

Министерство образования и науки Российской Федерации
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Т.А. Родина

МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

(избранные главы)

Учебное пособие

Благовещенск

Издательство АмГУ

2012

ББК 68.9 я73
Р60

*Рекомендовано
учебно-методическим советом университета*

Рецензенты:

*О.В. Лосева, доцент, ст. научный сотр. лаборатории ХФДиМП ИГиП
ДВО РАН, канд. геол.-минер. наук;*

В.А. Кашина, доцент кафедры химии БГПУ, канд. геол.-минер. наук.

Родина, Т.А.

Р60 Методы количественного анализа (избранные главы) / Т.А. Родина.
– Благовещенск: Изд-во АмГУ, 2012. – 96 с.

Пособие предназначено для студентов направления подготовки 280700.62 «Техносферная безопасность».

В нем рассмотрены наиболее распространенные методы анализа: химические и физико-химические. Теоретическая часть содержит основные сведения о химическом анализе, принципы методов, их достоинства и недостатки. Экспериментальная часть включает 17 лабораторных работ, выполнение которых позволит студентам закрепить теоретические знания и приобрести практические навыки в работе с реактивами, оборудованием и приборами.

Для самостоятельной работы студентов ко всем разделам пособия предлагаются контрольные вопросы.

ББК68.9 я73

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое учебное пособие является естественным продолжением и расширением курса общей химии и предназначено для студентов направления подготовки «Техносферная безопасность» по профилю «Безопасность жизнедеятельности в техносфере». Освоение основ химического анализа служит базой для изучения специальных дисциплин: «Физико-химические процессы в техносфере», «Мониторинг среды обитания», «Средства защиты среды обитания». Аналитическая химия опирается на знания, полученные при изучении курсов неорганической, органической, физической химии, физики и математики.

Пособие состоит из десяти глав. В первой главе рассматриваются основные понятия химического анализа, классификация методов анализа, расчеты и источники погрешностей в количественном анализе. Главы 2-10 охватывают материал по основным химическим и физико-химическим методам анализа. Каждая глава состоит из теоретической и экспериментальной части и включает теоретические обоснования законов, закономерностей и положений, лежащих в основе того или иного метода анализа, а также описание лабораторных работ. Перечень тем лабораторных работ обусловлен требованиями подготовки бакалавров, а также наличием приборного обеспечения, оборудования и реактивов, необходимых для их проведения. Выбор проводимых лабораторных работ остается за преподавателем. Пособие снабжено рисунками, таблицами, схемами. Методики приготовления реактивов для лабораторных работ, необходимые справочные материалы, а также вопросы контроля по каждой теме курса вынесены в приложение.

Описание некоторой аппаратуры, приборов, практических приемов и методов, материал для более глубокого знакомства с теоретическими вопросами по той или иной теме можно найти в рекомендованной литературе, список которой включает учебники и учебные пособия, практикумы, справочники.

Ознакомление с теоретическим материалом и выполнение лабораторных работ будут способствовать не только развитию химической грамотности, но и формированию практических навыков проведения аналитических операций, расширению кругозора будущих бакалавров и более глубокому пониманию возможностей физико-химических методов.

ВВЕДЕНИЕ

Химический анализ – установление качественного и количественного состава вещества – осуществляется с помощью химических, физических и физико-химических методов. Химические методы основаны на химических реакциях. При анализе физическими методами изучают физические свойства веществ с использованием приборов. С помощью физико-химических методов изучают физические явления, протекающие при химических реакциях.

Цель изучения аналитической химии – освоение современных методов анализа веществ и их применение для решения народно-хозяйственных задач. Аналитическая химия имеет практическое и научное значение. Успехи химии, биологии, биохимии, геохимии, минералогии и многих других наук в значительной степени определяются успехами химического анализа. В настоящее время особенно остро стоит вопрос экологической безопасности, так как загрязнения атмосферы, воды и почвы приняли угрожающий характер. Основой экологического мониторинга является совокупность различных химических наук, каждая из которых нуждается в результатах химического анализа, поскольку химическое загрязнение – основной фактор неблагоприятного антропогенного воздействия на природу. Во многих городах уровень загрязнения природной среды превышает предельно допустимые нормы. Продукты сжигания топлива, промышленные отходы оказывают негативное воздействие на окружающую среду, живые организмы и человека. Решение экологической проблемы, охрана окружающей среды невозможны без деятельности аналитиков. Целью аналитической химии становится определение концентрации загрязняющих веществ в различных природных объектах. Ими являются природные и сточные воды различного состава, донные отложения, атмосферные осадки, воздух, почвы, биологические объекты и т.д. Система контроля дает возможность вовремя обнаружить вредные примеси и локализовать источник загрязнения. Вот почему роль аналитической химии в охране окружающей среды приобретает все большее значение.

Велика роль химического анализа в исследовании атмосферы, космических объектов, в поиске полезных ископаемых, создании полупроводниковой и лазерной техники. Современные методы анализа широко применяются в физиологии, микробиологии, медицине, агрохимии, сельском хозяйстве (анализ почв, удобрений, кормов, продуктов питания). Без химического анализа нельзя себе представить многие производства – металлургию, нефтехимию, предприятия основной химии (получение кислот, щелочей, удобрений и др.), производство органических продуктов и красителей, полимеров, искусственного и синтетического волокна, строительных материалов, взрывчатых веществ, ПАВ, переработку жиров, производство лекарственных препаратов, бытовой химии, парфюмерии и т.д.

Современные методы анализа невозможны и без использования различных приборов и аппаратов, отвечающих духу времени. Все большее значение в последнее время приобретает применение компьютеров и математических методов в химическом анализе.

Тщательный и постоянный контроль производства и объектов окружающей среды основан на достижениях аналитической химии. В условиях производства с помощью химических и инструментальных методов проводят:

- определение качества сырья;
- контроль процесса производства;
- определение качества выпускаемой продукции;
- анализ отходов производства с целью их утилизации;
- контроль состояния окружающей среды.
- санитарно-гигиенический контроль на производстве.

