получает или отдает энергию. Такое явление может произойти при взаимодействии атома с электромагнитным полем, при непосредственном обмене энергией с другими атомами или молекулами, например при столкновениях или при химических реакциях. В отсутствие внешних воздействий атом находится в основном состоянии, т.е. обладает наименьшей энергией. При получении энергии извне атом переходит в возбужденное состояние. Атом не может получить или отдать любое количество энергии. Энергетический обмен осуществляется только конечными порциями, квантами электромагнитной энергии. Таким образом, атом может находиться только в определенных энергетических состояниях, отличающихся друг от друга на определенную величину (рис. 1.1).

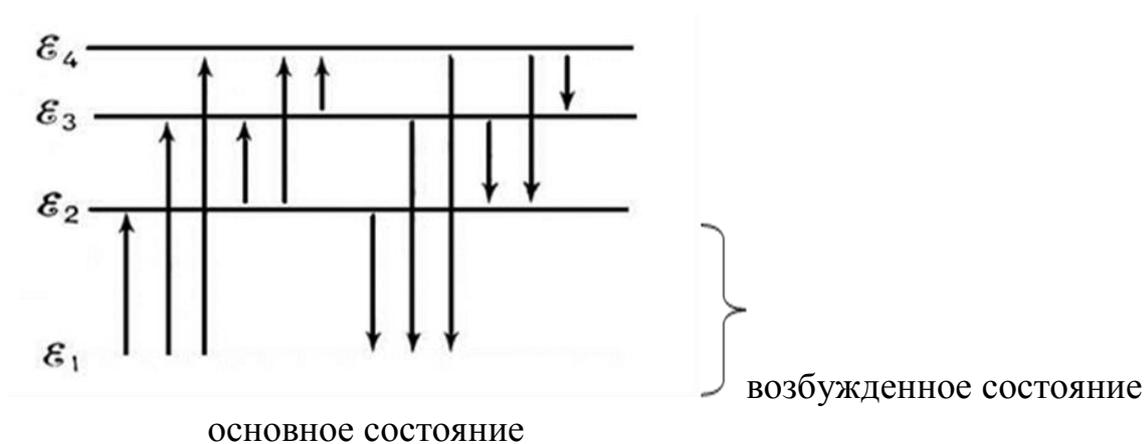


Рис.1.1. Энергетические переходы в атоме

(где, ϵ_1 – энергетический уровень основного состояния; $\epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4$ – энергетические уровни возбужденного состояния)

Один атом за один акт поглощает или испускает только один фотон с определенной энергией (частотой). Вещество состоит из множества одинаковых атомов, способных переходить на разные энергетические уровни, испуская или поглощая фотоны разных частот. Совокупность всех фотонов одной и

той же частоты составляет *спектральную линию*. Совокупность всех спектральных линий, принадлежащих данной частице, составляет ее *спектр*. Если спектр обусловлен энергетическим переходом из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией, то спектр называется спектром поглощения (абсорбционным), а при переходе из состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией – спектром испускания. Спектры, испускаемые термически возбужденными частицами, называются *эмиссионными*. Спектры испускания нетермически возбужденных частиц (квантами света, электронами) называются спектрами люминесценции. Последние разделяют на спектры флуоресценции и фосфоресценции. Быстрое спонтанное испускание фотонов возбужденной частицей (без изменения спина электронов) называется *флуоресценцией*, а замедленное (с изменением спина электронов) – *фосфоресценцией*.

Спектр поглощения получают, помещая исследуемое вещество в поле электромагнитного излучения (например, на пути светового потока), а для получения спектра испускания предварительно переводят атомы в возбужденное состояние, которое достигается за счет подведения какого-либо вида энергии (тепловой, химической, электрического разряда, электромагнитной и др.). После возбуждения атомы возвращаются (через $10^{-9} - 10^{-7}$ с) в основное состояние, испуская фотоны либо теплоту (в последнем случае переход будет безизлучательным).

Частота испускаемого или поглощаемого излучения определяется разностью энергии между электронными состояниями ΔE : $\nu = \Delta E / h$.

Наиболее вероятны переходы электрона с первого возбужденного уровня (E_2) на основной (E_1). Соответствующие им спектральные линии называют резонансными. Электрон может перейти и в более высокое энергетическое состояние (E_3, E_4 и т.д.).

Методы анализа, основанные на изменениях энергетического состояния атомов веществ, входят в группу **атомно-спектроскопических методов**, различающихся по способу получения и регистрации сигнала.

✓ Оптические методы основаны на использовании энергетических переходов внешних (валентных) электронов. Общим для них является необходимость предварительной атомизации (разложение на атомы) вещества. К ним относят атомно-эмиссионную, атомно-флуоресцентную и атомно-абсорбционную спектроскопию.

✓ Рентгеновские методы основаны на энергетических переходах внутренних электронов атомов. В зависимости от способа получения и регистрации сигнала различают рентгеноэмиссионную, рентгеноабсорбционную и рентгенофлуоресцентную спектроскопию. Разновидности этих методов – оже-спектроскопию, рентгеновский электронно-зондовый анализ, электронную спектроскопию – используют в основном для исследования строения веществ. Рентгеновские методы не требуют атомизации вещества и позволяют исследовать твёрдые пробы без предварительной подготовки.

✓ Ядерные методы основаны на возбуждении ядер атомов.

Молекулярно-спектроскопические методы анализа основаны на регистрации энергетических состояний молекулы, которые сложнее, чем у атома. Кроме движения электронов в атомах происходят и колебательные движения самих атомов, и вращение молекулы как целого. Поэтому в любом стационарном состоянии энергия молекулы складывается из электронной, колебательной и вращательной энергий: $E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}$

Наибольший вклад в полную энергию вносит энергия электронов, наименьший – энергия вращения молекулы: $E_{эл} > E_{кол} > E_{вр}$.

Переходы между энергетическими уровнями с изменением главного квантового числа являются электронными, между колебательными уровнями – колебательными (рис. 1.2), между вращательными – вращательными (соответственно спектры называются электронными, колебательными и вращательными).

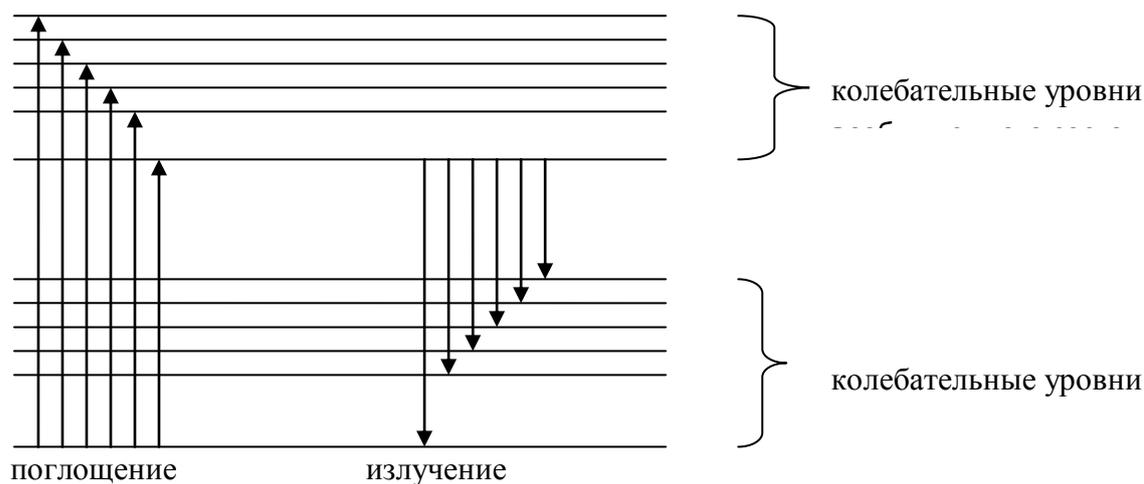


Рис. 1.2. Энергетические переходы в молекуле

Вращение молекул проявляется у веществ лишь в газообразном состоянии, в конденсированном состоянии (жидком и твердом) вращение затруднено.

По происхождению аналитического сигнала выделяют несколько молекулярно-спектроскопических методов: абсорбционную молекулярную, инфракрасную, люминесцентную, магнитную резонансную, фотоакустическую, рентгеновскую спектроскопию и некоторые другие.

Спектральные сигналы наблюдают и регистрируют (записывают, фотографируют, измеряют и т.д.) с помощью спектральных приборов.

Для аналитических целей наибольшее значение имеют спектроскопические методы, использующие оптический диапазон шкалы электромагнитных волн. Регистрация сигналов в ультрафиолетовой ($\lambda = 100 - 400$ нм) и видимой ($\lambda = 400-760$ нм) части спектра осуществляется фотометрическими методами, которые в зависимости от типа используемого прибора делятся на спектрофотометрический и фотоэлектроколориметрический.

1.1 Фотометрический анализ

Фотометрический анализ основан на переведении определяемого компонента в окрашенное соединение и измерении оптической плотности, или светопоглощения, полученного раствора. Его измеряют путем сравнения интенсивностей света внешнего источника, падающего на образец и прошедше-

го сквозь него. Уменьшение интенсивности света при прохождении через образец может быть вызвано светопоглощением не только определяемого вещества, но и других компонентов (например, растворителя), а также рассеянием, отражением и т.д. Чтобы исключить влияние светорассеяния, фотометрируемый раствор должен быть прозрачным. Прочие эффекты можно компенсировать, используя раствор сравнения. В простейшем случае им является чистый растворитель или раствор контрольного опыта (содержащий все компоненты, кроме определяемого).

Интенсивность окраски раствора находится в прямой зависимости от концентрации растворенного вещества и от толщины оптического слоя. Эта зависимость выражается основным законом светопоглощения – законом Бугера-Ламберта-Бера: *растворы одного и того же вещества при одинаковой концентрации этого вещества и толщине слоя раствора поглощают равное количество световой энергии.*

Интенсивность окраски раствора можно охарактеризовать как отношение интенсивности I_0 падающего света к интенсивности I света, прошедшего через раствор. Уменьшение интенсивности света, прошедшего через раствор, характеризуется коэффициентом пропускания (или просто пропусканием): $T = I/I_0$. Взятый с обратным знаком десятичный логарифм пропускания называется оптической плотностью (A):

$$-lgT = -lgI/I_0 = lg I_0/I = A$$

Зависимость величины оптической плотности от концентрации раствора и толщины оптического слоя определяется математическим выражением закона Бугера-Ламберта-Бера: $A = lgI_0/I = \epsilon cl$, где ϵ – молярный коэффициент поглощения, c – молярная концентрация вещества, l – толщина слоя раствора, см (рис. 1.3). Молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности раствора с концентрацией $C = 1$ моль/л и толщиной оптического слоя $l = 1$ см.

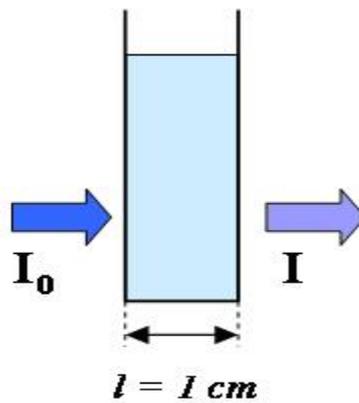


Рис. 1.3. Прохождение света через окрашенный раствор:

I_0 – интенсивность падающего света;

I_1 – интенсивность прошедшего через раствор света;

l – толщина светопоглощающего слоя.

Графически зависимость оптической плотности раствора от его концентрации выражается прямой, называемой градуировочным графиком (рис. 1.4):

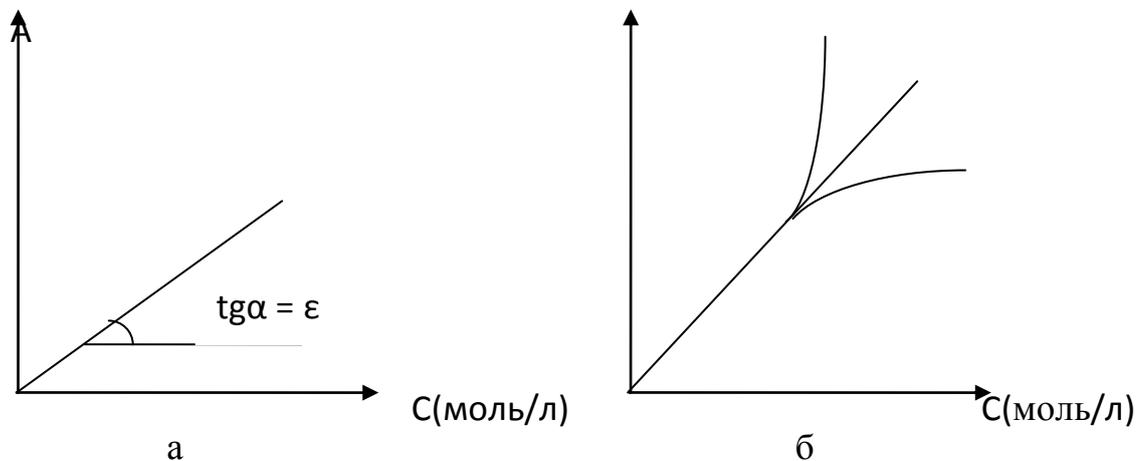


Рис. 1.4. а) градуировочный график; б) график отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера.

Очевидно, что молярный коэффициент поглощения ϵ , при фиксированном значении l является тангенсом угла наклона этой прямой и, следовательно, характеристикой чувствительности метода (рис. 1.4,а).

Закон Бугера-Ламберта-Бера справедлив только для разбавленных растворов. На результат определения влияют температура, концентрация вещества, присутствие посторонних электролитов, среда раствора.

Прибор для измерения светопоглощения должен выполнять две основные задачи: 1) разложение полихроматического света и выделение нужного интервала длин волн; 2) измерение поглощения света веществом.

Измерение оптической плотности абсорбционными приборами основано на сравнении сигнала от исследуемого раствора и раствора сравнения, светопоглощение которого принимается за нуль.

В зависимости от способа измерения различают одно- и двухлучевые приборы, от способа монохроматизации – фотоэлектроколориметры и спектрофотометры, от способа регистрации – визуальные, регистрирующие и нерегистрирующие.

Фотоколориметры имеют простую конструкцию и пригодны для измерений в видимой и ближней (до 300 нм) УФ – области, оптические детали этих приборов изготовлены из стекла или просветленного стекла (рис. 1.5). Фотоэлектроколориметры используют чаще для проведения серийных определений концентраций веществ.

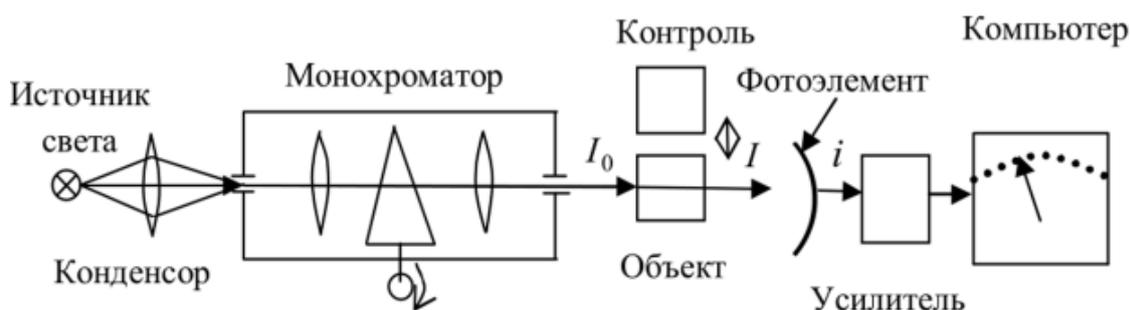


Рис. 1.5. Принципиальная схема фотоэлектроколориметра

Современные модели фотоэлектроколориметров, как правило, с функцией диалога с оператором, предназначены для измерения не только пропускания и оптической плотности, но и для измерения скорости изменения оптической плотности и концентрации вещества в растворах после предварительной градуировки фотометра. В качестве монохроматизатора в таких при-

борах применяются дифракционные решетки, например, в КФК-3-01 с (функцией диалога с оператором), представленного на рис. 1.6.



Рис. 1.6. Фотоэлектроколориметр лабораторный КФК-3-01.

Колориметрические методы применяют для определения малых количеств веществ, при решении проблем технологического контроля, в санитарно-гигиеническом анализе, в диагностике заболеваний, в анализе воздуха, воды, почвы, для определения содержания тяжелых металлов, фосфатов в продовольственных и непродовольственных товарах и во многих других областях.

Выбор кюветы для анализа. Предварительный выбор кювет проводится визуально, исходя из интенсивности окраски раствора. Если раствор интенсивно окрашен (темный), следует пользоваться кюветами с малой длиной оптического пути (1 – 5 мм). В случае слабоокрашенных растворов измерения проводят в кюветах с большой длиной оптического пути (20 – 50 мм).

Лабораторная работа № 1

Определение содержания железа с сульфосалициловой кислотой

В основу метода положен принцип взаимодействия ионов железа в щелочной среде с сульфосалициловой кислотой с образованием окрашенного в

желтый цвет комплексного соединения. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию железа.

Цель работы: Освоить методику проведения фотоэлектроколориметрического анализа и определить содержание железа с сульфосалициловой кислотой в питьевой воде, сравнить полученное значение с требованием нормативного документа.

Оборудование: фотоэлектроколориметр любой марки; кюветы с длиной оптического слоя 2 см; мерные колбы на 50 мл и на 500 мл; воронки стеклянные; пипетки; груши резиновые; шпатели; марлевые салфетки; стаканы химические на 100 и 200 мл; аналитические весы; стаканчики для взвешивания.

Реактивы: дистиллированная вода; 20 % раствор сульфосалициловой кислоты; 2н. раствор хлорида аммония; 10 % раствор аммиака; стандартные растворы железа: а) основной раствор – в мерной колбе вместимостью 500 мл в дистиллированной воде растворяют 0,4318 г железоаммонийных квасцов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ или 0,4505 г железокалиевых квасцов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. После растворения добавляют 3 мл хлороводородной кислоты пл. 1,19 г/см³ и доводят объем до метки дистиллированной водой. В 1 мл такого раствора содержится 0,1 мг железа; б) рабочий раствор готовят разбавлением основного дистиллированной водой в мерной колбе сначала в 20 раз. В 1 мл такого раствора содержится 0,005 мг железа. Применяют свежеприготовленным.