Именно химический контроль во многих случаях обеспечивает предотвращение аварий, наибольшую рентабельность производства, высокое качество выпускаемой продукции.

I ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Любое вещество состоит из одного или нескольких химических элементов. Установление качественного и количественного состава вещества является задачей химического анализа, который, в зависимости от поставленных целей и используемых методов, делится на качественный и количественный анализ.

Анализ веществ проводят с помощью химических, физических и физико-химических методов. При обнаружении какого-либо компонента фиксируют появление аналитического сигнала – образование осадка, изменение окраски, появление линии в спектре и т.д. В химических методах обнаружения аналитический сигнал наблюдают, главным образом, визуально. Используемые химические реакции, сопровождающиеся внешним эффектом, называют аналитическими реакциями. Химические реакции проводятся двумя способами: «мокрым путем» – в растворе, и «сухим путем» – с твердыми веществами без использования растворителей. При анализе физическими методами свойства вещества изучают с помощью приборов. К физическим методам относят спектральный, люминесцентный, рентгеноструктурный анализ. С помощью физико-химических методов изучают явления, происходящие при химических реакциях. В настоящее время в химическом анализе все большее значение приобретают методы компьютерного и математического моделирования.

Для анализа используется часть исследуемого материала, химический состав которого аналогичен составу всего вещества, называемую пробой. По размеру пробы, используемой для анализа, различают макро-, полумикро-, микро-, субмикро- и ультрамикроанализ (таблица 1).

Таблица 1 - Масштабы аналитического эксперимента

Вид анализа	Масса пробы, г	Объем раствора, мл
Макроанализ	$> 0,1$	$10 - 10^3$
Полумикроанализ	$0,01 - 0,1$	$10^{-1} - 10$
Микроанализ	$< 0,01$	$10^{-2} - 1$
Субмикроанализ	$10^{-4} - 10^{-3}$	$< 10^{-2}$
Ультрамикроанализ	$< 10^{-4}$	$< 10^{-3}$

Аналитическая проба – это отобранная для анализа часть объекта исследования. Она должна быть представительной, т. е. достаточно точно отражать хим. состав объекта. Задача обеспечения представительности не возникает лишь в том случае, если объект вполне однороден по хим. составу. Этому условию практически могут удовлетворять лишь хорошо перемешанные газы или жидкости. Обычно объекты весьма разнообразны и сильно различаются по своей однородности. Это горные породы, рудные и нерудные полезные ископаемые, продукты и отходы металлургического и химического производств, почвы, природные воды, технологические растворы, воздух и другие газы, продукты питания, лекарственные препараты и др.

Для получения аналитической пробы осуществляют комплекс операций, предусмотренных методиками анализа. Пробоотбор – начальная, наиболее трудоемкая, сложная и ответственная стадия, включающая отбор точечных (разовых, частичных, частных, единичных, первичных) проб из партии материала и их смешивание для получения объединенной (генеральной, начальной, общей, суммарной) пробы. С пробоотбором могут быть связаны наиболее серьезные погрешности опробования. Пробоподготовка – заключительная часть опробования, в ходе которой объединенную пробу дробят до определенного максимального размера кусков (зерен), перемешивают для повышения однородности и подвергают сокращению (делению), отбрасывая определенную часть материала. За один или несколько циклов дробления, перемешивания и сокращения получают лабораторную пробу, предназначенную для проведения всех видов лабораторных испытаний,

и контрольную пробу, которую хранят на случай проведения повторных или контрольных испытаний. Сокращением лабораторной пробы получают собственно пробу для анализа, достаточную для выполнения определений всех контролируемых компонентов. Незначительная неточность, допущенная при отборе и подготовке пробы, может существенно исказить представления о химическом составе материала.

Способы отбора пробы и ее величина определяются как физическими, так и химическими свойствами анализируемого объекта. Соответственно при отборе проб надо учитывать: агрегатное состояние анализируемого объекта, неоднородность и размер частиц, с которых начинается неоднородность и требуемую точность оценки содержания компонента во всей массе анализируемого объекта.

Отбор пробы твердых веществ. При ручном пробоотборе используют совковые лопаты (для сыпучих веществ), трубчатые щупы (для мелкозернистых материалов). Все чаще используют полностью автоматизированные пробоотборные установки.

При пробоподготовке важно равномерно, без потерь и загрязнений измельчить, а затем сократить материал. Измельчение небольших количеств материала ведут в ступках. Большие количества хрупких материалов измельчают в дробилках, барабанных или мельницах. Сокращение измельченного материала осуществляют вручную, механическими или автоматическими прободелителями. При ручном сокращении материал насыпают в виде конуса на плоскую чистую поверхность, бросая каждую новую порцию на вершину конуса так, чтобы материал равномерно рассыпался по всей его поверхности. Надавливая плоской поверхностью на вершину конуса, получают плоскую лепешку. Эту лепешку делят прямыми линиями на четыре прямоугольных сектора, вершины которых соответствуют вершине первоначального конуса, и объединяют материал двух противоположных секторов.

Отбор проб жидкостей. Пробы жидкостей отбирают пипеткой (стеклянной или автоматической) или специальными пробоотборными цилиндрами с герметически закрывающимися крышками. Эти цилиндры опускают на тресе на нужную глубину и автоматически закрывают обе их крышки. Если жидкость неоднородна (имеется осадок или муть), пробы отбирают на разных уровнях жидкости. Если необходимо отобранные пробы фильтруют перед проведением анализа. Если проба берется из трубопроводов, то загнутые концы пробоотборочных трубок должны быть направлены навстречу потоку жидкости. Отбор анализируемой пробы должен быть не менее 5 мл. Существуют также правила, регламентирующие место и время отбора природных вод в реках, озерах и других водоемах.

Отбор проб газов. Пробы газов отбирают в стеклянные емкости с оттянутыми входной и выходной трубками. Эти емкости предварительно в течение определенного времени продувают изучаемым газом (чтобы очистить их от воздуха), а затем на газовой горелке запаивают трубки с обоих концов. Также пробу газа отбирают, измеряя его объем вакуумной мерной колбой или бюреткой с запорной жидкостью. При отборе газов из систем, находящихся под большим давлением, в месте отбора проб ставят редукционный вентиль, снижающий давление, и через него производят отбор проб газов.

Анализ пробы – это комплекс операций с пробой и продуктами ее превращений, заканчивающийся получением n результатов C_1, C_2, \dots, C_n параллельных определений компонента (обычно $n = 3$) и их усреднением для получения результата анализа $C_{ан}$.

При подготовке пробы к анализу обычно, в зависимости от цели анализа, природы объекта и выбранного метода могут быть использованы различные комбинации следующих основных стадий: 1 – высушивание; 2 – разложение (чаще с переводением пробы в раствор); 3 – устранение влияния мешающих компонентов.

В целом при проведении того или иного анализа следует руководствоваться ГОСТами и другими документами, которые строго

регламентируют как особенности методики отбора проб, так и методики проведения анализа.

Важными характеристиками реакций и методов анализа являются предел обнаружения, чувствительность и избирательность.

Предел обнаружения – минимальная концентрация или минимальное количество вещества, которое можно обнаружить данным методом с допустимой погрешностью. На практике пользуются пределом обнаружения при доверительной вероятности $P = 0,95$. Это наименьшее содержание обнаруживаемого вещества, при котором сигнал еще настолько интенсивен, что его можно считать надежным. Предел обнаружения зависит от условий протекания процесса: рН среды, концентрации реагентов, температуры, времени наблюдения и др.

Чувствительность – изменение сигнала при изменении концентрации или количества вещества.

Избирательность – способность обнаружить в данных условиях только одно вещество или небольшое количество веществ. По избирательности реагенты разделить на три группы:

- Специфические – реагенты, взаимодействующие с одним веществом, например, крахмал для обнаружения йода.
- Избирательные – реагенты, взаимодействующие с небольшим числом ионов, например, H_2O_2 в кислой среде для обнаружения $Ti(IV)$, $V(V)$, $Mo(VI)$.
- Групповые – реагенты, служащие для отделения одной группы ионов от другой, например, H_2SO_4 для обнаружения Ca , Sr , Ba .

Анализ сложных смесей осуществляется систематическим или дробным методом. При систематическом ходе анализа соблюдают определенную последовательность выполнения аналитических операций. Каждый ион обнаруживают после того, как удалены другие ионы, мешающие определению. Недостатком систематических методов является их громоздкость и длительность выполнения анализа. В дробном методе используют

специфические реактивы, которые позволяют обнаружить любой ион в присутствии других ионов.

Независимо от используемых методов к анализу предъявляют следующие требования:

1. Правильность результатов анализа – получение результатов, близких к достоверным.
2. Воспроизводимость анализа – получение одинаковых или близких результатов при повторных определениях.
3. Экспрессность – быстрота выполнения анализа.
4. Реактив не должен вступать во взаимодействие с другими присутствующими в смеси веществами. Посторонние вещества не должны искажать результатов анализа.
5. Чувствительность – реактивы должны обнаруживать малые количества определяемой составной части.

Вещества, используемые для проведения аналитических реакций, называют аналитическим реагентами. Используемые реактивы должны правильно приготавливаться и храниться. По степени чистоты выделяют следующие категории реактивов: особой чистоты (осч); химически чистые (хч); чистые для анализа (чда); чистые (ч); технические (техн.). Чистота реактивов определяется ГОСТами и техническими условиями.

Из большого числа реакций для аналитических целей служат только некоторые, удовлетворяющие следующим требованиям:

- Наличие легко наблюдаемого внешнего эффекта.
- Реакция должна протекать достаточно быстро.
- Реакция должна быть практически необратимой.
- Реакции должны обладать высокой чувствительностью.
- Реакции должны обладать высокой избирательностью.

Вычисления являются заключительной стадией каждого анализа. Любые данные, получаемые с помощью измерений всегда приближенны, поэтому запись результатов измерений и вычислений необходимо производить с

определенной точностью, при которой последняя цифра результата недостоверна. Например, термометром, имеющим на шкале деления сотые доли градуса, можно точно определить температуру в сотых и приблизительно – в тысячных долях градуса. Правильной является запись, при которой последняя цифра приближительна, а предпоследняя – точна. В приведенном примере правильной будет запись: $38,623\text{ }^{\circ}\text{C}$. Нельзя записать $38,62\text{ }^{\circ}\text{C}$, так как при такой записи последней достоверной цифрой окажется 2, а не 6, то есть точность результата будет снижена. Если при измерении последняя цифра оказалась нулем, то ее нельзя отбрасывать. Если ртутный столбик остановился точно на делении $38,62\text{ }^{\circ}\text{C}$, то при записи следует добавить нуль: $38,620\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это покажет, что измерения велись с точностью до третьего знака после запятой, а не до второго.

При выполнении арифметических действий конечный результат сложения и вычитания не должен иметь больше знаков после запятой, чем у наименее точного слагаемого. Например, для суммы $1,222 + 1,88 + 2,4 + 3,9296 = 9,1616$ правильной является запись $9,2$, так как у третьего слагаемого после запятой только один знак. В промежуточных вычислениях после запятой должен быть на один знак больше. При умножении и делении конечный результат не должен содержать больше значащих цифр, чем у числа с их наименьшим количеством. Например, для произведения $2,222 \cdot 0,11 \cdot 5,02 = 1,2269$ правильная запись $1,2$, так как у числа $0,11$ всего две значащих цифры. В промежуточных вычислениях результатов значащих цифр должно быть больше. Значащими являются все цифры, кроме нуля. Ноль тоже является значащей цифрой, если он стоит между другими цифрами, а также в конце числа, когда он не заменяет неизвестные или отброшенные цифры. Например, в навеске вещества, сделанной на аналитических весах, массой $1,24200\text{ г}$ шесть значащих цифр, поскольку два последних нуля прочитаны со шкалы весов и указывают на отсутствие десяти- и сотысячных долей грамма. В случае приписки еще одного нуля он уже не был бы значащей цифрой, так как заменял бы собой неизвестную цифру. При возведении в степень и извлечении корня в

результате следует оставлять столько значащих цифр, сколько их содержится в исходном числе.