Ход работы

Подготовка пробы исследуемой воды. В мерную колбу на 50 мл отбирают 25 мл водопроводной воды, прибавляют 1 мл 2н. раствора хлорида аммония, 1 мл 20 % раствора сульфосалициловой кислоты, 1 мл 10 % раствора аммиака. После добавления каждого реактива содержимое перемешивают, затем доводят объем до метки дистиллированной водой, перемешивают и через 15 минут фотометрируют при фиолетовом светофильтре ($\lambda = 400 - 430$ нм, приложение В) в кюветах с толщиной оптического 2 см по отношению к

дистиллированной воде, обработанной как проба. Окраска устойчива в течение 1 месяца. Содержание железа (мкг) находят по калибровочному графику.

Настройку фотоэлектроколориметра и его подготовку к работе проводят в соответствии с инструкцией к прибору (приложение Б).

Калибровочный график. В ряд мерных колб вместимостью 50 мл вносят 0-1-3-5-10 мл рабочего стандартного раствора, что соответствует содержанию железа 0-5-15-25-50 мкг, доводят объем до 25-30 мл дистиллированной водой, добавляют реактивы и проводят анализ как исследуемой пробы воды. Полученные данные заносят в таблицу:

С (мкг)	0	5	15	25	50
А (оптическая плотность)					
τ (%), пропускание					

Калибровочный график строят в координатах оптическая плотность (А) – содержание железа (С, мкг). Концентрацию железа рассчитывают по формуле: $X = CV$, где С – содержание железа, найденное по калибровочному графику, мкг; V – объем пробы, взятой для анализа, мл.

Методические указания: После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради (журнале) и сделайте общий вывод по работе.

Лабораторная работа № 2

Определение нитритов с реактивом Грисса

В основе метода лежит способность нитрит-ионов давать интенсивно окрашенные диазосоединения с первичными ароматическими аминами. При определении используется реакция с сульфаниловой кислотой и альфа-нафтиламином (реактив Грисса) с образованием розовой окраски, интенсивность которой пропорциональна содержанию нитритов в воде.

Цель работы: методом фотоэлектроколориметрии определить содержание нитритов с реактивом Грисса в анализируемом растворе.

Оборудование: фотоэлектроколориметр любой марки; кюветы с длиной оптического слоя 2 см; мерные колбы на 50 мл и на 1 л; воронки стеклянные; пипетки; груши резиновые; шпатели; марлевые салфетки; стаканы химические на 100 и 200 мл; аналитические весы; стаканчики для взвешивания; плитка электрическая; водяная баня.

Реактивы: дистиллированная вода; реактив Грисса сухой препарат; стандартные растворы нитрита натрия: а) основной раствор – в мерной колбе вместимостью 1 л в дистиллированной воде растворяют 1,497 г высушенного при 105 °С нитрита натрия и доводят до метки. В 1 мл содержится 1 мг NO^{2-} . Раствор консервируют, прибавляя 1-2 мл хлороформа; б) рабочий раствор готовят разбавлением основного дистиллированной водой в мерной колбе сначала в 100 раз, а затем полученный раствор еще в 10 раз. В 1 мл содержится 1 мкг NO^{2-} . Применяют свежеприготовленным.

Ход работы

Подготовка исследуемой пробы. В мерную колбу помещают 50 мл исследуемой воды, прибавляют 0,1 г сухого реактива Грисса и перемешивают. Окраска появляется через 40 мин (или через 10 мин при нагревании на водяной бане при 50 – 60 °С) и сохраняется неизменной в течение 3 часов. Через 40 минут растворы фотометрируют в кюветах с толщиной оптического слоя 2 см и с зеленым светофильтром ($\lambda = 530$ нм, приложение В) по отношению к дистиллированной воде с добавлением реактива Грисса. Содержание нитритов (мкг) находят по калибровочному графику.

Настройку фотоэлектроколориметра и его подготовку к работе проводят в соответствии с инструкцией к прибору (приложение Б).

Калибровочный график. В ряд мерных колб вместимостью 50 мл вносят рабочий стандартный раствор в количестве 0-1-2-5-10-15 мл, что соответствует содержанию 0-1-2-5-10-15 мкг NO^{2-} . В колбы доливают дистиллированную воду до метки и прибавляют реактивы, как при анализе пробы исследуемой.

дуемого раствора, перемешивают и через 40 мин фотометрируют. Полученные данные заносят в таблицу как в лабораторной работе № 1.

Строят калибровочный график в координатах оптическая плотность (A) – содержание нитритов (C , мг). Концентрацию нитритов (мг/л) рассчитывают по формуле: $X = C/V$, где C – содержание нитритов, найденное по калибровочному графику, мкг; V – объем пробы, взятой для анализа, мл.

Методические указания: После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради (журнале) и сделайте общий вывод по работе.

Лабораторная работа № 3

Определение аммиака и ионов аммония с реактивом Несслера

В основе метода лежит способность аммиака и ионов аммония образовывать с щелочным раствором иодида ртути (I) окрашенные в желтый цвет соединения.

Цель работы: методом фотоэлектроколориметрии определить содержание аммиака и ионов аммония с реактивом Несслера в анализируемом растворе.

Оборудование: фотоэлектроколориметр любой марки; кюветы с длиной оптического слоя 2 см; мерные колбы на 50, 100 мл и на 1 л; воронки стеклянные; пипетки; груши резиновые; шпатели; марлевые салфетки; стаканы химические на 100 и 200 мл; аналитические весы; стаканчики для взвешивания.

Реактивы: дистиллированная безаммиачная вода (получают фильтрованием воды через активированный уголь); реактив Несслера; 50 % раствор тартрата калия-натрия (в безаммиачной воде при нагревании растворяют 50 г $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, доводят объем до 100 мл, фильтруют, добавляют 6 мл реактива Несслера, используют после осветления раствора); стандартные растворы хлорида аммония: а) основной раствор – в мерной колбе вместимостью 1 л в дистиллированной воде растворяют 2,965 г высушенного при 105 °С хлорида аммония, доводят водой до метки и прибавляют 2 мл хлорофор-

ма. В 1 мл содержится 1 мг NH_4^+ ; б) рабочий раствор готовят разбавлением 5 мл основного раствора в мерной колбе на 100 мл безаммиачной водой. В 1 мл содержится 0,05 мг NH_4^+ . Применяют свежеприготовленным.

Ход работы

Подготовка исследуемой пробы. В колбу помещают 50 мл исследуемой пробы, приливают 1 мл 50 % раствора тартрата калия-натрия и 1 мл реактива Несслера, перемешивают. Фотометрируют через 10 минут в кюветах с толщиной оптического слоя 2 см и с фиолетовым светофильтром ($\lambda = 425$ нм, приложение В) по отношению к безаммиачной воде, в которую добавлены соответствующие реактивы. Окраска устойчива 1 час. Содержание ионов аммония (мг) находят по калибровочному графику.

Калибровочный график. В ряд мерных колб вместимостью 50 мл вносят рабочий стандартный раствор в количестве 0-0,2-0,5-1-1,5-2-3 мл, что соответствует содержанию 0-0,01-0,025-0,05-0,075-0,10-0,15 мг NH_4^+ . В колбы доливают безаммиачную воду до метки и прибавляют реактивы, как при анализе пробы. Фотометрируют через 10 минут после добавления реактива Несслера. Полученные данные заносят в таблицу как в лабораторной работе № 1.

Строят калибровочный график в координатах оптическая плотность (А) – содержание ионов NH_4^+ (С, мг). Концентрацию ионов аммония (мг/л) рассчитывают по формуле: $X = (C \cdot 1000) / V$, где С – содержание ионов NH_4^+ , найденное по калибровочному графику, мг; V – объем пробы, взятой для анализа, мл.

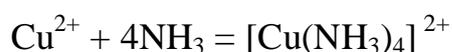
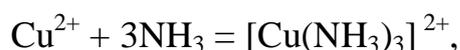
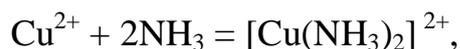
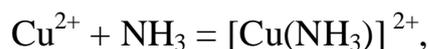
Настройку фотоэлектроколориметра и его подготовку к работе проводят в соответствии с инструкцией к прибору (приложение Б).

Методические указания: После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради (журнале) и сделайте общий вывод по работе.

Лабораторная работа № 4

Определение меди в виде аммиаката

В основе метода лежит образование комплексного соединения ионов меди с аммиаком, обладающего интенсивной сине-фиолетовой окраской. Процесс взаимодействия ионов меди с аммиаком носит ступенчатый характер:



Так как устойчивость образующихся комплексов различается мало, то в растворе будет находиться смесь нескольких аммиакатов меди, количественное соотношение которых зависит от концентрации аммиака, присутствующего в растворе. Для аналитических целей необходимо выбрать такую концентрацию аммиака, при которой в растворе будет преобладать один из комплексов. Окраска аммиаката меди обусловлена $d \rightarrow d^*$ переходами вследствие расщепления основного электронного состояния ионов меди в поле лигандов. Молярный коэффициент поглощения тетрааммиаката меди при $\lambda = 640$ нм равен $1 \cdot 10^2$. Низкое значение коэффициента поглощения позволяет определять достаточно высокие концентрации ионов меди. Определению аммиаката меди мешают ионы металлов, образующие окрашенные аммиакаты, например, кобальт и никель, или трудно растворимые гидроксиды железа, свинца, алюминия. Для устранения мешающего действия элементов применяют маскирующие комплексообразователи.

Оборудование: фотоэлектроколориметр любого типа, кюветы с длиной оптического слоя 2 см, мерные колбы на 50, 100 мл и на 1 л, воронки стеклянные, пипетки, груши резиновые, шпатели, марлевые салфетки, стаканы химические на 100 и 200 мл, аналитические весы, стаканчики для взвешивания.

Реактивы: сульфат меди (хч), 2 М раствор серной кислоты, 5 %-ный раствор аммиака, дистиллированная вода. Рабочий раствор соли меди (содержащий 1 мг меди в 1 мл) готовят растворением навески 3,931г хч кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в колбе на 1 л в 25 мл 2 М раствора H_2SO_4 , затем доводят объем раствора до 1л дистиллированной водой.

Ход работы

Подготовка анализируемой пробы. К анализируемому раствору, содержащему соль меди (II), приливают 10 мл 5 %-ного раствора аммиака и доводят объем раствора до 50 мл дистиллированной водой. Приготовленный раствор через 10 мин фотометрируют в кюветах с толщиной слоя 2 см при красном светофильтре ($\lambda = 640 - 670$ нм, приложение В) относительно дистиллированной воды либо раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме определяемого. Содержание меди определяют по калибровочному графику.

Настройку фотоэлектроколориметра и его подготовку к работе проводят в соответствии с инструкцией к прибору (приложение Б).

Калибровочный график. В шесть мерных колб на 50 мл переносят 2,5-5,0-7,5-10-12,5-15 мл рабочего раствора меди, что соответствует 2,5-5,0-7,5-10-12,5-15 мг меди. Затем добавляют в каждую колбу по 10 мл 5 %-ного раствора аммиака и доводят объем каждого раствора до 50 мл дистиллированной водой. Через 10 мин приступают к измерениям. Фотометрируют с выбранным светофильтром относительно дистиллированной воды или раствора сравнения. Полученные данные заносят в таблицу как в лабораторной работе № 1.

Строят калибровочный график в координатах оптическая плотность (А) – содержание меди (С, мг). Концентрацию меди (мг/л) рассчитывают по формуле: $X = C/V$, где С – содержание меди, найденное по калибровочному графику, мкг; V – объем пробы, взятой для анализа, мл.

Лабораторная работа № 5

Определение содержания пикриновой кислоты

В основе метода лежит восстановление пикратов глюкозой в щелочной среде с образованием натриевой соли пикраминовой кислоты, имеющей красно-коричневую окраску. Желтая окраска пикриновой кислоты ($\lambda = 360$ нм) обусловлена смещением π -электронной плотности в замкнутой системе сопряженных двойных связей под влиянием суммарного действия трех электроакцепторных ($-\text{NO}_2$) и электронодонорного ($-\text{OH}$) заместителей. Замена одного электроакцепторного заместителя на электронодонорный ($-\text{NH}_2$) (молекула пикраминовой кислоты) вызывает батохромный сдвиг полосы поглощения, т.е. углубление цвета раствора. Интенсивность окраски возрастает в щелочной среде за счет ионизации электронодонорного ($-\text{OH}$) заместителя, для пикрамината натрия $\varepsilon_{(\lambda=455\text{нм})} = 8,5 \cdot 10^3$.

Оборудование: фотоэлектроколориметр любой марки, кюветы с длиной оптического слоя 2 см, градуированные пробирки на 10 мл, воронки стеклянные, пипетки, груши резиновые, марлевые салфетки, стаканы химические на 100 и 200 мл, водяная баня.

Реактивы: готовый рабочий раствор пикриновой кислоты, с концентрацией кислоты 0,01 мг/мл; 1 %-ный раствор глюкозы; 10 %-ный раствор гидроксида натрия; дистиллированная вода.

Ход работы

Подготовка анализируемой пробы. Анализируемый раствор, содержащий пикриновую кислоту, помещают в градуированную пробирку и разбавляют дистиллированной водой до 10 мл. Затем прибавляют 3 капли раствора гидроксида натрия, 0,5 мл раствора глюкозы и нагревают на кипящей водяной бане 5 мин. После охлаждения, раствор переносят в кювету фотоэлектроколориметра и фотометрируют с зеленым светофильтром ($\lambda = 360 - 380$ нм, приложение В) относительно раствора сравнения либо относительно дистиллированной воды.

Настройку фотоэлектроколориметра и его подготовку к работе проводят в соответствии с инструкцией к прибору (приложение Б).

Раствор сравнения содержит предусмотренные методикой количественно все компоненты, за исключением определяемого вещества, приготовление его аналогично приготовлению стандартных растворов.

Градуировочный график. Готовят пять стандартных растворов, содержащих 0,02-0,04-0,06-0,08-0,1 мг пикриновой кислоты в 10 мл. Для этого в градуированные пробирки на 10 мл переносят раствор пикриновой кислоты мерной пипеткой по 2-4-6-8-10 мл соответственно и доливают дистиллированную воду до 10 мл. Прибавляют по 3 капли раствора гидроксида натрия и по 0,5 мл раствора глюкозы, затем нагревают на кипящей водяной бане 5 мин. После охлаждения растворы переносят в кюветы фотоэлектроколориметра и фотометрируют с выбранным светофильтром. Полученные данные заносят в таблицу как в лабораторной работе № 1.

Строят калибровочный график в координатах оптическая плотность (A) – содержание пикриновой кислоты (C , мкг). Концентрацию пикриновой кислоты (мг/л) рассчитывают по формуле: $X = C/V$, где C – содержание пикриновой кислоты, найденное по калибровочному графику, мкг; V – объем пробы, взятой для анализа, мл.

Методические указания: После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради (журнале) и сделайте общий вывод по работе.

Вопросы для контроля знаний

1. В чем сущность спектрофотометрических методов анализа?
2. В какой области спектра проводятся измерения в спектрофотометрии?
3. Сформулируйте основной закон светопоглощения.
4. Перечислите причины отклонений от основного закона светопоглощения в спектрофотометрии. Приведите конкретные примеры.
5. Что определяет коэффициент пропускания (T), оптическая плотность (A)?

6. Представьте закон Бугера–Ламберта–Бера в математической форме – в экспоненциальной и логарифмической; в чем преимущество второй формулы?
7. Каков физический смысл молярного коэффициента поглощения? От каких факторов он зависит?
8. Что означает свойство аддитивности оптической плотности?
9. Как зависят оптическая плотность и пропускание от концентрации вещества?
10. Чем определяется выбор оптического прибора и толщина кюветы для измерения оптической плотности и пропускания раствора?
11. Для чего используются светофильтры в фотометрии?
12. Что используют в качестве монохроматоров в фотометрии?
13. В чем сущность метода градуировочного (калибровочного) графика и каковы его особенности?

1.2 Радиоспектроскопия. Электронный парамагнитный резонанс

Сущность электронного парамагнитного резонанса

Необходимым условием наблюдения электронного парамагнитного резонанса является нескомпенсированность электронного спина в атомах вещества или неспаренность электронных спинов.

Если ядерный спин (I), магнитный момент (μ) и квадрупольный момент (Q) не зависят от окружения, т.е. от пространственного и электронного строения атома и молекулы, то для электронных систем ввиду относительно большого их размера (по сравнению с ядром) и малой энергии возбуждения свойства сильно зависят от ближайшего окружения.

Если на электрон, помещенный в постоянное магнитное поле, воздействовать осциллирующим радиочастотным магнитным полем, перпендикулярным постоянному, то при выполнении условия $h\nu = g\beta H_0$ (где g -фактор спектроскопического расщепления, характеризующий положение центра спектра в магнитном поле; h – постоянная Планка; ν - частота излучения,

пропускаемого через образец; β – магнетон Бора; H_0 – напряженность внешнего магнитного поля) происходит поглощение энергии радиочастотного поля. Величина расщепления энергетических уровней при увеличении напряженности магнитного поля зависит от g-фактора, который является индивидуальной характеристикой каждого вещества. Если спиновое движение электрона не осложнено взаимодействием с орбитальным, то g-фактор близок к чисто спиновому значению 2,0023. Это значение реализуется в органических радикалах или, например, в спин-меченых реагентах. В остальных случаях имеет место отклонение g-фактора от чисто спинового значения, и оно тем больше, чем больше спин-орбитальное взаимодействие, поэтому g-фактор – важная характеристика вещества, позволяющая проводить его идентификацию и обнаружение.

При воздействии на электрон внешнего радиочастотного поля происходит расщепление энергетических уровней спина электрона (рис. 1.7). Переход электронов между орбитальными уровнями и обуславливает появление оптического спектра поглощения. При $h\nu = \Delta E$ энергетические уровни неспаренных электронов находятся в резонансе с излучением, частота которого равна ν , и далее происходит поглощение энергии переменного магнитного поля.

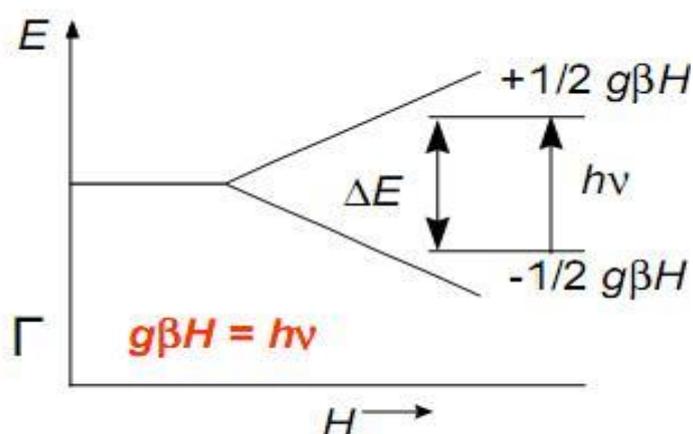


Рис. 1.7. Схема расщепления энергетических уровней электрона в постоянном магнитном поле

Сканирование образцов и регистрация спектров ЭПР осуществляется на спектрометре, принципиальная схема которого представлена на рис. 1.8. Наблюдение спектра ЭПР осуществляется при изменении напряженности постоянного магнитного поля и фиксировании частоты радиочастотного поля.

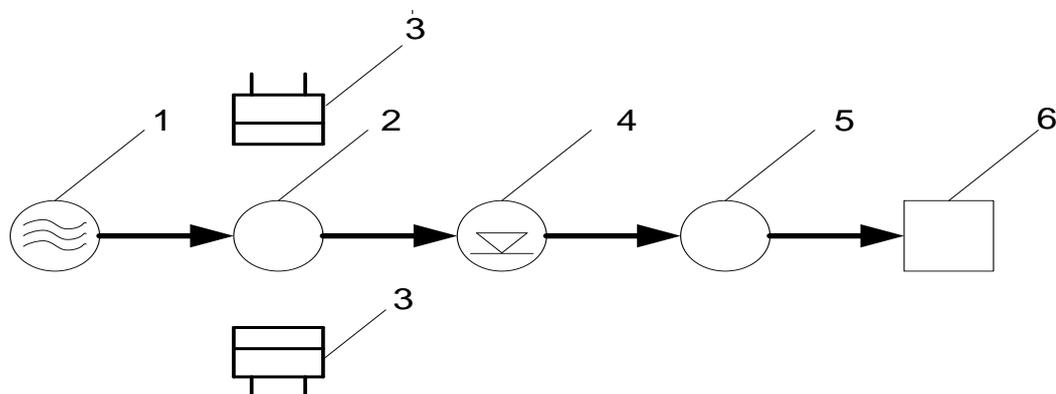


Рис. 1.8. Схема спектрометра ЭПР:

1 - генератор СВЧ; 2 - резонатор; 3 - магниты; 4 - детектор; 5 - усилитель; 6 – самописец (ПК).

Спектр ЭПР можно представить в виде зависимости интенсивности поглощения энергии E от напряженности магнитного поля. Сигналы ЭПР регистрируются в виде линий поглощения или их производных (рис. 1.9).

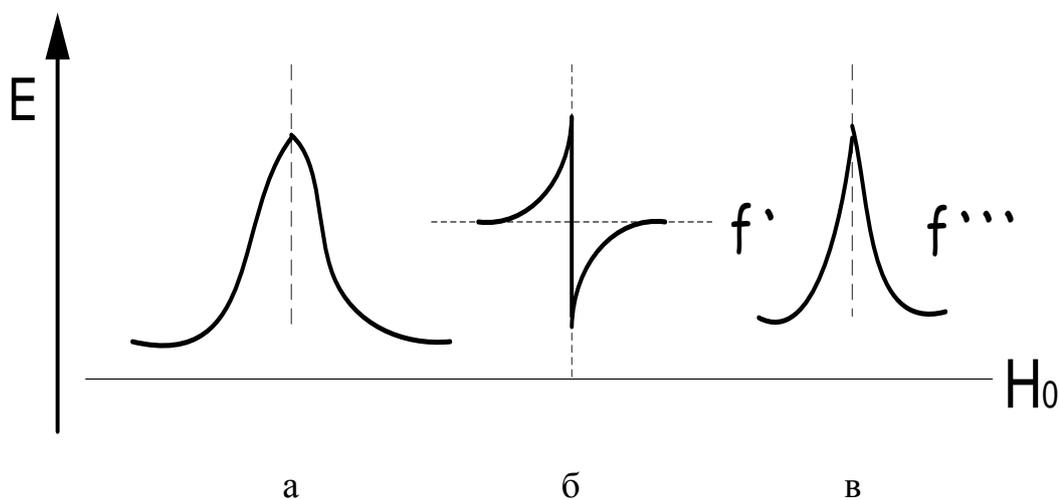


Рис. 1.9. Регистрируемые сигналы ЭПР:

а) синглетная линия поглощения; б) ее первая производная;
в) ее вторая производная.

Если неспаренный электрон находится в атоме, ядро которого имеет ядерный спин, отличный от нуля, то в результате взаимодействия неспаренного электрона с магнитным ядром атома происходит расщепление линий в спектре ЭПР, называемое сверхтонкой структурой (СТС). В результате появления сверхтонкой структуры спектр ЭПР представляет собой мультиплет линий. Примером может служить атом водорода, ядро которого имеет ядерный спин $I = 1/2$. Для протона, как и для электрона, имеет место эффект Зеемана расщепления линий в магнитном поле (рис. 1.10).

Переходы электронов между спиновыми уровнями показаны на рисунке стрелками, а в спектре появляются две линии.

В общем случае количество линий (компонент) СТС в мультиплете определяется значением ядерного спина атома, в котором находится неспаренный электрон, и рассчитывается по формуле $N = 2I + 1$ (например, у меди $I = 3/2$, тогда $N = 4$ эквидистантных линий равной интенсивности 1:1:1:1, рис. 1.12, б).

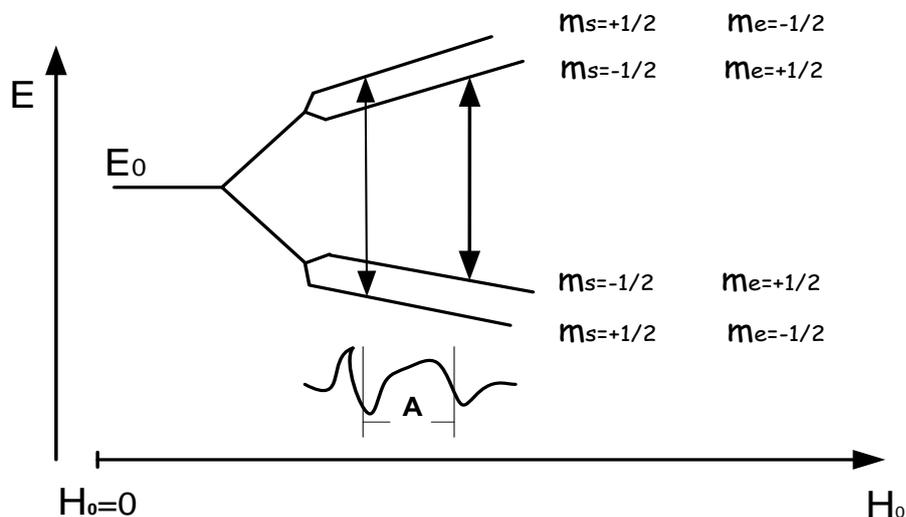


Рис. 1.10. Схема сверхтонкого расщепления энергетических уровней электронов в атоме водорода $I(^1\text{H}) = 1/2$

Наличие СТС в спектре делает его более информативным и помогает проводить идентификацию парамагнитных веществ.

Неспаренный электрон может взаимодействовать не только с магнитным ядром своего атома, но и с магнитными ядрами соседних атомов, находящихся в ближайшем окружении. В результате такого взаимодействия каждая линия сверхтонкой структуры дополнительно расщепляется на мультиплет линий, что приводит к появлению в спектре ЭПР дополнительной сверхтонкой структуры (ДСТС). Количество линий ДСТС определяется по формуле $N = 2nI + 1$ (где n - число эквивалентных ядер). Если электрон взаимодействует с магнитным ядром одного соседнего атома, то линии ДСТС имеют одинаковую интенсивность. В случае взаимодействия с несколькими эквивалентными ядрами возникают линии ДСТС с разными интенсивностями (рис. 1.11). Например, при взаимодействии неспаренного электрона с двумя магнитно-эквивалентными ядрами, имеющими ядерный спин $1/2$, количество компонент ДСТС $N = 2nI + 1 = 2 \cdot 2 \cdot 1/2 + 1 = 3$ с интенсивностью линий $1:2:1$.

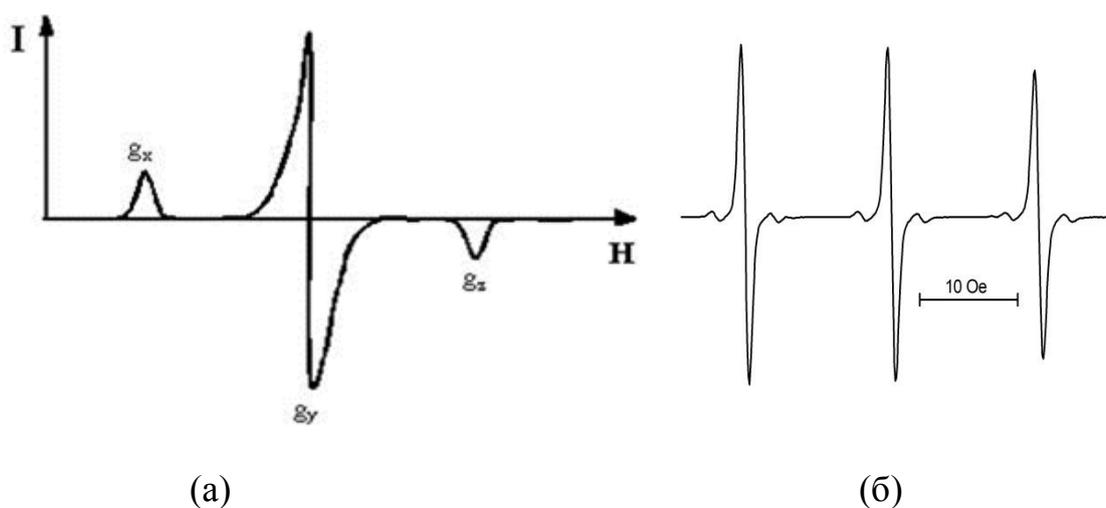


Рис. 1.11. Спектральные линии ЭПР разной (а) и одинаковой (б) интенсивности

Картина наблюдаемой ДСТС зачастую позволяет установить состав исследуемого комплекса.

Ограничение метода ЭПР – малое число объектов исследования, так как большинство ионов металлов и органических веществ диамагнитны. Оригинальным способом позволяющим избежать эти недостатки является

применение свободных радикалов, действующих как спин-меченые реагенты или использование приема магнитного разбавления. В последнем случае парамагнитный ион (например, ион меди (II)), являясь спин-зондом, адекватно отражает особенности структурного и электронного строения диамагнитной матрицы. Соотношение парамагнитных атомов и диамагнитной матрицы составляет примерно 1:1000. Спектр ЭПР в условиях магнитного разбавления характеризуется более узкими линиями, что существенно повышает чувствительность определения металлов. Для количественной характеристики спектров ЭПР используются константы СТС и ДСТС, которые характеризуют расстояние между соседними компонентами СТС или ДСТС в параллельной и перпендикулярной ориентации электрической оси комплекса. Существует два вида взаимодействия неспаренного электрона с магнитным ядром атома: диполь-дипольное и контактное. Поэтому сверхтонкое взаимодействие характеризуется двумя составляющими: анизотропной (диполь-дипольное взаимодействие) – для электронов, локализуемых на p-, d-, f-АО и изотропной (контактное взаимодействие) – для электронов, локализуемых на s-АО. Соответственно различают значения анизотропных констант сверхтонкого взаимодействия – A (A^{\parallel} , A^{\perp} ; A_x , A_y , A_z) и изотропных констант сверхтонкого взаимодействия – a_s .

Изотропные и анизотропные спектры.

Если электроны локализуются на s-АО, то свойства вещества носят изотропный характер, так как при сферической симметрии свойства по всем направлениям (x, y, z) одинаковы. В растворах, когда движение молекул свободно, значения всех параметров усредняются и являются изотропными. Этому случаю отвечает изотропный спектр ЭПР (рис. 1.12-1). Такие изотропные спектры ЭПР характеризуются изотропными константами сверхтонкого расщепления (a_s) и изотропными g-факторами (g_s).

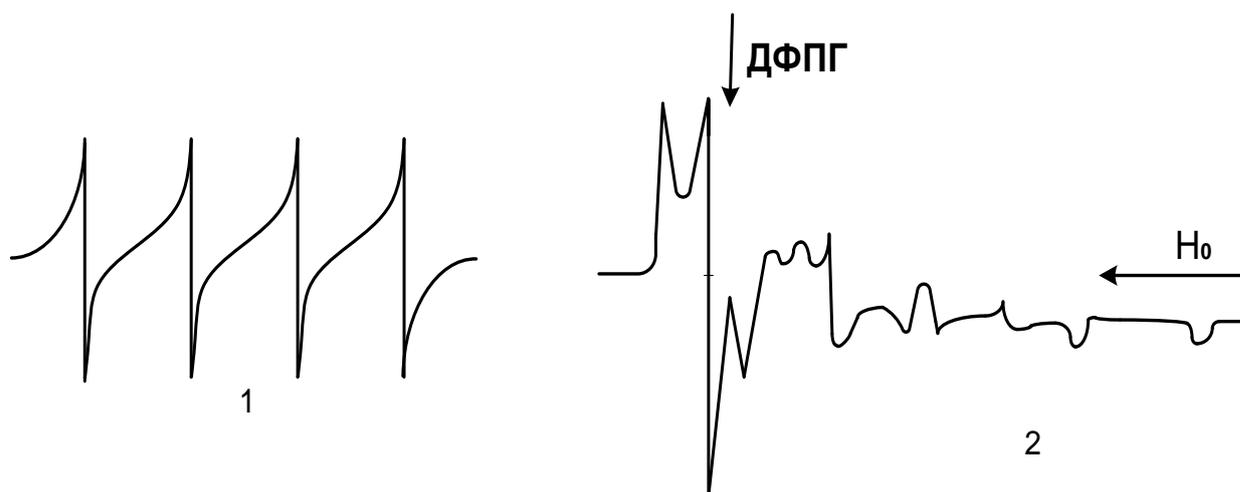


Рис. 1.12. Изотропный (1) и анизотропный (2) спектр ЭПР
комплекса меди

Если электроны находятся на угловых р-, d-, f-АО, то свойства вещества по всем направлениям (x , y , z) отличаются и носят анизотропный характер.

В спектре ЭПР для случая трехосной анизотропии будут присутствовать компоненты для всех трех ориентаций, каждая из которых характеризуется анизотропной константой (A_x , A_y , A_z) и анизотропным g -фактором (g_x , g_y , g_z).

Если свойства по осям x и y одинаковы, а различаются только по оси z , то спектр ЭПР отвечает случаю аксиальной симметрии. Координационный полиэдр комплексобразователя характеризуется главной осью симметрии четвертого порядка (она совпадает с осью z).

Если молекулы ориентированы главной осью симметрии параллельно линиям магнитного поля, то в спектре наблюдаются линии ЭПР от параллельной ориентации. Если молекулы ориентированы главной осью симметрии перпендикулярно линиям магнитного поля, то соответственно фиксируются линии ЭПР от перпендикулярной ориентации. В этом случае спектр ЭПР характеризуется константами СТС и g -факторами в параллельной и перпендикулярной ориентациях (A^{\parallel} , A^{\perp} , g^{\parallel} , g^{\perp}).

Лабораторная работа № 6
Расчет спектров ЭПР комплексов меди в условиях
магнитного разбавления

Цель работы: освоить методику расчета параметров реальных спектров ЭПР (g -факторов и констант СТС).

Рабочие спектры: спектры магнитноразбавленных медью диэтилдитиокарбаматных аддуктов меди, никеля, цинка, кадмия, ртути с донорными азотсодержащими основаниями – пиридином и морфолином, а также клатратов с бензолом, пиридином, хлороформом, четыреххлористым углеродом и др. веществами. В качестве стандарта при определении g -факторов используют N,N' -дифенилпикрилгидразил (ДФПГ).

Задание: Получить у преподавателя лист А4 со спектром соответствующего комплекса-аддукта, где указаны частота, при которой был записан спектр, формула комплекса, линия ДФПГ. Ознакомиться со спектром и приступить к изучению методики расчета параметров спектра ЭПР. Затем провести расчет и оформить соответствующим образом.

Методика расчета g -факторов и констант СТС
по экспериментальным спектрам ЭПР

1. Определение масштаба спектра (m).

С помощью хорошей линейки измеряют длину спектра в **мм**. Зная протяженность спектра в единицах напряженности магнитного поля (в эрстедах, Э или гауссах Гс), определяют масштаб. Протяженность магнитного поля задается при сканировании спектра и для комплексов меди обычно составляет 600 Э.

$m = 600 \text{ Э} / l$, где l – длина спектра в мм.

Например, если длина спектра в мм 229, тогда $m = 600/229 = 2,62 \text{ Э}$, т.е. 1 мм протяженности спектра соответствует **2,62 Э**.

2. Расчет константы СТС для параллельной ориентации (A'').

На спектре находят компоненты параллельной ориентации (для меди-63, 65 их четыре) и измеряют расстояние (l_1) между крайними компонентами. Это

расстояние делят на число промежутков между линиями (для меди три) n и полученное число умножают на масштаб спектра (2,62 Э):

$$A^{\parallel} = (l_1/n) \cdot m; \quad A^{\parallel} = (154,5/3) \cdot 2,62 = 135,2 \text{ Э}$$

3. Расчет константы СТС для перпендикулярной ориентации (A^{\perp}) проводят по такой же методике, что и для константы СТС параллельной ориентации.

4. Расчет *g-фактора*. По уравнению резонанса рассчитывают g -фактор, который является фактором спектроскопического расщепления, определяющим положение центра спектра в магнитном поле.

Из уравнения резонанса $h\nu = g\beta H_0$ выводят значение *g-фактора* для параллельной ориентации (g^{\parallel}):

$$g^{\parallel} = h\nu/\beta H_0; \text{ т.к. } h/\beta = 0,7144843, \text{ то } g^{\parallel} = 0,7144843 \nu/H_0.$$

Отсюда находят $H_0 = 0,7144843 \nu/g^{\parallel}$.

Для нахождения H_0 сначала находят значение H в точке ДФПГ, g -фактор которого равен 2,0036.

Отсюда $H_{ДФПГ} = 0,7144843 \cdot \nu / g_{ДФПГ}$, где ν – рабочая частота, зафиксированная на частотомере (например, 9511,4 МГц).

$$\text{Находят } H_{ДФПГ} = (0,7144843 \cdot 9511,4) / 2,0036 = 3391,76 \text{ Э}$$

Следующий этап – определение положения центра спектра. Для этого ширину спектра l (154,5 мм) делят пополам – это и есть центр спектра. Далее от середины линии ДФПГ находят расстояние до центра спектра $l_2 = 71$ мм и выражают его в эрстедах, определяя значение напряженности на этом участке: $H_c = l_2 \cdot m = 71 \cdot 2,62 = 186,023 \text{ Э}$.