Полученный в ходе анализа результат, как правило, не совпадает с действительным содержанием определяемого вещества. Это связано с тем, что измерения имеют ту или иную погрешность. Часть допущенных погрешностей может быть учтена внесением поправок. Если погрешность не учитывается, получается искаженный результат – ошибка. Все ошибки делят на три вида: грубые ошибки или промахи, систематические ошибки и случайные ошибки.

Промахи – это грубые ошибки, вызванные нарушением условий эксперимента или небрежностью в работе. Грубые ошибки можно обнаружить по резкому отклонению полученных результатов от ожидаемых или от повторно выполненных анализов. Грубые ошибки можно выявить и исключить.

Систематические ошибки одинаковы по знаку и обусловлены постоянно действующими факторами, которые можно учесть или исключить. Наличие систематической ошибки нетрудно проверить, пользуясь стандартными или эталонными образцами. Этот прием позволяет находить поправки, с помощью которых можно получить правильные результаты.

Случайные ошибки – это непредсказуемые по величине и знаку отклонения результатов измерений от среднего результата. В их появлении нет никакой закономерности. Случайные ошибки нельзя устранить введением поправок. Их можно уменьшить более тщательной работой, увеличением числа параллельных определений. Обработка результатов анализа методами математической статистики позволяет уменьшить влияние случайных ошибок на окончательный результат.

Ошибка может быть выражена абсолютным и относительным значением.

Абсолютная ошибка (Δx) представляет собой разность между истинным или наиболее достоверным значением определяемой величины и полученным результатом: $\Delta x = A_{\text{ист.}} - A_{\text{найд.}}$

Относительная ошибка ($\Delta x_{\text{отн.}}$) представляет собой отношение абсолютной ошибки к истинному или среднему значению. Чаще всего ее выражают в процентах. $\Delta x_{\text{отн.}} = \Delta x \cdot 100 / A_{\text{ист.}}$

Относительная ошибка дает более наглядное представление о точности измерений, чем абсолютная. Например, при одинаковой абсолютной ошибке в 0,01 см точность измерения отрезка в 100 см выше, чем отрезка в 10 см, так как относительные ошибки составляют соответственно 0,01% и 0,1%.

Определение погрешностей основано на использовании аппарата теории вероятности и математической статистики.

II ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

подавляющее большинство реакций, используемых в анализе, осуществляются в растворах. Поэтому правильность и достоверность результатов анализа зависит от правильности приготовления растворов.

Для количественного выражения состава раствора применяют следующие виды концентраций: массовая доля вещества в растворе или процентная концентрация ω (%); молярная концентрация C_M (моль/л); эквивалентная или нормальная концентрация C_N (моль/л). Состав раствора можно также выразить через его плотность ρ (г/мл).

1. Массовая доля вещества в растворе ω (%) показывает, сколько процентов масса растворенного вещества составляет от массы раствора:

$$\omega(\%) = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{раствора})} \cdot 100\%$$

Для приготовления определенной массы раствора с заданной массовой долей рассчитывают массу растворяемого вещества и воды. Затем берут навеску растворяемого вещества на теххимических весах, отмеряют мерным цилиндром воду, помещают их в стакан и перемешивают стеклянной палочкой до получения однородного раствора.

2. Молярная концентрация C_M (моль/л) показывает количество молей растворенного вещества в 1 литре раствора.

$$C_M = \frac{n}{V(\text{раствора})} = \frac{m}{M \cdot V}, \text{ где}$$

m – масса растворенного вещества, г;

M – его молярная масса, г/моль;

V – объем раствора, л.

Для приготовления определенного объема раствора заданной молярной концентрации рассчитывают только массу растворяемого вещества и взвешивают ее на аналитических весах. Навеску помещают в мерную колбу соответствующего объема, вливают в нее небольшой объем воды, в которой

растворяют навеску. Затем в колбу доливают воду до метки, закрывают пробкой и перемешивают.

3. Эквивалентная или нормальная концентрация C_H (моль/л) показывает число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 литре раствора.

$$C_H = \frac{n_3}{V(\text{раствора})} = \frac{m}{M_3 \cdot V} = \frac{m}{M \cdot f_3 \cdot V}, \text{ где}$$

m – масса растворенного вещества, г;

M_3 – молярная масса эквивалента (эквивалентная масса), г/моль;

M – его молярная масса, г/моль;

f_3 – фактор эквивалентности вещества;

V – объем раствора, л.

Готовят растворы заданной нормальной концентрации аналогично молярным, но при определении массы растворенного вещества для расчета используют не молярную массу вещества, а молярную массу его эквивалента.

4. Титр (от фр. *titre* – титул, качество, заглавие; от лат. *titulus* – надпись) раствора – показывает число граммов растворенного вещества в 1 мл или 1 см³ (г/мл; г/см³).

$$T = \frac{m}{V}, \text{ где}$$

m – масса растворенного вещества, г;

V – объем раствора, мл.

Зная нормальность раствора и молярную массу эквивалента (эквивалентную массу) растворенного вещества, титр легко найти по формуле:

$$T = \frac{C_H \cdot M_3}{1000}$$

5. Выражение состава раствора через его плотность ρ основано на том, что с изменением содержания растворенного вещества в данной массе или объеме раствора плотность также изменяется.

Для быстрого, но приближенного определения плотности жидкости служит *ареометр*. Он представляет собой поплавков с дробью или ртутью и узким отростком – трубкой, в которой находится шкала с делениями. Ареометр

погружается в различных жидкостях на различную глубину. При этом он вытесняет объемы этих жидкостей одной и той же массы, равной массе ареометра, а, следовательно, обратно пропорциональные их плотности.

Для определения плотности раствор наливают в высокий цилиндр и опускают ареометр так, чтобы он не касался стенок сосуда. То деление шкалы, до которого ареометр погружается в жидкость, показывает плотность этой жидкости. Показания ареометра отмечают по нижнему краю мениска.