Далее находят H_0 в центре спектра:

$$H_0 = H_{ДФПГ} \pm H_c; \quad H_0 = 3391,76 - 186,02 = 3205,74 \text{ Э}$$

В зависимости от того, где находится центр спектра по отношению к линии ДФПГ (в низких или высоких «полях»), производят соответственно вычитание или сложение.

Далее рассчитывают значение g^{\parallel} -фактора:

$$g^{\parallel} = (0,7144843 \cdot \nu) / H_0 ; g^{\parallel} = (0,7144843 \cdot 9511,4) / 3205,74 = 2,12$$

5. Расчет g^{\perp} – фактора для перпендикулярной ориентации проводят по аналогичной методике.

Методические указания: После выполнения расчетной части оформите результаты работы в рабочей тетради (журнале) и сделайте общий вывод по работе. Отчет по данной лабораторной работе должен содержать:

1. Краткую характеристику метода ЭПР-спектроскопии.
2. Расчет процентного содержания изотопов меди-63 и меди-65 по спектру с природным содержанием изотопов.
3. Интерпретацию экспериментальных спектров и расчет по ним констант СТС и g -факторов.

Вопросы для контроля знаний

1. В каком виде регистрируются спектры ЭПР?
2. Каково условие резонанса?
3. Дайте определение g -фактора.
4. Какую роль выполняет ДФПГ при записи спектров ЭПР?
5. Сформулируйте правило аддитивности. Для чего оно используется?
6. Что дает процедура накопления спектров?
7. Для чего используется регистрация спектров ЭПР в режиме третьей производной?
8. При каких условиях регистрируется изотропный спектр?
9. В чем причина возникновения анизотропии?
10. Сущность аксиальной и ромбической симметрии?
11. Какова причина возникновения СТС и ДСТС?
12. Как рассчитать число компонент СТС и ДСТС?
13. Какую информацию можно получить, исходя из спектров ЭПР?

1.3. Рефрактометрический анализ

Исследование преломления света при прохождении луча через границу раздела прозрачных однородных сред – называется *рефрактометрией*. Луч света, проходя из одной прозрачной среды в другую, падая наклонно к поверхности раздела фаз, меняет свое направление, т.е. преломляется. Свет обладает наибольшей скоростью в вакууме. При прохождении света через какую-либо среду, его скорость уменьшается вследствие взаимодействия с частицами вещества. Среда является оптически более плотной, если скорость распространения в ней меньше. При переходе луча из среды оптически менее плотной в среду оптически более плотную угол падения луча больше угла преломления.

Отношение синуса угла падения к синусу угла преломления называется *показателем преломления*: $n = \sin\alpha / \sin\beta$. Если свет переходит в данную среду из вакуума, то показатель преломления называется абсолютным (N). Абсолютным показателем преломления для данного вещества называется отношение скоростей света в вакууме и в данной среде. Для воздуха абсолютный показатель преломления равен: $N_B = C_{O(вак.)} / C_{B(возд.)} = 1,00027$. Практически показатель преломления вещества относительно воздуха можно считать равным его абсолютному показателю. Относительный показатель преломления для двух сред $n_{отн.} = n_2 / n_1$, где n_1 – показатель преломления первой среды по отношению к воздуху; n_2 – показатель преломления второй среды по отношению к воздуху. Это соотношение позволяет вычислить относительные показатели преломления для различных комбинаций сред.

Показатель преломления n является характерной величиной для каждого индивидуального вещества и зависит от длины волны падающего света, температуры, давления и концентрации раствора.

Зависимость показателя преломления от длины волны падающего света называется дифракционной дисперсией. Мерой дисперсии считают разность показателей преломления при двух длинах волн. Цветные лучи, входящие в состав белого света, неодинаково преломляются призмой. Наименьшим от-

клонением от первоначального направления обладают красные лучи, а наибольшим – фиолетовые. Следовательно, с увеличением длины волны показатель преломления уменьшается. Табличные значения показателя преломления приведены для желтой линии в спектре натрия $\lambda = 589$ нм (линия D).

Показатель преломления также связан с плотностью вещества, причем изменяются они симбатно, т.е. с ростом плотности происходит увеличение показателя преломления. Эта зависимость находит применение при испытаниях и контроле чистоты нефти и продуктов из нее – масел, бензина и др., испытаниях глицерина, жиров, воска и многих органических растворителей, ряда твердых прозрачных веществ, например органического стекла и других веществ.

Определение показателя преломления жидких и твердых тел проводится с помощью специальных приборов – рефрактометров. На рис. 1.13 представлен лабораторный рефрактометр-сахариметр марки ИРФ 454 Б2М.

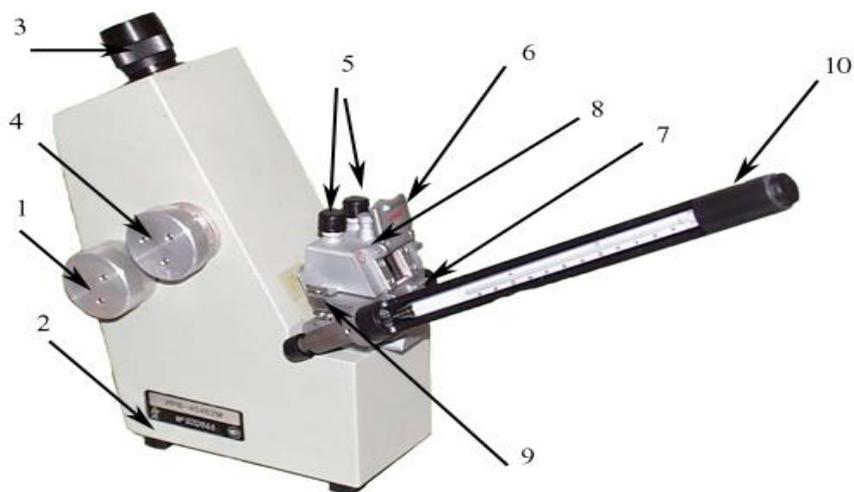


Рис. 1.13. Внешний вид рефрактометра ИРФ 454 Б2М

1 – маховик для измерения показателя преломления; 2 – заглушка, закрывающая регулировочный винт; 3 – окуляр; 4 – маховик с нониусом для измерения средней дисперсии; 5 – штуцеры для подключения преломляющей призмы к водяному термостату; 6 – зеркало для освещения преломляющей призмы; 7 – преломляющая призма; 8 – осветительная призма; 9 – защелка для закрепления осветительной и преломляющей призм; 10 – термометр; 11 – зеркало для освещения шкалы.

В устройстве рефрактометра предусмотрена мерная шкала, находящаяся в поле зрения окуляра, по которой определяют показатель преломления n .

Определение концентрации вещества с помощью рефрактометра основано на построении градуировочного графика по серии стандартных растворов. Если же шкала рефрактометра градуирована не только в значениях показателя преломления, но и в массовых процентах растворенного вещества (рефрактометры-сахариметры), то определение концентрации сахара осуществляется по шкале прибора без построения калибровочного графика.

На рис. 1.14, представлены модели современных лабораторных рефрактометров-сахариметров высокой точности измерений (погрешности порядка $n_D \pm 0,0001$) со множеством дополнительных функций: с встроенными внешними или внутренними термостатами (модели ИРФ-454 Б2М, DR45, RE40D, AR 200), имеющими модули для подачи и промывки образцов (модели DR45 и RE40D, AR 2008), с подсветками для проведения анализа в условиях пониженного освещения, а также с имеющимися интерфейсами для подключения к компьютеру и возможностью распечатать и обработать полученные данные (модели RE40D, DR4).



Рис. 1.14. Разные модели рефрактометров

Лабораторная работа № 7

Рефрактометрическое определение показателя преломления

Цель работы: освоить методику определения показателя преломления и концентрации на рефрактометре-сахариметре; установить зависимость показателя преломления от концентрации раствора, от плотности; определить дисперсию исследуемой жидкости.

Оборудование: рефрактометр-сахариметр любой марки, пипетки на 1-5 мл, резиновые груши, стеклянные палочки, стаканы на 50 мл, марлевые салфетки.

Реактивы: четыре комплекта (по четыре рабочих раствора в каждом) растворов сахарозы или другого сахара с определенными концентрациями; комплекты растворителей: а) пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан; б) хлорметан, дихлорметан, хлороформ, четыреххлористый углерод; в) этиловый спирт, этиленгликоль, глицерин; склянки со спиртом или эфиром, дистиллированная вода.

Подготовка рефрактометра к работе.

Настройка рефрактометра-сахариметра осуществляется в соответствии с инструкцией к прибору. Для проверки показаний рефрактометра наносят каплю дистиллированной воды на нижнюю призму рефрактометра. Для этого отклоняют осветительное окошко и отклоняют до упора корпус с верхней призмой. Очищают поверхность призм с помощью мягкой ветоши, смоченной спиртом или эфиром. Стеклянной палочкой с закругленным концом переносят несколько капель дистиллированной воды на поверхность измерительной призмы так, чтобы после закрытия верхней осветительной призмой вся поверхность была покрыта жидкостью. Затем открывают плоское зеркало и ждут, чтобы выровнялась температура жидкости и призм. Осветительное окошко верхней призмы направляют в сторону наиболее интенсивного источника света. Во время измерений в проходящем свете зеркало должно закрывать отверстие рефрактометрической призмы.

Путем поворота регулировочных маховиков получают резкое отчетливое и практически бесцветное разграничение светлого и темного фона в поле зрения окуляра (рис. 1.15) и устанавливают шкалу рефрактометра с помощью регулировочного винта.

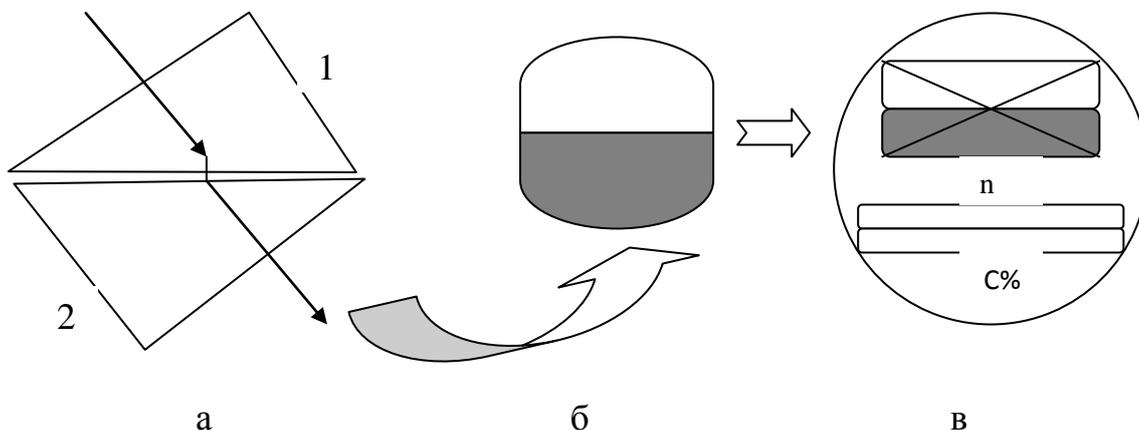


Рис. 1.15. Принципиальная схема рефрактометра, где:

а) осветительная (1) и рефрактометрическая (2) призмы; б, в) – поле зрения окуляра с границей света-тени и шкалой показателя преломления и концентрации сахара.

Поворачивая маховик, наводят граничную линию точно на середину креста в верхнем окошке окуляра. Вертикальная линия в нижнем окошке окуляра покажет тогда результат измерения на шкале коэффициента преломления или процентного содержания сахара в исследуемом веществе. Если рефрактометр исправен, он дает при 20 °С значение $n = 1,333$ для воды, что отвечает 0 % содержания сахарозы в растворе. В случае несоответствия показателя преломления установить шкалу рефрактометра с помощью регулировочного винта.

Влияние температуры в рефрактометрии исключают, термостатируя призмные блоки, имеющие водные рубашки. При температурах, отличающихся от 20 °С на 5-7 °С можно не термостатировать призмы рефрактометра, а при расчетах вводить поправку по формуле:

$$n_{20} = n_t - (20 - t) \cdot 0,0002, \quad (1)$$

где n_t – показатель преломления при температуре измерения;

n_{20} – показатель преломления при 20 °С;

t – температура, при которой измеряют показатель преломления.

В этом случае исследуемый раствор, растворитель и рефрактометр должны находиться 30-40 минут в условиях одинаковой температуры.

Сильно адсорбирующие жидкости (с темной окраской) нужно исследовать в отраженном свете. С этой целью следует надвинуть экран на осветительное окошко, отклонить зеркало и осветить им отверстие в нижней части рефрактометрической призмы.

Ход работы

Опыт 1. Определение показателя преломления и концентрации растворенного вещества в растворах сахарозы (глюкозы или другого сахара).

Берут четыре склянки с растворами сахарозы разной концентрации и на рефрактометре определяют показатель преломления и концентрацию растворенного вещества по описанной выше методике проведения анализа. После каждого анализа протирают рабочие призмы сначала дистиллированной водой, а потом эфиром или спиртом. Правильность определения концентраций растворов проверяют у преподавателя. Заносят данные в рабочую тетрадь в виде таблицы по форме:

№ образца	Показатель преломления (n_D)	Массовая доля сахара (ω , %)
1...		

Готовят раствор сахарозы определенной концентрации по заданию преподавателя. Определяют показатель преломления и сверяют концентрацию раствора на рефрактометре. Если анализ проводится при температуре, отличающейся от 20 °С на 5-7 °С, необходимо сделать перерасчет значения показателя преломления по формуле (1) стр. 40.

Делают вывод о соответствии результатов измерения с величиной концентрации приготовленного раствора и определяют погрешность.

На основании полученных данных строят график зависимости в координатах: концентрация раствора (С, %) – показатель преломления (n). Сравнивают процентную концентрацию сахара, измеренную экспериментально с рассчитанной по формуле.

$$C_{(\%)} = (n - n_{H_2O}) / 0,00142$$

Делают вывод о зависимости коэффициента преломления от концентрации раствора.

Опыт 2. Определение коэффициента преломления органических растворителей и его зависимости от плотности веществ.

По приведенной методике определяют показатели преломления каждого растворителя. Измеряют плотности анализируемых растворителей ареометром. Заносят данные в рабочую тетрадь с указанием структурных формул исследованных веществ. Полученные результаты сверяют с данными, приведенными в справочной таблице 1 приложения Г.

Полученные данные исследованных веществ заносят в рабочую тетрадь в виде таблицы по форме:

№ образца	Измеренные данные		Данные по справочнику		Молекулярные и структурные формулы растворителей
	n_D	ρ (г/см ³)	n_D	ρ (г/см ³)	

По полученным данным строят график зависимости показателя преломления от плотности. Анализируют зависимость плотности вещества от его строения и наличия функциональных групп. Делают вывод о степени чистоты исследуемых растворителей.

Опыт 3. Определение дисперсии вещества (воды или других веществ).

Наносят несколько капель дистиллированной воды на рефрактометрическую призму.

С помощью маховика доводят до ахроматизации (исчезновения окраски) граничной линии темного и светлого поля, после чего производят отсчет по шкале маховика. Шкала охватывает значения "Z" от 0 до 60, описанные через каждые десять делений. Значение "Z" принимается как среднее арифметическое минимум пяти отсчетов. Для значения "Z" отсчитывают из таблицы (приложение Д) значение " δ " с соответствующим знаком. Затем определяют коэффициент преломления n_D и для вычислений используют среднее арифметическое минимум пяти отсчетов. Из таблицы (приложение Е) отсчитывают значения А и В, соответствующие определенному коэффициенту n_D . Для облегчения интерполяции в таблице приведены колонки разностей. Среднюю дисперсию ($N_F - N_C$) рассчитывают при подстановке значений А и В в формулу: $(N_F - N_C) = A + B \delta$.

Коэффициент дисперсии (число Аббе) V вычисляют по формуле:

$$V = \frac{N_D - 1}{N_F - N_C}$$

Рассчитывают дисперсию воды по предложенной методике, согласно приведенному ниже примеру.

Пример:

Сернистый углерод при 20 °С.

Определенный коэффициент преломления: $N_{20D} = 1,6278$

Отсчет на барабане компенсатора:

Z= 20,4; 20,6; 20,5; 20,3; 20,5

20,46 среднее значение

B 0,01922

δ 0,479

B · δ = 0,00921

$$\frac{A = 0,02430}{A + B \cdot \delta = 0,03351 = N_F - N_C}$$

$$V = \frac{N_D - 1}{N_F - N_C} = 0,6278 / 0,03351 = 18,7 \text{ (искомое значение дисперсии)}$$

По окончании эксперимента сделайте вывод.

Вопросы для контроля знаний

1. Дайте определение показателя (коэффициента) преломления.
2. Чем отличаются абсолютный и относительный показатели преломления? Какие факторы влияют на значение показателя преломления?
3. Какова зависимость показателя преломления от концентрации и плотности вещества?
4. Что такое дисперсия света? В какой области длин волн дисперсия максимальна?
5. Для какой характеристики вещества служит показатель преломления?
6. Сформулируйте закон преломления Снеллиуса.
7. В чем сущность правила аддитивности молярных рефракций?
8. Перечислите основные рабочие узлы рефрактометра.
9. Какие функции выполняют осветительная и измерительная призмы?

ГЛАВА II. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Измерение электрических параметров для определения состава веществ является одним из важнейших приемов аналитической химии. В основе электрохимических методов анализа лежат процессы, протекающие на электродах или в межэлектродном пространстве. При выполнении анализа используют либо функциональную зависимость тока, потенциала, электрической проводимости (сопротивления) от концентрации анализируемого раствора, либо измеряют эти параметры с целью установления конечной точки титрования определяемого вещества подходящим титрантом.

Несмотря на то, что число параметров, характеризующих электрические свойства растворов, ограничено, известно много различных электрохимических методов:

- ✓ потенциометрия (частный случай рН-метрии);
- ✓ вольтамперометрия (вольтаметрия, амперометрия, полярография);
- ✓ кулонометрия;
- ✓ кондуктометрия;
- ✓ электрогравиметрия.

В электрохимических методах используют уникальную способность окислительно-восстановительных реакций протекать не только при непосредственном контакте, но и при их пространственном разделении.