Существуют и специально градуированные ареометры для измерения серной кислоты, спирта, нефтепродуктов, молока и т. д.

От плотности раствора можно перейти к его составу, пользуясь таблицами. Если в таблице нет величины, отвечающей значению на шкале ареометра, а есть близкие значения, то массовую долю вычисляют методом интерполяции (определение промежуточной величины по двум известным крайним).

Пример расчета концентрации раствора по его плотности.

1. Измеряют плотность раствора ареометром. Например, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,200 \text{ г/см}^3$.
2. Находят в таблице (приложение, таблица 1) значения плотностей, в интервале которых находится экспериментальное значение, и соответствующие им концентрации ω (%):
 $\rho_1 = 1,174 \text{ г/см}^3, \omega_1 = 24 \%$
 $\rho_2 = 1,205 \text{ г/см}^3, \omega_2 = 28 \%$
3. Считают, что в этих интервалах концентрация раствора изменяется прямо пропорционально изменению плотности раствора. Находят разницу концентраций для соответствующей разницы плотностей:
 $\Delta_1 = \rho_2 - \rho_1 = 1,205 - 1,174 = 0,031 \text{ г/см}^3$
 $\Delta_2 = \omega_2 - \omega_1 = 28 - 24 = 4 \%$
4. Находят разницу между плотностью данного раствора и меньшей табличной величиной:
 $\Delta_3 = \rho - \rho_1 = 1,200 - 1,174 = 0,026 \text{ г/см}^3$

5. На основании пропорции находят поправку к концентрации раствора:

$$\Delta_4 = \frac{\Delta_3 \cdot \Delta_2}{\Delta_1} = \frac{0,026 \cdot 4}{0,031} = 3,35\%$$

6. Находят истинную концентрацию раствора:

$$\omega (\%) = \omega_1 + \Delta_4 = 24 + 3,35 = 27,35 \%$$

Лабораторная работа № 1

Приготовление растворов заданных концентраций

Оборудование: аналитические весы; теххимические весы; набор ареометров; мерные колбы на 50, 100, 200, 250 мл; мерные цилиндры емкостью на 50, 100, 250 мл; стаканы емкостью на 100 и 250 мл; воронки; пустые склянки для растворов; стеклянные палочки; шпатели и капсуляторки; резиновые груши; пипетки; стаканчики для взвешивания; фильтры.

Реактивы: дистиллированная вода; твердые соли $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , NaCl , $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; твердый NaOH ; концентрированные растворы HCl , CH_3COOH , H_2SO_4 .

Ход работы

1. Выполнить расчеты по предложенным вариантам.

2. Приготовить растворы указанных концентраций по заданию преподавателя.

Вариант № 1.

- а) Приготовить 100 г 5%-ного раствора сульфата кобальта CoSO_4 из кристаллогидрата.
- б) Приготовить 100 мл 2М раствора гидроксида натрия NaOH из твердого основания.
- в) Приготовить 100 мл 1н раствора соляной кислоты HCl из концентрированного раствора.

Вариант № 2.

- а) Приготовить 100 г 10%-ного раствора гексацианоферрата(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ из твердой соли.

- б) Приготовить 100 мл 1н раствора сульфата меди CuSO_4 из кристаллогидрата.
- в) Приготовить 100 мл 1М раствора уксусной кислоты CH_3COOH из концентрированного раствора.

Вариант № 3.

- а) Приготовить 100 г 10%-ного раствора гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ из кристаллогидрата.
- б) Приготовить 100 мл 1н раствора серной кислоты H_2SO_4 из концентрированного раствора.
- в) Приготовить 100 мл 1М раствора хлорида натрия NaCl из твердой соли.

Вариант № 4.

- а) Приготовить 100 г 5%-ного раствора сульфата меди CuSO_4 из кристаллогидрата.
- б) Приготовить 100 мл 2М раствора гидроксида натрия NaOH из твердого основания.
- в) Приготовить 50 мл 2н раствора серной кислоты H_2SO_4 из концентрированного раствора.

Вариант № 5.

- а) Приготовить 90 г 5%-ного раствора карбоната натрия Na_2CO_3 из твердой соли.
- б) Приготовить 100 мл 1М раствора сульфата никеля NiSO_4 из кристаллогидрата.
- в) Приготовить 50 мл 0,1н раствора соляной кислоты HCl из концентрированного раствора.

Вариант № 6.

- а) Приготовить 150 г 5%-ного раствора карбоната натрия Na_2CO_3 из твердой соли.
- б) Приготовить 50 мл 1н раствора соляной кислоты HCl из концентрированного раствора.
- в) Приготовить 200 мл 1 М раствора хлорида натрия NaCl из твердой соли.

Вариант № 7.

- а) Приготовить 80 г 5%-ного раствора сульфата кобальта CoSO_4 из кристаллогидрата.
- б) Приготовить 50 мл 1М раствора уксусной кислоты CH_3COOH из концентрированного раствора.
- в) Приготовить 100 мл 2 н раствора гидроксида натрия NaOH из твердого основания.

Вариант № 8.

- а) Приготовить 110 г 5%-ного раствора сульфата меди CuSO_4 из кристаллогидрата.
- б) Приготовить 250 мл 1М раствора уксусной кислоты CH_3COOH из концентрированного раствора.
- в) Приготовить 50 мл 1н раствора сульфата кобальта CoSO_4 из кристаллогидрата.

Вариант № 9.

- а) Приготовить 120 г 5%-ного раствора карбоната натрия Na_2CO_3 из твердой соли.
- б) Приготовить 250 мл 1М раствора серной кислоты H_2SO_4 из концентрированного раствора.
- в) Приготовить 50 мл 2н раствора хлорида натрия NaCl из твердой соли.

Вариант № 10.

- а) Приготовить 85 г 3%-ного раствора хлорида натрия NaCl из твердой соли.
- б) Приготовить 200 мл 1М раствора соляной кислоты HCl из концентрированного раствора.
- в) Приготовить 50 мл 1н раствора сульфата никеля NiSO_4 из кристаллогидрата.

III ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В гравиметрическом анализе используют прямое измерение массы вещества при помощи взвешивания. Определяемую составную часть выделяют либо в чистом виде, либо в виде соединения. Основным измерительным прибором являются аналитические весы. Гравиметрический анализ основан на законе сохранения массы вещества, законе постоянства состава и законе эквивалентов.

Гравиметрический метод обеспечивает высокую точность, не требует сложной аппаратуры и доступен для любой химической лаборатории, но определения требуют больших затрат времени.

Гравиметрические определения делят на три вида:

1. Определяемую составную часть выделяют и взвешивают.
2. Определяемую составную часть удаляют, а остаток взвешивают.
3. Определяемую составную часть превращают в химическое соединение – гравиметрическую форму – и взвешивают.

Третий тип определения является наиболее распространенным.

В ходе гравиметрического анализа определяемое вещество переводят в малорастворимое соединение (используется метод осаждения). Осадок выделяют, высушивают, прокаливают и взвешивают. В ходе определения можно выделить две формы вещества: осаждаемую и гравиметрическую. Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора, называется осаждаемой формой. Соединение, в виде которого происходит взвешивание, называется гравиметрической формой.

Гравиметрические методы, связанные с получением осадков, включают следующие операции:

- 1) отбор средней пробы;
- 2) расчет навески;
- 3) взятие навески;
- 4) растворение навески;

- 5) осаждение;
- 6) фильтрование и промывание осадка;
- 7) высушивание, озоление и прокаливание осадка;
- 8) расчет результатов анализа.

Лабораторная работа № 2

Определение бария в хлориде бария

Оборудование: теххимические весы; аналитические весы; муфельная печь; сушильный шкаф; химические стаканы на 100 мл; конические колбы на 250 мл; бюксы с крышками; шпатели; стеклянные палочки; воронки для фильтрования; фарфоровые тигли; эксикатор; электроплитка с закрытой спиралью; спиртовки; спички; тигельные щипцы; металлические треугольники; штативы; фильтры (синяя лента); пипетки; груши резиновые.

Реактивы: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч. или ч.д.а.); 1н раствор серной кислоты; 2н раствор соляной кислоты; 0,5н раствор нитрата серебра; дистиллированная вода.

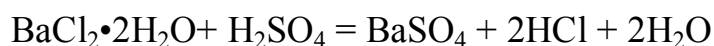
Ход работы

1. Отбор средней пробы.

Состав отобранной средней пробы должен соответствовать среднему химическому составу исследуемого материала. Проба должна быть однородна, измельчена и хорошо перемешана.

2. Расчет навески.

Из отобранной пробы для анализа берут навеску. Навеску рассчитывают исходя из характера и количества образующегося осадка (осаждаемой формы). Получаемый осадок должен иметь как можно меньшую растворимость, о которой судят по величине произведения растворимости (ПР). Поэтому определение бария с наименьшими потерями можно проводить в виде BaSO_4 . Осадок сульфата бария является тяжелым мелкокристаллическим осадком, поэтому его масса должна быть около 0,4 г. Реакция протекает по уравнению:



Рассчитывают массу $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, необходимую для получения указанного количества гравиметрической формы.

3. Взятие навески.

На технохимических весах взвешивают чистый сухой бюкс и вносят в него рассчитанное количество $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Затем бюкс с навеской взвешивают на аналитических весах (m_1). Переносят навеску в колбу на 250 мл. Определяют точную массу бюкса без навески (m_2). По разности двух взвешиваний определяют массу навески: $m_H = m_1 - m_2$.

4. Растворение навески.

В колбу с навеской наливают 100 мл дистиллированной воды, образуется разбавленный раствор с концентрацией около 0,5%. Для лучшего осаждения и предупреждения коллоидообразования к раствору добавляют 2,5 мл 2н раствора соляной кислоты и перемешивают.

5. Осаждение.

В качестве осадителя используют 1н раствор серной кислоты. Расчет осадителя проводят исходя из уравнения реакции. Для осаждения молярной массы эквивалента $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, равной 122 г/моль, нужно взять 1000 мл 1н раствора серной кислоты. Отсюда:

$$x = \frac{122 \text{ г} - 1000 \text{ мл}}{122} \text{ мл}$$

Для полноты осаждения бария количество осадителя берут в полуторакратном избытке.

Рассчитанный объем 1н раствора серной кислоты и 30 мл дистиллированной воды помещают в химический стакан и, закрыв стакан часовым стеклом, ставят на водяную баню. Колбу с растворенной навеской также нагревают на водяной бане. Растворы нагревают почти до кипения (кипятить не нужно). Затем очень медленно, по каплям, приливают горячий раствор серной кислоты к горячему раствору хлорида бария при постоянном перемешивании стеклянной палочкой. После приливания всего объема

осадителя, стеклянную палочку вынимают и промывают над колбой дистиллированной водой. Колбу с осадком оставляют на водяной бане до полного осветления жидкости над осадком. Эти условия способствуют росту кристаллов.

После осветления раствора проверяют полноту осаждения. Для этого по стенке колбы добавляют осторожно 2-3 капли осадителя. Если в месте соприкосновения осадителя с раствором появляется муть, то добавляют еще 2-3 мл раствора серной кислоты. Отсутствие помутнения свидетельствует о полноте осаждения.

Затем колбу с осадком закрывают фильтровальной бумагой и оставляют до следующего занятия. В это время происходит процесс созревания осадка, который сопровождается растворением мелких и ростом крупных кристаллов.

6. Фильтрация и промывание осадка.

Для фильтрации осадка сульфата бария используют наиболее плотные обеззоленные фильтры «синяя лента». Сложенный вчетверо фильтр раскрывают и вставляют в сухую чистую воронку. Край фильтра должен быть на 5-10 мм ниже края воронки. Затем воронку с фильтром устанавливают в кольцо и подставляют под нее чистый стакан. Аккуратно, не взмучивая осадка, декантируют жидкость из колбы по стеклянной палочке на фильтр. Палочку держат над воронкой слегка наклонно, так, чтобы ее нижний конец не касался фильтра. Уровень жидкости не должен достигать края фильтра по крайней мере на 5 мм.