Электрохимические методы анализа основаны на использовании электрохимических процессов, происходящих в электролитической ячейке (гальваническом элементе, цепи). Простейшая электрохимическая ячейка представлена на рис. 2.1.

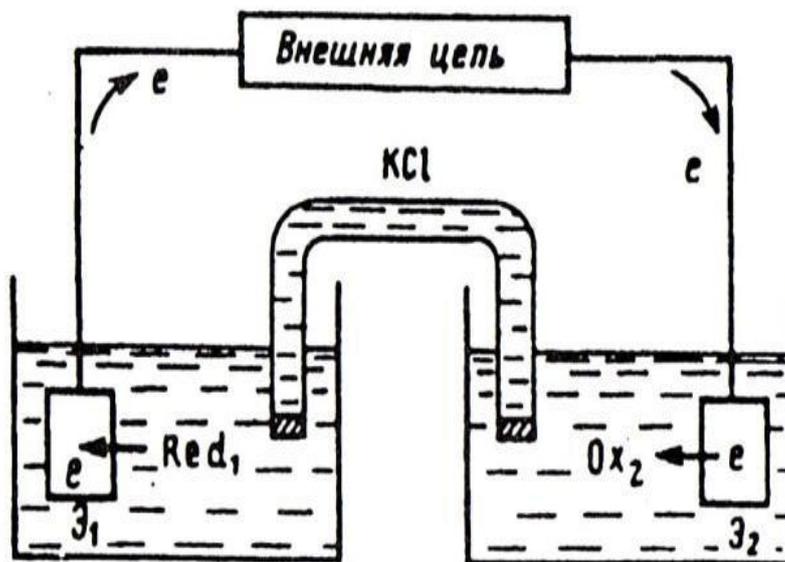
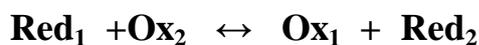


Рис. 2.1. Электрохимическая ячейка: Э₁, Э₂ – электроды; Red₁ – восстановитель; Ox₂ – окислитель.

Электролитическая ячейка – электрохимическая система, состоящая из электродов (оптимально – это два), один из которых индикаторный или рабочий, а второй – электрод сравнения, и электролитов, контактирующих между собой. В такой системе реализуется способность окислительно-восстановительных реакций протекать при пространственном разделении окислителя и восстановителя. При замыкании цепи в электрохимической ячейке протекает следующая реакция:

Электрод, потенциал которого реагирует на изменение состава анализируемого раствора, является *индикаторным или измерительным*. Такой электрод не должен реагировать с компонентами раствора. Индикаторные электроды делят на необратимые и обратимые. Как правило, в аналитической химии используют обратимые электроды, для которых выполняется уравнение Нернста. Потенциал таких электродов зависит от активности (концентрации) участников электродной реакции. Материал для таких электродов должен быть химически инертным (например, благородные металлы, углеродные материалы – графит, стеклоуглерод). Примером индикаторного электрода служит стеклянный (рис. 2.2), водородный, хингидронный электроды. К индикаторным электродам относят и ионоселективные электроды, потенциалы которых зависят от концентрации конкретно определяемого иона в растворе (например, фторидселективный, бромидселективный электроды (рис. 2.2) и др.).

Второй электрод должен обладать постоянным и не зависящим от состава раствора потенциалом – это *электрод сравнения*, так называемая своеобразная точка отсчета измеряемого электрического параметра индикаторным электродом. Электрод сравнения характеризуется низким электрическим сопротивлением, отсутствием влияния на состав раствора, способностью не вызывать появления диффузионного потенциала и т.д. Примером электродов сравнения могут служить хлорсеребряный электрод (серебряная проволока, покрытая хлоридом серебра и помещенная в раствор хлорида калия, рис. 2.2)

и каломельный электрод (состоит из металлической ртути, каломели и раствора хлорида калия, рис. 2.2).

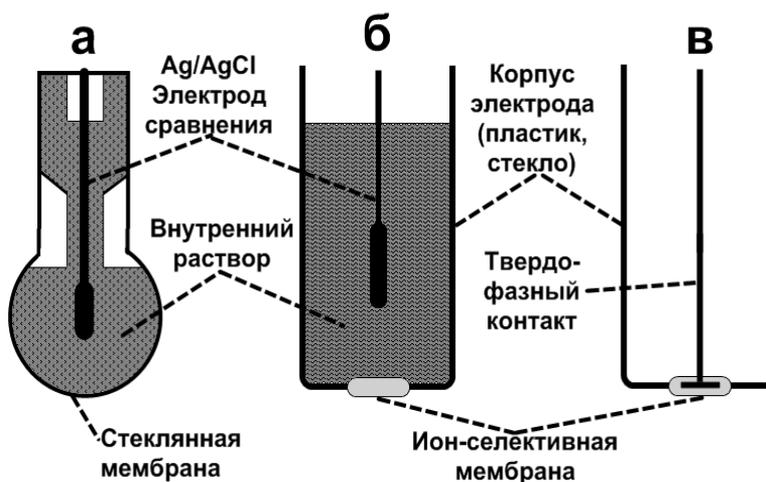


Рис. 2.2. Индикаторные электроды: стеклянный (хлоридсеребряный)-рН чувствительный (а), ионоселективные с жидкой (б) и твердотельной (в) мембраной.

Индикаторные и электроды сравнения имеют различные размеры и формы, изготовленные соответственно методам, в которых их применяют.

На электродах происходят различные физические и химические процессы, о глубине протекания которых можно судить путем измерения напряжения, силы тока, электрического сопротивления, электрического заряда или подвижности заряженных частиц в электрическом поле, являющихся аналитическими сигналами.

Электрохимические методы анализа основаны на использовании зависимости электрических параметров от концентрации и структуры вещества, участвующего в электродной реакции или в электрохимическом переносе зарядов между электродами. Их можно классифицировать следующим образом:

I. Методы без протекания электродной реакции, в которых строение двойного электрического слоя в расчет не принимаются – **метод кондуктометрии**;

II. Методы, основанные на электродных реакциях в отсутствии тока – *метод потенциометрии (частный случай – рН-метрия)*;

III. Методы, основанные на электродных реакциях под действием тока – *методы вольтамперометрии, кулонометрии, электрогравиметрии*.

С методической точки зрения электрохимические методы анализа можно разделить на прямые и косвенные. В прямых методах, как правило, используют зависимость любого электрического параметра (силы тока, потенциала и т.д.) от концентрации определяемого компонента. Тогда как, косвенные методы представляют собой методы титрования, в которых конечную точку титрования определяют электрохимическим способом.

2.1 Потенциометрия

Потенциометрические методы основаны на измерении электродвижущих сил гальванических элементов (ЭДС):

$$\text{ЭДС} = E_1 - E_2,$$

где E_1 и E_2 – потенциалы окислителя и восстановителя.

В основе потенциометрических измерений лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона. Потенциал электрода (E) связан с активной концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E = E^0 + (RT/nF) \cdot \ln a_{Ox}/a_{Red},$$

где E^0 – стандартный потенциал электродной реакции (при температуре $T = 298 \text{ K}$); a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм ионов; n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе; R – универсальная газовая постоянная; F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль).

В потенциометрическом методе измеряют разность потенциалов (напряжение) между индикаторным электродом и электродом сравнения, имеющим постоянный потенциал. Как правило, в потенциометрии применя-

ют мембранные (ионоселективные) и металлические индикаторные электроды. Как было показано ранее, индикаторный электрод должен быстро и необратимо реагировать на изменение концентрации определяемого иона.

Потенциометрические методы анализа подразделяются на прямую потенциометрию (ионометрию) и потенциометрическое титрование. Ионометрия основана на прямом применении уравнения Нернста для нахождения активностей или концентраций участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу соответствующего электрода.

Принципиальная схема потенциометрической ячейки представлена на рис. 2.3.

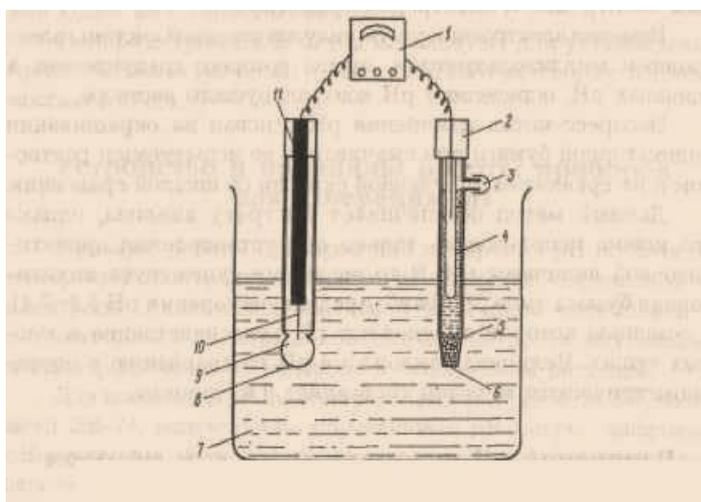


Рис. 2.3. Схема-рисунок потенциометрической ячейки:

1 – измерительный прибор (потенциометр); 2 – электрод сравнения;
3 – отверстие для заполнения электрода хлоридом калия; 4 – каломель (Hg/HgCl₂ в насыщенном растворе хлорида калия); 5 – кристаллы хлорида калия; 6 – пористая мембрана; 7 – раствор; 8 – стекло, проницаемое для ионов водорода; 9 – 0,1 М раствор соляной кислоты; 10 – серебряная проволока, покрытая хлоридом серебра; 11 – стеклянный электрод (индикаторный).

Используя зависимость потенциала индикаторного электрода от состава раствора, определяют конечную точку титрования. Для этого измеряют потенциал или значение рН после добавления каждой порции титранта. Заметив объем, при котором наблюдается резкое изменение потенциала (рН) –

скачок титрования, проводят точное титрование. По полученным результатам можно построить кривую титрования в разных формах: в интегральной, в виде первой и второй производных. Таким образом, конечную точку титрования можно найти графически, считая, что кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности.

В потенциометрическом титровании применяют самые разнообразные реакции: кислотно-основные, комплексообразования, окислительно-восстановительные и осаждения, дающие достаточно точный результат. Довольно часто в кислотно-основном титровании в качестве индикаторного электрода используют рН-чувствительный стеклянный. Потенциометрическое титрование обладает рядом преимуществ по сравнению с прямой потенциометрией: в этом методе не существует искажения результатов за счет диффузионного потенциала, не надо знать коэффициент активности определяемого иона, исключаются субъективные ошибки, можно анализировать мутные и окрашенные растворы и мн. др.

Частным случаем потенциометрии является рН-метрия.

Лабораторная работа № 8

Определение водородного показателя и степени гидролиза солей потенциометрическим методом.

Цель работы – приобрести навыки работы на потенциометре (рН-метре), освоить методику определения водородного показателя потенциометрическим методом и рассчитать степень гидролиза растворов солей.

Оборудование: рН-метр любой марки; электроды – стеклянный (индикаторный) и каломельный (сравнения); стаканы на 100 мл; фильтровальная бумага; термометр.

Реактивы: 1,0М, 0,1М, 0,01М, 0,001М, 0,0001М растворы солей $Al_2(SO_4)_3$, CH_3COONa (или других); буферные растворы с известными значениями рН; дистиллированная вода.

Принцип метода: В водных растворах солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием, слабым основанием и сильной кислотой, а также слабой кислотой и слабым основанием протекает реакция обменного разложения соли водой, называемая реакцией гидролиза. Реакция гидролиза приводит к образованию слабого электролита, смещению равновесия диссоциации воды, в результате чего происходит изменение среды раствора. Соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием гидролизуются по аниону, в их растворах накапливаются гидроксид-ионы и среда раствора становится щелочной ($pH > 7$). Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой гидролизуются по катиону, в их растворах накапливаются катионы водорода и среда раствора становится кислой ($pH < 7$). Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием гидролизуются по катиону и по аниону и среда раствора близка к нейтральной ($pH \approx 7$). Концентрация ионов водорода или гидроксид-ионов в растворе зависит от степени гидролиза соли, поэтому, измеряя величину pH , можно рассчитать степень гидролиза.

Степень гидролиза солей (h) вычисляют по формулам:

$$h = \frac{\Delta[H^+]}{[MeA]} \cdot 100, \% \quad (1) \quad \text{Для соли, гидролизующейся по катиону, } pH < 7.$$

$$h = \frac{\Delta[OH^-]}{[MeA]} \cdot 100, \% \quad (2) \quad \text{Для соли, гидролизующейся по аниону, } pH > 7.$$

$$\Delta[H^+] = [H^+]_{соли} - [H^+]_{воды}$$

$$\Delta[OH^-] = [OH^-]_{соли} - [OH^-]_{воды}, \text{ где}$$

$[H^+]_{соли}$ – концентрация катионов водорода в растворе соли;

$[H^+]_{воды}$ – концентрация катионов водорода в дистиллированной воде;

$[OH^-]_{соли}$ – концентрация гидроксид-ионов в растворе соли;

$[OH^-]_{воды}$ – концентрация гидроксид-ионов в дистиллированной воде;

$[MeA]$ – молярная концентрация соли.

$$pH = -\lg [H^+]; pOH = -\lg [OH^-]; pH + pOH = 14.$$

Ход работы

Перед проведением анализа знакомятся с основными органами обслуживания и узлами потенциометра (рН-метра), используя сам прибор и его схему в приложении Ж, I. Далее настраивают рН-метр в соответствии с инструкцией к прибору (приложение Ж, II). Настройка аппарата производится с помощью двух буферных растворов с известным значением рН. Значение рН первого буферного раствора должно находиться в пределах 4,8-8,4 рН. Электроды не должны касаться друг друга и стенок стакана.

После согласования прибора по буферным растворам приступают к измерению рН исследуемых растворов (ознакомьтесь с инструкцией в приложении Ж, III).

Выполнение измерений:

1. В химический стакан на 100 мл наливают дистиллированную воду и определяют величину рН с помощью рН-метра.
2. Определяют величину рН растворов солей $Al_2(SO_4)_3$ или CH_3COONa (или других солей по выбору преподавателя) с концентрациями: 1,0М, 0,1М, 0,01М, 0,001М, 0,0001М. После каждого измерения извлекают электроды из исследуемого раствора, промывают и высушивают фильтровальной бумагой.

Полученные значения заносят в таблицу следующей формы:

Значения концентраций растворов (моль/л)	1,0М	0,1М	0,01М	0,001М	0,0001М
Растворы соли сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$					
Значения рН					
Растворы соли ацетата натрия CH_3COONa					
Значения рН					

3. Зная рН, определяют концентрацию катионов водорода или гидроксид-ионов в растворах исследуемых солей и дистиллированной воде.
4. Рассчитывают величину степени гидролиза исследованной соли, используя формулы (1) и (2) и данные таблицы приложения 3.
5. Строят график зависимости степени гидролиза соли (h) от concentra-

ции (С, моль/л).

6. По окончании эксперимента и оформления результатов делают вывод.

Лабораторная работа № 9

Определение хлороводородной и борной кислот в их смеси методом потенциометрического титрования.

Цель работы – закрепить навыки работы на потенциометре (рН-метре), освоить методику потенциометрического титрования и определить содержание двух кислот в их смеси.

Оборудование: рН-метр любой марки; каломельный или хлорсеребряный электроды сравнения; стеклянный индикаторный электрод; магнитные мешалки; мерные колбы на 100 мл; химические стаканы на 100-150 мл; бюретки на 25-50 мл с делениями в 0,1 мл; пипетки на 20-25 мл; груши резиновые; фильтровальная бумага; термометр.

Реактивы: анализируемый раствор – смесь ~ 0,1М растворов HCl и H₃BO₃; маннит или глицерин; стандартный 0,1М раствор NaOH.

Принцип метода: Борную кислоту H₃BO₃ в водном растворе титровать нельзя, так как константа диссоциации ее мала ($pK_{a1} = 9,24$). Однако в присутствии некоторых органических веществ (маннита, глицерина) свойства борной кислоты усиливаются за счет образования более сильной кислоты (например, бороманнитовой или бороглицериновой). Сначала смесь титруют без добавления глицерина (маннита), при этом титруется только сильная хлороводородная кислота. После этого добавляют в раствор маннит или глицерин и титруют H₃BO₃ как одноосновную кислоту. Измеряют рН раствора по ходу титрования.

Ход работы

Для проведения анализа собирают установку для потенциометрического титрования, представленную на рисунке 2.4 .

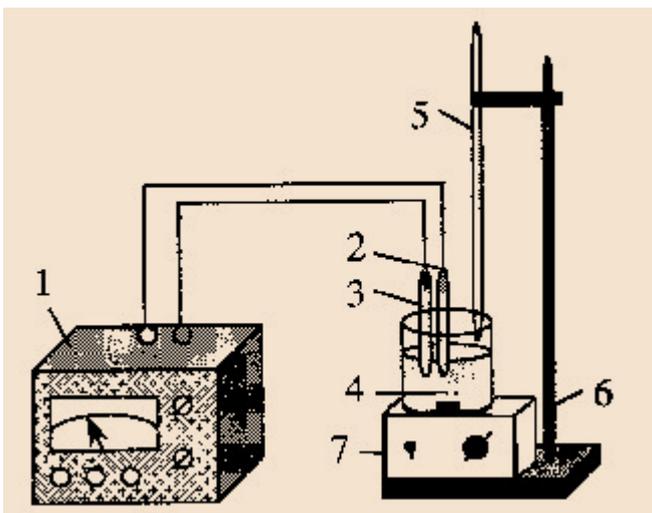


Рис. 2.4. Схема установки для потенциометрического титрования:

1 – потенциометр; 2 – индикаторный электрод; 3 – электрод сравнения; 4 – исследуемый раствор с магнитом; 5 – бюретка с рабочим раствором; 6 – штатив; 7 – магнитная мешалка.

Проводят процедуру настройки рН – метра в соответствии с инструкцией к прибору (приложение Ж).

Анализируемый раствор (произвольное количество от 20 до 50 мл) смеси кислот в мерной колбе на 100 мл разбавляют до метки дистиллированной водой. Переносят пипеткой 60-70 мл в стакан для титрования и погружают в него электроды (сравнения и индикаторный). Перемешивают раствор с помощью магнитной мешалки. Несколько минут дают адаптироваться электродам к анализируемому раствору.