После того, как жидкость с осадка будет слита, осадок 2-3 раза промывают декантацией, приливая по 10 мл промывной жидкости. В качестве промывной жидкости используют воду, подкисленную H_2SO_4 (1 мл H_2SO_4 на 250 мл дистиллированной воды). Затем осадок переносят на фильтр, приливая небольшие порции промывной жидкости. Для удаления частиц осадка со стенок колбы, их протирают небольшими кусочками фильтровальной бумаги, которые потом бросают на фильтр с осадком. В колбе и на стеклянной палочке не должно остаться частиц осадка.

После перенесения осадка на фильтр приступают к его промыванию на фильтре. Промывание продолжают до отрицательной реакции на полноту промывания. Для этого в пробирку отбирают 1 мл фильтрата и добавляют 2-3 капли раствора нитрата серебра. О чистоте промывания свидетельствует отсутствие мути. Затем осадок промывают горячей дистиллированной водой, чтобы удалить сульфат-ионы. Промывание прекращают, если фильтрат не дает мути с раствором хлорида бария.

7. Высушивание, озоление и прокаливание осадка.

Воронку с осадком помещают в сушильный шкаф. После высушивания фильтр с осадком должны остаться слегка влажными, так как сухой фильтр при сворачивании становится ломким. Фильтр с осадком сворачивают в спираль и переносят в фарфоровый тигель. Тигель предварительно должен быть высушен до постоянной массы и взвешен на аналитических весах.

Тигель с осадком устанавливают на фарфоровый треугольник и на небольшом пламени обугливают фильтр. Необходимо следить, чтобы бумага не загорелась. После прекращения выделения пара и дыма, тигель при помощи тигельных щипцов переносят в муфельную печь, где при температуре 800°C происходит прокаливание осадка. После прокаливания тигель с помощью тигельных щипцов помещают в эксикатор и, после охлаждения тигля, взвешивают на аналитических весах. Процедуру прокаливания и взвешивания осадка повторяют несколько раз до постоянной массы.

8. Расчет результатов анализа.

Содержание бария $\omega_{\text{ЭКСП}}$ (в %) рассчитывают по формуле:

$$\omega_{\text{ЭКСП}} = \frac{m_{\text{Г.Ф.}} \cdot F \cdot 100}{m_{\text{Н}}}, \text{ где}$$

$m_{\text{Г.Ф.}}$ – масса гравиметрической формы, г;

$m_{\text{Н}}$ – масса навески, г;

F – гравиметрический фактор 0,5884;

Теоретическое содержание бария $\omega_{\text{ТЕОР}}$ (в %) в хлориде бария находят по формуле:

$$\omega_{\text{теор.}} = \frac{M(\text{Ba})}{M(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} \cdot 100\% = \frac{137,34 \cdot 100}{244,28} = 56,22\%$$

Абсолютная ошибка:

$$A_{\text{абс.}} = \omega_{\text{теор.}} - \omega_{\text{эксп.}}$$

Относительная ошибка:

$$A_{\text{отн.}} = \frac{\omega_{\text{теор.}} - \omega_{\text{эксп.}}}{\omega_{\text{теор.}}} \cdot 100\%$$

IV ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Титриметрический анализ является методом количественного анализа, основанный на точном измерении объемов реагирующих веществ. *Титрование* – это процесс приливания раствора с известной концентрацией к раствору с неизвестной концентрацией для установления точно эквивалентного количества. Для проведения титриметрических определений необходимы растворы с точно известной концентрацией, которые называют стандартными или титрованными. Приготовить стандартный раствор можно тремя способами:

- по точной навеске, если вещество устойчиво, хорошо растворимо, является химически чистым и его состав строго соответствует определенной формуле;
- по приближенной навеске с последующей стандартизацией раствора по первичному стандарту;
- из фиксанала.

В зависимости от типа используемых химических реакций различают следующие методы титриметрического анализа:

- методы кислотно-основного титрования, основанные на реакции нейтрализации;
- методы окисления-восстановления, основанные на взаимодействии между окислителем и восстановителем;
- методы комплексообразования, основанные на образовании малодиссоциирующих комплексных ионов или молекул;
- методы осаждения, основанные на образовании малорастворимых соединений;

Важнейшим моментом в титриметрическом анализе является установление точки эквивалентности. В этой точке концентрации реагирующих веществ эквивалентны. Для установления точки эквивалентности используют разные способы индикации: самоиндикация; специальные индикаторы; физико-химические способы. В кислотно-основном титровании используют

индикаторы – химические соединения, изменяющие окраску в зависимости от среды раствора (от величины рН). Наиболее известными среди них являются лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый. Выбор индикатора для данного определения осуществляется на основании кривых титрования. Кривая кислотно-основного титрования показывает зависимость рН раствора от степени его оттитрованности и характеризуется скачком титрования и точкой эквивалентности. Индикатор может быть применим в том случае, если интервал значений рН, в котором меняется окраска индикатора, лежит в области скачка титрования.

Лабораторная работа № 3

Определение содержания карбоната натрия в растворе

методом кислотно-основного титрования

Оборудование: теххимические весы; аналитические весы; стаканчики для взвешивания (бюксы); капсуляторки и шпатели; набор ареометров; мерный цилиндр на 100 мл; мерные колбы на 500 мл и на 100 мл; конические колбы для титрования на 100 мл; химические стаканы на 100 и 250 мл; бюретки; пипетки; воронки стеклянные; груши резиновые; фильтры.

Реактивы: концентрированная соляная кислота; раствор карбоната натрия; тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; метиловый оранжевый; дистиллированная вода.

Ход работы

Ход определения состоит из нескольких этапов:

- приготовление раствора соляной кислоты приближенной концентрации;
- приготовление стандартного раствора тетрабората натрия;
- стандартизация раствора соляной кислоты по тетраборату натрия;
- определение содержания карбоната натрия в растворе.