Бюретку, наполненную раствором щелочи известной концентрации, устанавливают над стаканом с титруемым раствором смеси кислот. Смесь титруют раствором NaOH, прибавляя его из *микробюретки* по 0,2 мл. Записывают показания рН-метра и объем NaOH. По резкому изменению значения рН определяют первый скачок потенциала, соответствующий точке эквивалентности титрования хлороводородной кислоты. Затем прибавляют 10 мл глицерина (или маннита) и продолжают титрование до обнаружения второго скачка потенциала. Для получения более точных результатов проводят повторное определение. Данные заносят в таблицу следующей формы:

№ п/п	V_{NaOH} (мл)	рН
	0,2	
	0,2...и т.д.	

Строят две кривые зависимости: одну в координатах $\text{pH} - V_{\text{NaOH}}$, другую $\Delta\text{pH}/\Delta V - V_{\text{NaOH}}$. По графикам находят V_1 – объем раствора NaOH (мл), израсходованного на титрование HCl и V_2 – объем раствора NaOH (мл), израсходованного на титрование H_3BO_3 . Рассчитывают содержание HCl и H_3BO_3 в анализируемой пробе раствора. Делают вывод по выполненной работе.

Вопросы для контроля знаний

1. Какова природа происхождения аналитического сигнала в электрохимических методах анализа?
2. В чем сущность потенциметрического метода анализа?
3. Какого рода определения можно проводить с помощью потенциметрического анализа?
4. Каково устройство: а) водородного электрода; б) хлорсеребряного электрода; в) стеклянного электрода; г) каломельного электрода.
5. Каковы функции индикаторного электрода и электрода сравнения?
6. Перечислите основные требования к индикаторному электроду и электроду сравнения.
7. Причины возникновения погрешностей при измерении pH стеклянным электродом и их основные источники.
8. Перечислите основные требования по уходу за электродами.
9. В чем заключается подготовка pH-метра к работе?
10. Что такое водородный и гидроксильный показатели? Как они связаны с концентрацией катионов водорода и гидроксид-ионов?
11. В чем заключается сущность потенциметрического титрования?
12. Для чего используются кривые титрования в потенциметрии? Как определяется точка эквивалентности в потенциметрическом титровании?
13. В координатах каких показателей потенциметрического титрования кривые титрования дают более точную информацию?

2.2 Кондуктометрия

Кондуктометрия является весьма распространённым физико-химическим аналитическим методом, который применяется при заводском контроле (измерение солесодержания котельных вод, регенерация ионообменных смол, контроль процессов очистки воды), в научно-исследовательской работе (определение константы диссоциации, коэффициента растворимости, константы равновесия химических реакций) и других областях науки и техники.

Кондуктометрический метод анализа основан на изучении зависимости между электрической проводимостью раствора и концентрацией ионов в этом растворе. Электрическая проводимость – электропроводность раствора электролита – является результатом диссоциации растворённого вещества и миграции ионов под действием внешнего источника напряжения. В поле электрического тока движущиеся в растворе ионы испытывают тормозящее действие со стороны молекул растворителя и окружающих противоположно заряженных ионов. Это так называемый релаксационный и электрофоретический эффекты. Результатом такого тормозящего действия является сопротивление раствора прохождению электрического тока. Электропроводность раствора определяется, в основном, числом, скоростью (подвижностью) мигрирующих ионов, количеством переносимых ими зарядов и зависит от температуры и природы растворителя.

Растворы электролитов, являясь проводниками второго рода, подчиняются закону Ома: $I = U / R$.

Чтобы измерить сопротивление раствора, в него погружают электроды. По аналогии с проводниками первого рода сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами d и обратно пропорционально площади их поверхности S : $R = \rho \cdot d / S$.

Коэффициент пропорциональности ρ – удельное сопротивление (Ом·см). При $d = 1\text{ см}$ и $S = 1\text{ см}^2$ $R = \rho$, следовательно, удельное сопротивление равно сопротивлению 1 см^3 раствора.

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют *удельной электрической проводимостью* – κ . Удельная электропроводность раствора ($\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ или Ом^{-1}) – это электропроводность 1см^3 раствора, находящегося между электродами площадью 1см^2 , расстояние между которыми равно 1см . Из выше представленных уравнений следует, что она численно равна току, проходящему через слой раствора с поперечным сечением, равным единице, под действием градиента потенциала 1В на единицу длины.

Кроме этого различают *эквивалентную* λ электропроводность раствора или подвижность, которая характеризует электрическую проводимость разбавленных растворов, и зависит от суммарного числа ионов в растворе (то есть от концентрации), числа экспериментальных зарядов, переносимых каждым ионом (то есть от заряда иона), и от скорости движения одинаково заряженных ионов к катоду или аноду под действием электрического поля. Эквивалентная проводимость может быть определена расчётом из удельной проводимости с помощью формулы: $\lambda = \kappa \cdot V$, где V – разбавление, выраженное в единицах $\text{см}^3/\text{моль}$, и определяемое по формуле $V = 1000 / C$ (C – концентрация раствора).

Электропроводность раствора (или его сопротивление) измеряют в электрохимической ячейке, представляющей собой стеклянный сосуд, смонтированными электродами (для большей площади электродов их платинируют, то есть покрывают платиновой чернью). Конструкция ячейки для кондуктометрических измерений должна соответствовать интервалу измеряемых сопротивлений и константа ячейки при этих измерениях должна оставаться постоянной. Константа ячейки или постоянная ячейки (Θ , см^{-1}) определяется площадью электродов (S , см^2) и расстоянием между ними (d , см): $\Theta = d/S$

Так как геометрическое определение d и S связано с трудностями, поэтому отношение d/S , называемое постоянной (константой) ячейки Θ , определяют с помощью растворов с известной удельной проводимостью и рассчитывается по формуле:

$$\Theta = \alpha \cdot R_p \text{ или } \Theta = \alpha/W, \text{ т.к. } R_p = 1 / W,$$

где R_p – активное сопротивление, а W – измеряемая проводимость (измеряется по шкале измерительного прибора).

Метод кондуктометрии может быть реализован в варианте прямой кондуктометрии или кондуктометрического титрования. Прямую кондуктометрию используют для измерения концентрации довольно редко, чаще используют метод кондуктометрического титрования, основанный на использовании химической реакции, в результате которой происходит заметное изменение электропроводности раствора. Так как электропроводность является функцией концентрации, то измерение электропроводности осуществляется в процессе титрования.

Подготовка кондуктометра к работе и проведение на нем измерений.

Измерение проводимости производится с помощью кондуктометра с использованием колоколообразного платинированного электрода. Подготовка кондуктометра к работе и определение постоянной электрохимической ячейки осуществляется в соответствии с инструкцией к прибору. При настройке используют стандартные растворы хлорида калия с известными значениями удельной проводимости, которые приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Удельная проводимость растворов хлорида калия (См·см⁻¹)

Температура	0 °С	18 °С	20 °С	25 °С
1,0 моль/дм ³ КСl	0,06541	0,0982	0,1020	0,1177
0,1 моль/дм ³ КСl	0,00715	0,01119	0,01167	0,01288
0,01 моль/дм ³ КСl	0,000775	0,0012257	0,001276	0,001411

После вычисления постоянной ячейки можно производить измерения проводимости других растворов. При этом настройки прибора должны оставаться такими же, как и при измерении проводимости эталонного раствора.

Для измерения проводимости исследуемого раствора необходимо выполнение следующих действий:

- 1) Промыть колоколообразный датчик с электродами дистиллированной водой.
- 2) Установить датчик в исследуемый раствор таким образом, чтобы все три платиновые кольца были полностью погружены в него.
- 3) После установления теплового равновесия (1-2 минуты) включить прибор нажатием кнопки «ON» до фиксации, не изменяя при этом настроек прибора, произведённых в процессе вычисления проводимости эталонного раствора;
- 4) Вычислить значение проводимости раствора κ по формуле:

$$\kappa = (\text{количество делений}) \cdot (\text{цена деления}) \cdot \Theta$$

Если стрелка прибора «зашкаливает», следовательно, проводимость исследуемого раствора оказалась больше ожидаемой. В этом случае необходимо установить более высокий предел проводимости, для нового предела вычислить новую постоянную ячейки по выше изложенной схеме и повторить все инструкции для проведения измерения проводимости исследуемого раствора.

Если стрелка прибора «не отклоняется», то это означает слишком большой предел измерений. В этом случае следует изменить предел измерений на меньший, вычислить постоянную ячейки и произвести повторные измерения проводимости исследуемого раствора, соблюдая вышеизложенные пункты.

Лабораторная работа № 10

Кондуктометрическое титрование сильной кислоты, слабой кислоты, смеси сильной и слабой кислот сильной щёлочью

Принцип метода. Особенно часто при нейтрализации кислот и оснований, пользуются кондуктометрическим титрованием, при котором для определения точки эквивалентности используют электрическую проводимость растворов. Метод основан на том, что в процессе титрования один вид ионов в растворе заменяется другим, имеющим другую подвижность.

Рассмотрим титрование сильной кислоты (HCl) сильной щёлочью (NaOH), при котором протекает реакция:



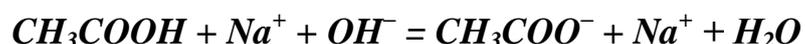
При добавлении к раствору хлороводородной кислоты раствора гидроксида натрия гидроксид-ионы будут соединяться с ионами водорода, обладающими большой подвижностью ($\lambda_{H^+} = 315$), с образованием недиссоциированных молекул воды. Вместо ионов водорода в растворе будут оставаться ионы натрия, обладающие меньшей подвижностью ($\lambda_{Na^+} = 43,6$). Поэтому по мере нейтрализации кислоты электрическая проводимость раствора будет уменьшаться до тех пор, пока все ионы водорода не заменятся ионами натрия. В момент нейтрализации электрическая проводимость раствора достигнет минимума. При дальнейшем прибавлении щёлочи в растворе будет увеличиваться общее число ионов, среди которых появятся ионы OH^- с большой подвижностью ($\lambda_{OH^-} = 174$). Вследствие этого электрическая проводимость снова будет возрастать.

Для нахождения точки эквивалентности титрования удобно пользоваться графическим методом. На оси абсцисс откладывают число миллилитров раствора щёлочи известной концентрации, а на оси ординат – электрическую проводимость раствора. Эквивалентную точку b находят путём продолжения прямых ab и bc до их пересечения (рис. 2.5, а).

В процессе титрования электрическая проводимость будет изменяться не только вследствие замены ионов с одной подвижностью на ионы с другой подвижностью, но и в результате разбавления раствора. Чтобы по возможности избежать влияния последнего фактора, раствор, которым титруют, должен быть в 10-20 раз более концентрированным, чем титруемый.

В случае титрования слабой кислоты (например, CH_3COOH) кривая титрования имеет другой вид (рис. 2.5, б).

Реакция протекает по уравнению:



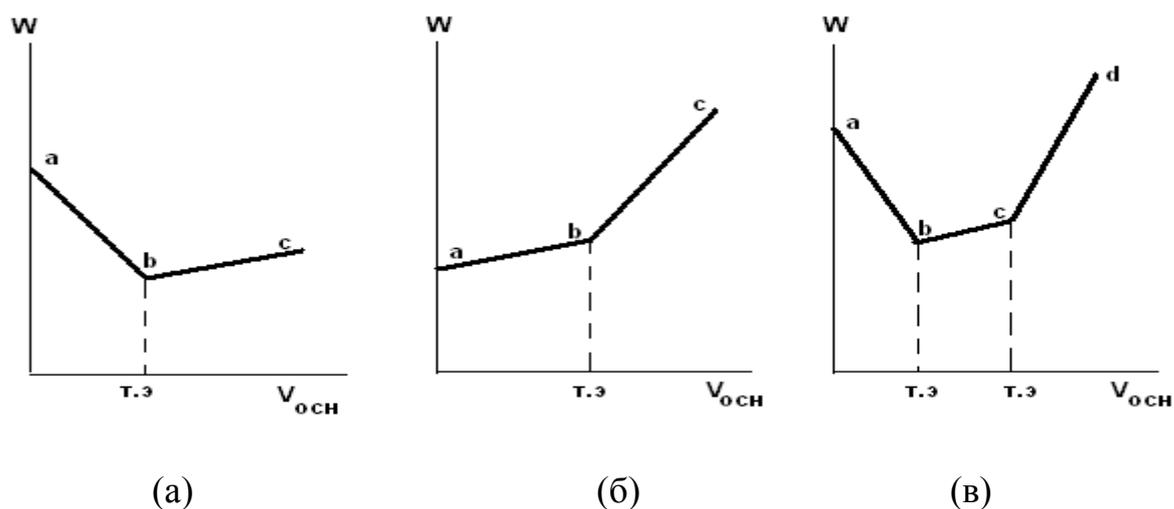


Рис. 2.5. Кривые титрования сильной кислоты (а), слабой кислоты (б), смеси сильной и слабой кислот (в) сильным основанием

В случае, когда в растворе присутствуют смесь сильной и слабой кислот, при прибавлении щёлочи в первую очередь нейтрализуется сильная кислота, и вследствие этого электрическая проводимость раствора уменьшается. После того как сильная кислота будет нейтрализована, происходит нейтрализация слабой кислоты и электрическая проводимость начинает медленно увеличиваться. После окончания реакции в растворе появляется избыток щёлочи, и электрическая проводимость быстро возрастает. На кривой должны получиться две точки перегиба: первая точка соответствует эквивалентной точке сильной кислоты, а вторая – слабой (рис. 2.5, в).

Оборудование: переносной кондуктометр или любой другой марки; колоколообразный (или другой конструкции) платиновый электрод; бюретка для титрования на 25 мл; пипетки; резиновые груши; магнитная мешалка; стаканы на 100 - 150 – мл; стеклянные воронки.

Реактивы: растворы соляной кислоты 0,1М; уксусной кислоты 0,1М; 1-2 М раствор гидроксида натрия, дистиллированная вода.

Ход работы

Для проведения анализа собирают установку для кондуктометрического титрования, схема которой представлена на рисунке 2.6 .

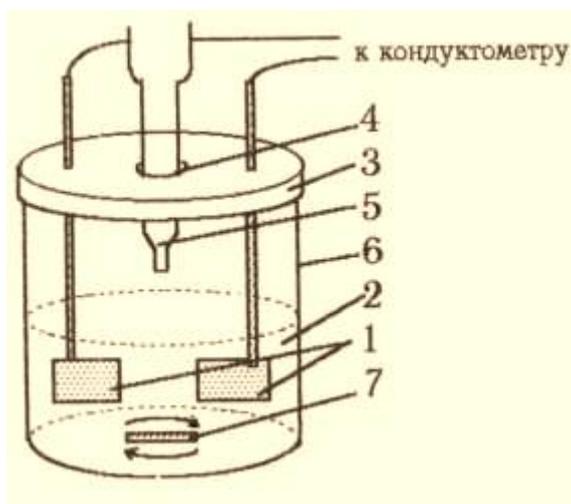


Рис. 2.6. Установка для кондуктометрического титрования:

1 – электроды, покрытие платиновой чернью; 2 – исследуемый раствор; 3 – крышка; 4 – отверстие для бюретки; 5 – бюретка с рабочим раствором; 6 – стакан; 7 – магнит для перемешивания раствора.

Определённый объём испытуемого раствора кислоты (50-70 мл) наливают в стакан (электрод (ы)) должен быть погружен в раствор так, чтобы платиновые пластины или кольца покрывались раствором). Также помещают в стакан специальный магнит-цилиндр для перемешивания растворов и ставят стакан на магнитную мешалку. В бюретку наливают щёлочь известной концентрации. Бюретку располагают над стаканом с испытуемым раствором для проведения титрования. Включают кондуктометр и подготавливают его к работе по инструкции к прибору. Измеряют удельную электропроводность раствора кислоты до начала титрования, а затем измерения проводят после добавления к кислоте каждого миллилитра раствора щелочи. Проводят 3-4 измерения до точки эквивалентности и 3-4 измерения после нее.

Проводят последовательно титрование сильной кислоты (соляной), слабой кислоты (уксусной) и смеси этих двух кислот сильной щёлочью (гидроксидом натрия). Данные записывают в таблицу:

№ п/п	Количество щёлочи, мл	Удельная электрическая проводимость раствора, κ , $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$
1...		

Строят графики для трёх видов титрования в координатах (V) объём щелочи – (κ) удельная электропроводность, отметив на них точки эквивалентности. Значение на оси абсцисс в точке пересечения соответствует объё-

му щёлочи, необходимому для нейтрализации кислоты. Зная концентрацию раствора щёлочи, определяют концентрацию анализируемых растворов кислот. По окончании работы сделать вывод.

Лабораторная работа № 11

Определение содержания хлоридов и йодидов в смеси кондуктометрическим титрованием

Принцип метода. При титровании смеси хлоридов и йодидов раствором нитрата серебра (AgNO_3) в кислой и нейтральной средах происходит последовательное осаждение AgI ($\text{PP}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$), затем AgCl ($\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$). Однако подвижности Cl^- и I^- близки ($\lambda_{\infty \text{Cl}^-} = 76,4$; $\lambda_{\infty \text{I}^-} = 78,8$), на кривой кондуктометрического титрования наблюдается только один излом, соответствующий суммарному содержанию галогенидов. В присутствии NH_4OH при титровании образуется менее растворимый осадок AgI , а в избытке титранта – растворимый комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$: на кривой кондуктометрического титрования фиксируется один излом, соответствующий титрованию йодидов. Содержание хлоридов в смеси рассчитывают по разности результатов титрования в нейтральной и аммиачной средах.

Оборудование: переносной кондуктометр; колоколообразный платиновый электрод; бюретка для титрования на 25 мл; пипетки; резиновые груши; магнитная мешалка; стеклянные воронки; стаканы на 100-150 мл, универсальная индикаторная бумага.

Реактивы: концентрированный раствор NH_4OH ; 0,01 М стандартный раствор AgNO_3 ; анализируемый раствор – смесь 0,0001М раствора KCl и KI ; дистиллированная вода.

Ход работы

Для проведения анализа собирают установку для кондуктометрического титрования рис. 2.6.

В стакан для титрования вносят 40-50 мл анализируемого раствора и примерно 60 мл дистиллированной воды так, чтобы уровень раствора полностью покрыл рабочую часть электродов, и при непрерывном перемешивании

титруют раствором AgNO_3 . Регистрируют показания прибора после введения каждой порции титранта.

Строят кривую титрования в координатах: удельная электропроводность (или сопротивление) - объём раствора AgNO_3 . По излому находят объём (V) раствора AgNO_3 , соответствующий конечной точке титрования суммы хлоридов и йодидов.³

Во второй стакан для титрования вносят 20-50 мл анализируемого раствора, 50 мл дистиллированной воды и по каплям добавляют водный раствор аммиака до $\text{pH} \approx 9$ (контролируют универсальной индикаторной бумагой). Титруют раствором AgNO_3 при перемешивании. Регистрируют показания прибора после введения каждой порции титранта.

Строят вторую кривую титрования, находят объём (V_1) AgNO_3 , соответствующий конечной точке титрования йодидов. Разность объёмов ($V - V_1$) соответствует содержанию хлоридов. Рассчитывают содержание хлоридов и йодидов в анализируемом растворе. По окончании работы сделать вывод.

Вопросы для контроля знаний

1. В чем сущность кондуктометрического метода анализа?
2. Для чего предназначены кондуктометры?
3. От каких факторов: а) температура; б) концентрация иона; в) природа иона; г) скорость перемешивания раствора зависит подвижность иона в растворе?
4. Какая зависимость положена в основу кондуктометрического титрования?
5. Какой вид имеют кривые кондуктометрического титрования для реакций: а) кислотно-основного взаимодействия; б) осаждения; в) комплексообразования?
6. Для чего определяется постоянная электрохимической ячейки в кондуктометрии?
7. Каковы достоинства кондуктометрического титрования?

8. Будет ли отличаться кривая кондуктометрического титрования слабой кислоты от кривой титрования сильной кислоты?
9. В чем различие прямой и косвенной кондуктометрии? Какой метод более селективен? Почему?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Юстратова В.Ф. Аналитическая химия. Количественный химический анализ [Электронный ресурс]: учебное пособие / Юстратова В.Ф., Микилева Г.Н., Мочалова И.А.— Электрон. текстовые данные.— Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2005.— 161 с. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/14352>.

2. Аналитическая химия [Электронный ресурс]: учебное пособие/ А.И. Апарнев [и др.].— Электрон. текстовые данные.— Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2011.— 104 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/44656>.

3. Митрофанова, В.И. Аналитическая химия [Электронный ресурс]: лаб. практикум. Ч. 1. Очистка вещества. Определение степени чистоты вещества / В. И. Митрофанова; АмГУ, ИФФ. - Благовещенск: Изд-во Амур.гос. ун-та, 2016. - 56 с. http://irbis.amursu.ru/DigitalLibrary/AmurSU_Edition/7397.pdf

4. Митрофанова, В.И. Аналитическая химия [Электронный ресурс]: лаб. практикум. Ч. 2. Качественный анализ / В. И. Митрофанова; АмГУ, ИФФ. - Благовещенск: Изд-во Амур.гос. ун-та, 2017. - 87 с. http://irbis.amursu.ru/DigitalLibrary/AmurSU_Edition/7454.pdf

5. Митрофанова Валентина Ивановна Аналитическая химия [Электронный ресурс]: лаб. практикум. Ч. 3. Количественный анализ (гравиметрические и титриметрические методы) / В. И. Митрофанова; АмГУ, ИФФ. - Благовещенск: Изд-во Амур.гос. ун-та, 2018. - 218 с. - Б. ц. http://irbis.amursu.ru/DigitalLibrary/AmurSU_Edition/9480.pdf

6. Физические методы исследования и их практическое применение в химическом анализе [Электронный ресурс] : издание второе, переработанное и дополненное. Учебное пособие / Н.Г. Ярышев [и др.]. — Электрон. текстовые данные. — М. : Прометей, 2015. — 196 с. — 978-5-9906134-6-1. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/58227.html>.

7. Кудряшова А.А. Химические реакции в аналитической химии с примерами и задачами для самостоятельного решения [Электронный ресурс]:

учебное пособие / Кудряшова А.А.— Электрон. текстовые данные.— Самара: РЕАВИЗ, 2011.— 75 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/10157>.

8. Сизова Л.С. Аналитическая химия. Титриметрический и гравиметрический методы анализа [Электронный ресурс]: учебное пособие / Сизова Л.С., Гуськова В.П.— Электрон. текстовые данные.— Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2006.— 132 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/14355>.

9. Краткий справочник физико-химических величин некоторых неорганических и органических соединений [Электронный ресурс] / — Электрон. текстовые данные.— Самара: РЕАВИЗ, 2011.— 68 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/18405>.

10. Белюстин, А.А. Потенциометрия: физико-химические основы и применения [Электронный ресурс]: учебное пособие / А.А. Белюстин. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург: Лань, 2015. — 336 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/60646>.

11. Марукович Е.И. Эмиссионный спектральный анализ [Электронный ресурс] / Марукович Е.И., Непокойчицкий А.Г. — Минск: Белорусская наука, 2013.— 308 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/29550>.

12. Васильев, В. П. Аналитическая химия: учеб.: рек. Мин. обр. РФ. Кн. 1 : / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2009. – 368 с.

13. Васильев, В. П. Аналитическая химия: учеб.: рек. Мин. обр. РФ. Кн. 2: Физико-химические методы анализа / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2009. – 384 с.

14. Харитонов, Юрий Яковлевич. Аналитическая химия (аналитика):\ В 2 кн.: учеб. для вузов: рек. Мин. обр. РФ. Кн. 1: Общие теоретические основы. Качественный анализ, 2003. – 616 с.

15. Трифонова, А.Н. Аналитическая химия [Электронный ресурс] / А.Н. Трифонова, И.В. Мельситова. – Минск: Вышэйшая школа, 2013. – 160 с.

16. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии [Текст] / Ю.

Ю. Лурье. - 6-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1989. – 448 с. – Предм. указ.: с. 436-447.

17. Алыкова, Т.В. Аналитическая химия объектов окружающей среды. Лабораторные работы. Вопросы. Задачи [Текст] / Т.В. Алыкова. – М.: Кнорус, 2016. – 196 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОВ АНАЛИЗА

При выполнении лабораторных работ по общей и неорганической химии используются концентрированные кислоты, щелочи, щелочные металлы, токсичные органические вещества. При небрежном отношении к работе возможны несчастные случаи, попадание опасных веществ в глаза и на кожу, ожоги, возникновение пожаров. При работе в химической лаборатории необходимо строго соблюдать требования техники безопасности. Студенты несут ответственность за соблюдение правил поведения в химической лаборатории, техники безопасности при работе с химическими реактивами, посудой, оборудованием.

Все студенты обязаны выполнять **общие правила** поведения в химической лаборатории.

1. В химической лаборатории нельзя находиться в верхней одежде. Студенты должны работать в халатах, волосы должны быть убраны.
2. Во время работы в лаборатории соблюдать чистоту, тишину и порядок, не отвлекать и не мешать выполнять работу другим студентам.
3. Студенты могут находиться в лаборатории только с разрешения преподавателя или лаборанта. Не допускается присутствие в лабораториях посторонних лиц во время проведения работ.
4. Рабочее место должно содержаться в чистоте и порядке, его не следует загромождать бумагами, посудой и реактивами. Запрещается класть на рабочие столы одежду, вещи, сумки и любые посторонние предметы. Нельзя загромождать проходы между рабочими столами.
5. В лаборатории запрещается принимать пищу и напитки, курить.
6. Категорически запрещается пробовать химические реактивы на вкус. Запах соединений определяют, осторожно направляя его пары легким движением руки. Нельзя подносить сосуд к носу и делать глубокий вдох.
7. Нельзя заглядывать в склянки и бутылки сверху, все наблюдения необходимо вести через боковую стенку сосуда.
8. Необходимо следить, чтобы химические реактивы не попали на одежду, кожу. Во время работы нельзя подносить руки к лицу, глазам, волосам.
9. Перед проведением каждой операции необходимо убедиться в исправности посуды и оборудования, правильном выборе химических реактивов.

10. Лабораторные работы выполняются по два человека. Запрещается выполнять химический эксперимент одному.

Перед началом работы работающие в химических лабораториях должны изучить методику выполнения лабораторной работы, инструкции к приборам, последовательность выполнения операций. Прослушать текущий инструктаж преподавателя по проведению лабораторной работы.

Во время работы студенты должны соблюдать общие правила поведения и работы в химических лабораториях, выполнять требования техники безопасности при работе со щелочными металлами, кислотами и щелочами, нагревательными приборами, стеклянной посудой; меры противопожарной безопасности.

1. Использовать химические реактивы, указанные в лабораторной работе, обращая внимание на формулы веществ, их концентрации и последовательность использования. Запрещается пользоваться реактивами без этикеток или с сомнительными надписями на них.

2. Часть реактивов находится на рабочих столах студентов. Это опасные вещества, не обладающие токсичным действием – растворы кислот, оснований, солей, твердые соли, простые вещества, индикаторы. Вещества, представляющие опасность находятся в вытяжном шкафу – концентрированные кислоты и щелочи, раствор брома в воде, щелочные металлы, горючие или токсичные вещества.

3. Реактивы, находящиеся в вытяжном шкафу нельзя переносить на рабочее место. Все работы с ними необходимо проводить только в вытяжном шкафу. Возле вытяжного шкафа не следует создавать толчею, мешать друг другу.

4. Реактивы сразу после использования закрывать теми же пробками, сразу ставить на место. Передавать реактивы можно только в закрытом состоянии. Запрещается ходить с реактивами по аудитории.

5. Перед помещением реактивов в пробирку необходимо убедиться в ее чистоте и целостности. Нельзя использовать загрязненную или треснутую посуду.

6. Необходимый объем растворов измеряется мерными пробирками, пипетками или другой мерной посудой. Лишнее количество реактивов нельзя выливать обратно в склянку. Нельзя засасывать реактивы в пипетку ртом, нужно пользоваться резиновой грушей или дозатором.

7. При работе с кислотами следует наливать кислоту в воду. Запрещается наливать воду в кислоту, так как может произойти выброс кислоты вследствие сильного разогревания смеси.

8. При работе со щелочными металлами необходимо соблюдать особую осторожность, не допуская их соприкосновения с водой. Вынимать металлический натрий и калий следует только сухим пинцетом. Щелочные металлы нельзя брать руками. Керосин с поверхности кусочков металла удаляют фильтровальной бумагой. В реакции используют кусочки не больше горошины. Нельзя наклоняться над стаканом во время реакции.

9. Категорически запрещается выбрасывать остатки щелочных металлов в канализацию, урну.

10. В качестве нагревательных приборов используют электрические плитки с закрытой спиралью; водяные бани; спиртовки.

11. Перед зажиганием спиртовки следует убедиться, что она исправна, фитиль вытасчен на нужную высоту, а горловина и держатель фитиля сухие. Если спиртом смочен держатель фитиля и горловина спиртовки, при зажигании может произойти взрыв паров внутри.

12. Спиртовку можно зажигать только спичками, запрещается зажигать одну спиртовку от другой. Гасить спиртовку можно только одним способом – накрывать пламя фитиля колпачком. Нельзя задувать пламя, так как при этом может произойти небольшой взрыв смеси паров спирта с воздухом и горящий спирт выбросится в лицо.

13. Горящую спиртовку нельзя наклонять, перемещать, ходить с ней по аудитории во избежание разлива и загорания спирта.

14. Пробирки, используемые для нагревания должны быть чистыми, сухими и целыми. Пробирка не должна быть наполнена содержимым более чем на треть.

15. Пробирку закрепляют в держалке в верхней части пробирки. Пробирку с содержимым предварительно прогревают во избежание ее растрескивания. Отверстие пробирки при нагревании должно быть направлено в сторону от всех работающих.

По окончании работы необходимо:

1. Проверить и привести в порядок рабочее место, приборы и аппараты, вымыть руки.

2. Грязную посуду складывают на специальные противни. Не следует оставлять грязную посуду на рабочем столе.

3. Содержимое пробирок после лабораторной работы сливают в специально отведенные емкости. Нельзя выливать химические реактивы в канализацию.

При возникновении очага возгорания необходимо немедленно сообщить об этом преподавателю.

При загорании твердых горючих веществ (мебель, пол, стены и т. д.) в качестве средств пожаротушения применяют песок, накидки из толстой ткани, огнетушители пенные и порошковые, воду.

При возгорании ЛВЖ и ГЖ (спирт, бензол, и др.) применяют песок, накидки, любые огнетушители.

Для тушения щелочных и щелочноземельных металлов используют сухой песок или порошковые огнетушители. Применять воду, пенные и углекислотные огнетушители нельзя.

Для тушения электроприборов, находящихся под напряжением, применяют накидки, песок, порошковые и углекислотные огнетушители. Нельзя тушить водой и пенными огнетушителями.

Действия при оказании первой помощи:

1. При ожогах химическими веществами, особенно кислотами и щелочами, пораженный участок кожи быстро промывают большим количеством воды, затем на обожженное место накладывают примочку: при ожогах кислотой – из 2%-ного раствора питьевой соды, при ожогах щелочью – из слабого 1–2%-ного раствора уксусной кислоты.

2. При попадании брызг кислоты в глаза их немедленно нужно промыть большим количеством воды и затем 3%-ным раствором питьевой соды. После этого пострадавшего необходимо немедленно доставить в медпункт.

3. При порезах рук стеклом необходимо удалить из раны мелкие осколки, затем промыть раны 2%-ным раствором перманганата калия или спиртом и, смазав йодной настойкой, забинтовать.

4. При воспламенении одежды необходимо загасить огонь на горящем (не бегать!), набросив на него одеяло, халат, пальто и т.д. Погасив огонь, приступить к оказанию первой помощи.

5. Ядовитые вещества могут попасть в организм через пищеварительный тракт, дыхательные пути, иногда через кожу и слизистые оболочки. При всех случаях отравления необходимо доставить пострадавшего в медпункт или вызвать скорую помощь.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ИНСТРУКЦИЯ ПОДГОТОВКИ ФОТОМЕТРА КФК-3-01 К РАБОТЕ И ПОРЯДОК РАБОТЫ

1. Подготовка фотометра к работе

(осуществляется в автоматическом режиме)

Подключить фотометр к сети (220 В):

- на нижнем индикаторе отображается надпись «Прогрев прибора» и показания таймера;

- через 5 мин автоматически учитывается «нулевой отсчет» и включается источник излучения; на верхнем индикаторе отображается значение длины волны в нм, на нижнем – надпись «Прогрев лампы» и показания таймера;

- по истечении 10 мин фотометр выдает звуковой сигнал готовности к работе и на нижнем индикаторе отображается надпись «Готов к работе введите режим».

Фотометр готов к работе.

II. Порядок работы

(измерение коэффициентов пропускания или оптической плотности)

1. Ручкой установки длин волн установить необходимую по роду измерений длину волны.

2. Проведение спектрального согласования кювет: взять две кюветы с необходимой рабочей длиной и наполнить дистиллированной водой, установить кюветы в кюветное отделение провести измерение коэффициента пропускания по п. 3 – 6. Показания индикатора для обеих кювет не должны отличаться более чем на $\pm 1\%$, тогда кюветы считаются спектрально равновесными. Если показания будут отличаться, то следует очистить измерительные кюветы и еще раз провести измерения, либо подобрать другую пару кювет.

3. Установить в кюветное отделение кюветы с «холостой пробой» (контрольным раствором) и исследуемым раствором. Кювета с «холостой пробой» устанавливается в дальнее гнездо кюветодержателя, а кювета с исследуемым раствором – в ближнее гнездо. Закрывать крышку кюветного отделения.

4. Ручку перемещения кювет установить в крайнее левой положение, При этом в световой пучок вводится кювета с «холостой пробой».

5. Клавишей выбора режима «D» («C») выбрать режим измерения – «τ – КОЭФФИЦИЕНТ ПРОПУСКАНИЯ, А – ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ»

Нажать клавишу «#». На нижнем индикаторе на верхней строке

должно отобразиться «ГРАДУИРОВКА», через 3 – 6 с. данная надпись исчезает и вместо нее отображается «ИЗМЕРЕНИЕ», на нижней строке « $\tau = 100,0 \pm 0,2\%$ » (« $A = 0,000 \pm 0,002$). Если значение «100» («0,000») отобразилось с большим отклонением, повторно нажать клавишу «#».

6. Ручку кювет установить вправо до упора. При этом в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. На нижнем индикаторе отображается значение коэффициента пропускания в % (оптической плотности) исследуемого раствора. Операции по п. 3 – 5 повторить три раза. Значение коэффициента пропускания (оптической плотности) исследуемого раствора определяется как среднее арифметическое из полученных отсчетов.

7. При проведении измерений серии стандартных растворов кювета с «холостой пробой» (дистиллированной водой) остается постоянно на своем месте до окончания измерений.

8. По окончании измерений извлечь кюветы из кюветного отделения, закрыть крышку отделения и затем выключить прибор, нажав тумблер «СЕТЬ».

ПРИЛОЖЕНИЕ В

ТАБЛИЦА ДЛИН ВОЛН ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА И
СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ИМ ЦВЕТА РАСТВОРОВ И СВЕТОФИЛЬТРОВ

Цвет раствора	Цвет светофильтра	Интервал длин волн, поглощаемый раствором, нм
желто – зеленый	фиолетовый	380 – 420
желтый	синий	420 – 440
оранжевый	голубой	440 – 470
пурпурный	голубовато-зеленый	470 – 500
фиолетовый	желто-зеленый	520 – 550
синий	желтый	550 – 580
голубой	оранжевый	580 – 620
голубовато-зеленый	красный	620 – 680
зеленый	пурпурный	680 – 780

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКХ ВЕЩЕСТВ

Вещество	ρ (г/см ³)	η (сП)	$T_{пл.}$ (°C)	$T_{кип.}$ (°C)	n_D
Глицерин	1,258	945,0	18,18	290,0	1,4735
Этиленгликоль	1,110	16,79	-12,6	197,85	1,4305
Бензол	0,874 ²⁰	0,600	5,533	80,103	1,5011 ²⁰
о-ксилол	0,880	0,756	-25,2	144,4	1,5055
п-ксилол	0,861	0,605	13,3	138,4	1,4958
м-ксилол	0,864	0,581	-48,0	139,1	1,4972
Гексан	0,655	-95,340	68,742	0,2923	1,3723
Гептан	0,679	0,3903	-90,601	98,427	1,3851
Декан	0,730 ²⁰	-26,673	174,123	0,8543	1,4097
Нонан	0,718 ²⁰	-53,535	150,798	0,6665	1,4054 ²⁰
Октан	0,702	-56,795	125,665	0,5136	1,3951
Пентан	0,626 ²⁰	-126,721	36,074	0,2152	1,3575 ²⁰
Хлорметан (хлорис-тый метил)	0,992*	-	-	-23,7	-
Дихлорметан	1,33	0,390	-95,1	40,0	1,4242
Хлороформ	1,480	-63,55	61,15	0,542	1,4433
Четыреххлористый углерод	1,584	-22,87	76,75	0,969 ²⁰	1,4607 ²⁰
Малоновая кислота	-	-	135,6	-	-
Бензойная кислота	-	-	122,4	-	-
Нафталин	-	-	80,28	-	-

- Все характеристики относятся к 25⁰С, другие температуры (°С) указаны верхним индексом

* При температуре кипения

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

ПОПРАВОЧНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ДИСПЕРСИИ

Z	Δ	δ (10 ⁻³) для ΔZ = 0,1	Z
<u>0</u>	<u>1,000</u>	0,1	<u>60</u>
1	0,999	0,4	59
2	0,995	0,7	58
3	0,988	1,0	57
4	0,978	1,2	56
5	0,966	1,3	55
6	0,951	1,7	54
7	0,934	2,0	53
8	0,914	2,3	52
<u>9</u>	<u>0,891</u>	2,5	<u>51</u>
<u>10</u>	<u>0,866</u>	2,7	<u>50</u>
11	0,839	3,0	49
12	0,809	3,2	48
13	0,777	3,4	47
14	0,743	3,6	46
15	0,707	3,8	45
16	0,669	4,0	44
17	0,629	4,1	43
18	0,588	4,3	42
<u>19</u>	<u>0,545</u>	4,5	<u>41</u>
<u>20</u>	<u>0,500</u>	4,6	<u>40</u>
21	0,454	4,7	39
22	0,407	4,9	38
23	0,358	4,9	37
24	0,309	5,0	36
25	0,259	5,1	35
26	0,208	5,2	34
27	0,156	5,2	33
28	0,104	5,2	32
<u>29</u>	<u>0,032</u>	5,2	<u>31</u>
<u>30</u>	<u>0,000</u>		<u>30</u>

Для значения "Z" меньше 30, величину "δ" следует брать со знаком плюс, а для значения "Z" больше 30 – со знаком минус.

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

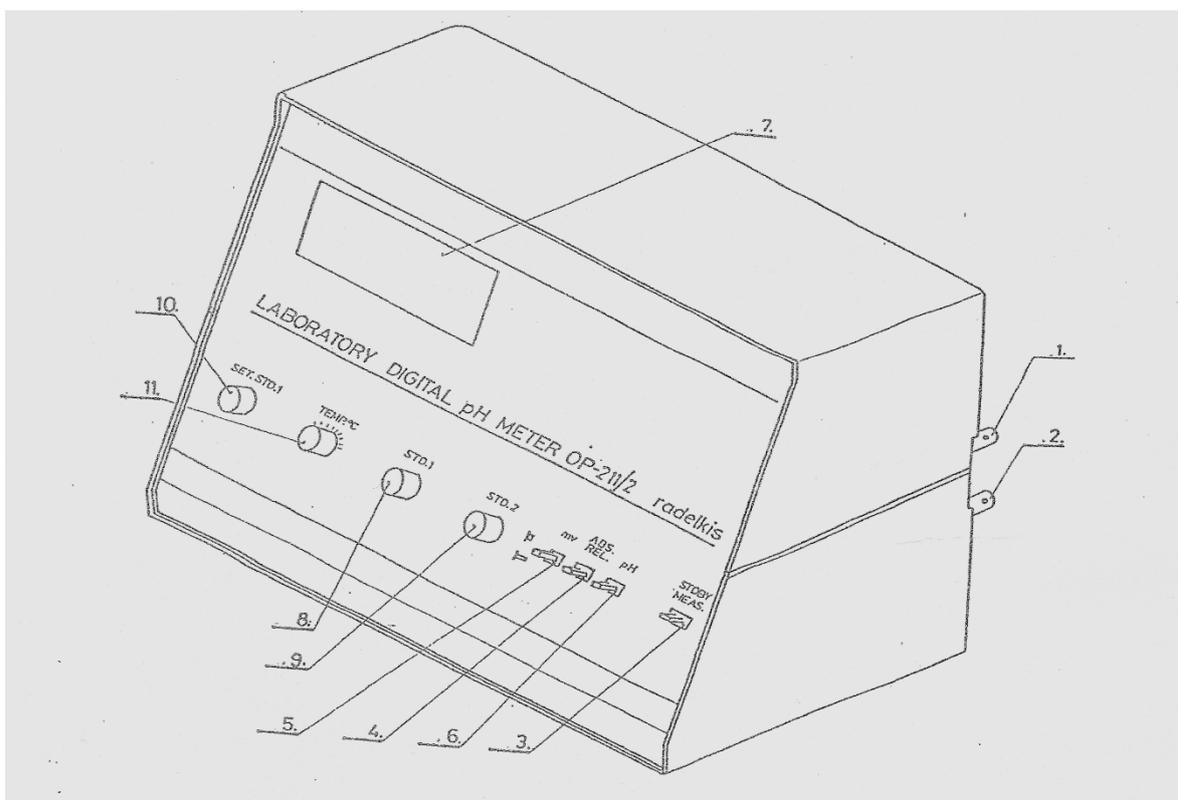
ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И ПОПРАВOK ДЛЯ РАСЧЕТА ДИСПЕРСИИ

№ _D	A	A (10 ⁻⁵) для N = 0,001	B	B (10 ⁻⁵) для N = 0,001	№ _D
1,300	0,02487	0,5	0,03271	1,4	1,300
1,310	0,02482	-0,5	0,03257	-1,5	1,310
1,320	0,02477	-0,4	0,03242	-1,7	1,320
1,330	0,02473	-0,5	0,03225	-1,8	1,330
1,340	0,02468	-0,5	0,03207	2,0	1,340
1,350	0,02463	-0,4	0,03187	-2,2	1,350
1,360	0,02459	-0,4	0,03165	-2,3	1,360
1,370	0,02455	-0,4	0,03142	-2,4	1,370
1,380	0,02451	-0,4	0,03118	-2,6	1,380
<u>1,390</u>	<u>0,02447</u>	-0,4	<u>0,03092</u>	2,3	<u>1,390</u>
1,400	0,02443	-0,3	0,03064	-2,9	1,400
1,410	0,02440	-0,3	0,03035	-3,1	1,410
1,420	0,02437	-0,3	0,03004	-3,2	1,420
1,430	0,02434	-0,3	0,02973	-3,4	1,430
1,440	0,02431	-0,3	0,02938	-3,6	1,440
1,450	0,02428	-0,3	0,03902	-3,7	1,450
1,460	0,02425	-0,2	0,03863	3,9	1,460
1,470	0,02423	-0,2	0,02826	-4,1	1,470
1,480	0,02421	-0,2	0,02765	-4,2	1,480
<u>1,490</u>	<u>0,02419</u>	-0,1	<u>0,02743</u>	4,5	<u>1,490</u>
1,500	0,02418	-0,1	0,02698	-4,6	1,500
1,510	0,02417	-0,1	0,02652	-4,9	1,510
1,520	0,02416	-0,1	0,02603	-5,1	1,520
1,530	0,02415	-0,0	0,02552	-5,3	1,530
1,540	0,02415	-0,0	0,02499	-5,5	1,540
1,550	0,02415	-0,0	0,02444	-5,7	1,550
1,560	0,05415	0,1	0,02387	-6,0	1,560
1,570	0,02416	0,1	0,02327	-6,3	1,570
1,580	0,02417	0,2	0,02264	-6,5	1,580
<u>1,590</u>	<u>0,02419</u>	0,2	<u>0,02199</u>	-6,9	<u>1,590</u>
1,600	0,02421	0,3	0,02130	-7,1	1,600
1,610	0,02424	0,3	0,02059	-7,5	1,610
1,620	0,02427	0,4	0,01984	-7,9	1,620
1,630	0,02431	0,4	0,01905	-8,3	1,630
1,640	0,02435	0,6	0,01822	8,7	1,640
1,650	0,02441	0,7	0,01735	9,2	1,650
1,660	0,02448	0,7	0,01643	9,8	1,660
1,670	0,02455	0,9	0,01545	-10,4	1,670
1,680	0,02464	1,1	0,01441	-11,2	1,680
<u>1,690</u>	<u>0,02475</u>	1,3	<u>0,01329</u>	-12,1	<u>1,690</u>
1,700	0,02488		0,01208		1,700

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

ИНСТРУКЦИЯ ПОДГОТОВКИ ПРИБОРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ pH ТИПА ОР-211/2 К РАБОТЕ И ПОРЯДОК РАБОТЫ (потенциометр – pH-метр)

I. Основные органы обслуживания и узлы, находящиеся на передней панели аппарата



1. Штепсельное гнездо индикаторного электрода «S».
2. Штепсельное гнездо электрода сравнения «R».
3. Кнопка «STDBY/MEAS».
4. Кнопка выбора измерения мВ «ABS/REL».
5. Кнопка режима работы мВ «mV».
6. Кнопка выбора режима работа для измерения pH «pH».
7. Цифровой дисплей.
8. Ручка для согласования «STD1».
9. Ручка для согласования «STD2».
10. Ручка для согласования «SETSTD1».
11. Ручка для установки температуры «TEMP».

II. Согласование аппарата с измерительной ячейкой при измерении рН.

1. Подключить аппарат к электросети (220 В) с помощью электрического шнура.

2. Подготовить в двух химических стаканах на 100 мл два таких буферных раствора с известным значением рН, величины которых охватывают предполагаемую величину рН пробы. Значение первого раствора должно находиться в пределах 4,8 – 8,4 рН.

3. Опускают оба электрода – рН-чувствительный стеклянный и каломельный в первый буферный раствор, следя за тем, чтобы мениск жидкости находился над диафрагмой (керамическим фильтром).

4. Ручку аппарата «TEMP» устанавливают на величину, соответствующую температуре согласующих буферных растворов.

5. Проверяют, находится ли кнопка «STDBY/MEAS» в нажатом состоянии (положение STDBY) и нажимают кнопку «рН».

6. С помощью ручки «SETSTD1» устанавливают на цифровом дисплее величину, соответствующую точному значению рН первого буферного раствора.

7. Затем отпускают кнопку «STDBY/MEAS» ее повторным нажатием (положение MEAS) и ручкой «STD1» вновь устанавливают цифровой дисплей на величину первого буферного раствора. Установку следует выполнять не немедленно, а после того, как показываемая дисплеем величина практически уже не меняется (примерно через 0,5 – 1 мин). Нажимают кнопку «STDBY/MEAS» (положение «STDBY»).

8. Извлекают электроды, промывают в дистиллированной воде и промокают мягкой фильтровальной бумагой.

9. Погружают электроды во второй буферный раствор, отпускают кнопку «STDBY/MEAS». С помощью ручки «STD2» устанавливают на цифровом дисплее значение, соответствующее величине рН второго согласующего буферного раствора. Соблюдают всю последовательность процедур как в п. 7. Нажимают кнопку «STDBY/MEAS» (положение STDBY). При этом на дисплее появляется величина рН первого согласующего буферного раствора. После повторного нажатия кнопки «STDBY/MEAS» проверяют согласование со вторым буферным раствором. При отклонении установленного значения доводят величину до необходимого значения второго буферного раствора. Затем Нажатием кнопки «STDBY/MEAS» переводят аппарат в положение «STDBY».

10. На этом согласование можно считать законченным, электроды извлекают, промывают в дистиллированной воде и промокают мягкой фильтровальной бумагой.

III. Проведение процедуры измерения рН исследуемых растворов.

1. После проведения согласования, описанного в части I, погружают электроды в исследуемый раствор, опускают кнопку «STDBY/MEAS» (положение «MEAS»). Выжидают, пока показываемая величина стабилизируется (30 – 60 сек) и лишь после этого записывают результат.

2. Нажимают кнопку «STDBY/MEAS» (положение «STDBY») – кнопка «утоплена», извлекают электроды из измеряемого раствора, ополаскивают в дистиллированной воде и высушивают фильтровальной бумагой.

3. За результат испытания принимают среднее арифметическое не менее двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 0,1 рН.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

ЗНАЧЕНИЯ pH (pOH) ПОКАЗАТЕЛЕЙ И КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА И ГИДРОКСИД-ИОНОВ

pH(OH)	[H ⁺]; [OH ⁻]	pH(OH)	[H ⁺]; [OH ⁻]	pH(OH)	[H ⁺]; [OH ⁻]
0	1,0	5,2	6,3 10 ⁻⁶	10,2	6,3 10 ⁻¹¹
0,2	6,3 10 ⁻¹	5,4	4,0 10 ⁻⁶	10,4	4,0 10 ⁻¹¹
0,4	4,0 10 ⁻¹	5,6	2,5 10 ⁻⁶	10,6	2,5 10 ⁻¹¹
0,6	2,5 10 ⁻¹	5,8	1,6 10 ⁻⁶	10,8	1,6 10 ⁻¹¹
0,8	1,6 10 ⁻¹	6,0	1,0 10 ⁻⁶	11,0	1,0 10 ⁻¹¹
1,0	1,0 10 ⁻¹	6,2	6,3 10 ⁻⁷	11,2	6,3 10 ⁻¹²
1,2	6,3 10 ⁻²	6,4	4,0 10 ⁻⁷	11,4	4,0 10 ⁻¹²
1,4	4,0 10 ⁻²	6,6	2,5 10 ⁻⁷	11,6	2,5 10 ⁻¹²
1,6	2,5 10 ⁻²	6,8	1,6 10 ⁻⁷	11,8	1,6 10 ⁻¹²
1,8	1,6 10 ⁻²	7,0	1,0 10 ⁻⁷	12,0	1,0 10 ⁻¹²
2,0	1,0 10 ⁻²	7,2	6,3 10 ⁻⁸	12,2	6,3 10 ⁻¹³
2,2	6,3 10 ⁻³	7,4	4,0 10 ⁻⁸	12,4	4,0 10 ⁻¹³
2,4	4,0 10 ⁻³	7,6	2,5 10 ⁻⁸	12,6	2,5 10 ⁻¹³
2,6	2,5 10 ⁻³	7,8	1,6 10 ⁻⁸	12,8	1,6 10 ⁻¹³
2,8	1,6 10 ⁻³	8,0	1,0 10 ⁻⁸	13,0	1,0 10 ⁻¹³
3,0	1,0 10 ⁻³	8,2	6,3 10 ⁻⁹	13,2	6,3 10 ⁻¹⁴
3,2	6,3 10 ⁻⁴	8,4	4,0 10 ⁻⁹	13,4	4,0 10 ⁻¹⁴
3,4	4,0 10 ⁻⁴	8,6	2,5 10 ⁻⁹	13,6	2,5 10 ⁻¹⁴
3,6	2,5 10 ⁻⁴	8,8	1,6 10 ⁻⁹	13,8	1,6 10 ⁻¹⁴
3,8	1,6 10 ⁻⁴	9,0	1,0 10 ⁻⁹	14,0	1,0 10 ⁻¹⁴
4,0	1,0 10 ⁻⁴	9,2	6,3 10 ⁻¹⁰		
4,2	6,3 10 ⁻⁵	9,4	4,0 10 ⁻¹⁰		
4,4	4,0 10 ⁻⁵	9,6	2,5 10 ⁻¹⁰		
4,6	2,5 10 ⁻⁵	9,8	1,6 10 ⁻¹⁰		
4,8	1,6 10 ⁻⁵	10,0	1,0 10 ⁻¹⁰		
5,0	1,0 10 ⁻⁵				

При 10⁰ СрН дистиллированной воды = 7,22; при 22⁰С – 7,00; при 30⁰С – 6,86.

ПРИЛОЖЕНИЕ И

СТАНДАРТНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ПРИ 25 °С

Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение реакции	φ° , В
Li^+	Li (ТВ)	$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,02
K^+	K (ТВ)	$\text{K}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{K}$	-2,92
Ba^{2+}	Ba (ТВ)	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,90
Sr^{2+}	Sr (ТВ)	$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2,89
Ca^{2+}	Ca (ТВ)	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87
Na^+	Na (ТВ)	$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
Mg^{2+}	Mg (ТВ)	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,34
Al^{3+}	Al (ТВ)	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,67
Mn^{2+}	Mn(ТВ)	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,05
SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,90
NO_3^-	$\text{NO}_2(\Gamma)$	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,85
Zn^{2+}	Zn (ТВ)	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
Cr^{3+}	Cr(ТВ)	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,71
AsO_4^{3-}	AsO_2^-	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{ТВ})$	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
Fe^{2+}	Fe(ТВ)	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
Cd^{2+}	Cd (ТВ)	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
Co^{2+}	Co(ТВ)	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28
Ni^{2+}	Ni (ТВ)	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25
NO_3^-	NO (Γ)	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,14
Sn^{2+}	Sn (ТВ)	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
Pb^{2+}	Pb(ТВ)	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13
CrO_4^{2-}	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,12
2H^+	H_2	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	$\pm 0,00$
NO_3^-	NO_2^-	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
S(ТВ)	H_2S	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	+0,14
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Co}(\text{OH})_3$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_3 + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,20
SO_4^{2-}	H_2SO_3	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,20
Cu^{2+}	Cu(ТВ)	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
Co^{3+}	Co (ТВ)	$\text{Co}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	+0,43
H_2SO_3	S(ТВ)	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45
$\text{Ni}(\text{OH})_3$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_3 + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,49

Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение реакции	φ° , В
ClO_4^-	Cl^-	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+0,51
I_2	2I^-	$\text{I}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,53
MnO_4^-	MnO_4^{2-}	$\text{MnO}_4^- + \bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0,54
MnO_4^-	MnO_2 (ТВ)	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,57
MnO_4^{2-}	MnO_2 (ТВ)	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,58
BrO_3^-	Br^-	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightleftharpoons \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,60
O_2	H_2O_2	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
H_2SeO_3	Se	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,74
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77
NO_3^-	NO_2 (г)	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,81
NO_3^-	NH_4^+	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
NO_3^-	NO (г)	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
HNO_2	NO (г)	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
Br_2 (ж)	2Br^-	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,08
IO_3^-	I^-	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,09
MnO_2 (ТВ)	Mn^{2+}	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,28
ClO_4^-	Cl^-	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,34
Cl_2 (г)	2Cl^-	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	2Cr^{3+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,36
ClO_3^-	Cl^-	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
PbO_2 (ТВ)	Pb^{2+}	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,46
HClO	Cl^-	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50
MnO_4^-	Mn^{2+}	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,52
H_2O_2	H_2O	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
Co^{3+}	Co^{2+}	$\text{Co}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,84
F_2 (г)	2F^-	$\text{F}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,85

Валентина Ивановна Митрофанова,
Доцент кафедры химии и химической технологии АмГУ, канд. хим. наук

Физико-химические методы анализа. Лабораторный практикум.

Часть II.

Изд-во АмГУ. Подписано к печати . Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 4,88

Тираж 50. Заказ