1. Приготовление раствора HCl приближенной концентрации.

Соляная кислота относится к числу реактивов, из которых нельзя приготовить раствор по точной навеске. Поэтому сначала готовят раствор

приближенной концентрации, а затем его стандартизируют. Определение объема соляной кислоты, необходимой для приготовления 500 мл 0,1н раствора рассчитывают по формулам:

$$C_n = \frac{m}{M_3 \cdot V}, \text{ откуда } m = C_3 \cdot M_3 \cdot V$$

$$M_3(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 36,5 \cdot 0,5 = 1,825 \text{ г.}$$

С помощью ареометра определяют плотность (ρ) концентрированной соляной кислоты, имеющейся в лаборатории, и по таблице находят массовую долю (ω %) соляной кислоты в растворе.

Определяют массу концентрированного раствора соляной кислоты, необходимую для приготовления 500 мл 0,1н раствора HCl:

$$\omega(\%) = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{раствора})} \cdot 100\%$$

$$m(\text{раствора}) = \frac{m(\text{вещества})}{\omega} \cdot 100\% = \frac{1,825 \cdot 100}{\omega}, \text{ г.}$$

Определяют объем концентрированного раствора соляной кислоты, необходимый для приготовления 500 мл 0,1н раствора HCl:

$$V = \frac{m(\text{раствора})}{\rho} = \frac{1,825 \cdot 100}{\omega \cdot \rho} \text{ мл.}$$

В мерную колбу на 500 мл наливают 200 мл дистиллированной воды, добавляют отмеренный пипеткой рассчитанный объем концентрированной соляной кислоты, перемешивают и доливают дистиллированной водой до метки.

2. Приготовление стандартного раствора тетрабората натрия.

Раствор тетрабората натрия, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, с концентрацией $C_3 = 0,1\text{н}$ готовят по точной навеске, рассчитанной по формуле:

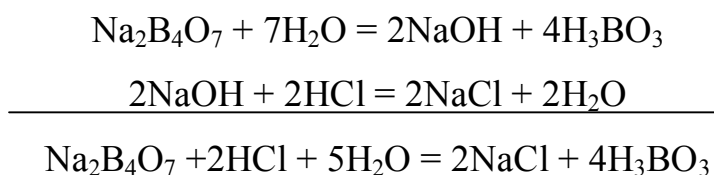
$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = C_3 \cdot M_3 \cdot V = 0,1 \cdot 190,68 \cdot 0,1 = 1,9068 \text{ г.}$$

Навеску 1,9068 г взвешивают на аналитических весах в бюксе и высыпают ее через сухую воронку в мерную колбу на 100 мл. В колбу наливают 30-40 мл горячей дистиллированной воды и перемешивают

содержимое до полного растворения соли. Затем доливают дистиллированной водой до метки.

3. Стандартизация раствора соляной кислоты по тетраборату натрия.

Точную концентрацию раствора соляной кислоты устанавливают прямым титрованием раствора тетрабората натрия. В основе процесса стандартизации лежит реакция:



В результате реакции идет накопление ортоборной кислоты. Следовательно, pH в точке эквивалентности будет меньше 7, и в качестве индикатора следует брать метиловый оранжевый.

Бюретку промывают небольшим количеством раствора соляной кислоты, заполняют «носик» и доводят раствор кислоты до нулевой отметки. В коническую колбу на 100 мл переносят пипеткой точно 10 мл раствора тетрабората натрия, добавляют 1-2 капли метилового оранжевого и титруют из бюретки раствором соляной кислоты до появления розовой окраски. Определяют объем кислоты, пошедший на титрование. Титрование повторяют три раза, каждый раз доводя уровень кислоты в бюретке до нулевой отметки. Рассчитывают средний объем HCl, пошедший на титрование. По формулам рассчитывают эквивалентную концентрацию и титр кислоты:

$$C_3(\text{HCl}) = \frac{C_3(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{V(\text{HCl})}, \text{ моль/л}$$

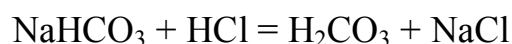
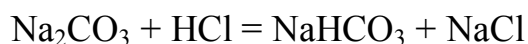
$$T(\text{HCl}) = \frac{C_3(\text{HCl}) \cdot M_3(\text{HCl})}{1000}, \text{ г/мл}$$

Результаты каждого титрования и вычислений заносят в таблицу:

№ п/п	Объем р-ра Na ₂ B ₄ O ₇ , мл	Сведения о растворе HCl			
		V р-ра, мл	V _{ср} , мл	C _э , моль/л	T, г/мл
1	10				
2	10				
3	10				

4. Определение содержания карбоната натрия в растворе.

Определение проводят путем прямого титрования раствором соляной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого. Титрование основано на реакциях:



Бюретку заполняют раствором соляной кислоты. В коническую колбу помещают с помощью пипетки 10 мл анализируемого раствора карбоната натрия и 1-2 капли метилового оранжевого. Титруют при перемешивании до перехода окраски из желтой в розовую. Отмечают объем кислоты, пошедший на титрование. Определение повторяют три раза. Рассчитывают среднее значение объема кислоты, эквивалентную концентрацию и титр раствора карбоната натрия. Результаты титрования и расчетов заносят в таблицу:

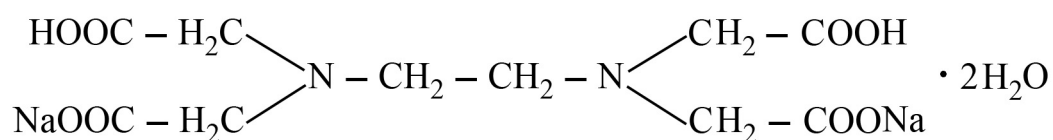
№ п/п	Объем р-ра HCl, мл	V(HCl)ср, мл	Сведения о растворе Na ₂ CO ₃		
			Vр-ра, мл	Cэ, моль/л	T, г/мл
1			10		
2			10		
3			10		

Лабораторная работа № 4

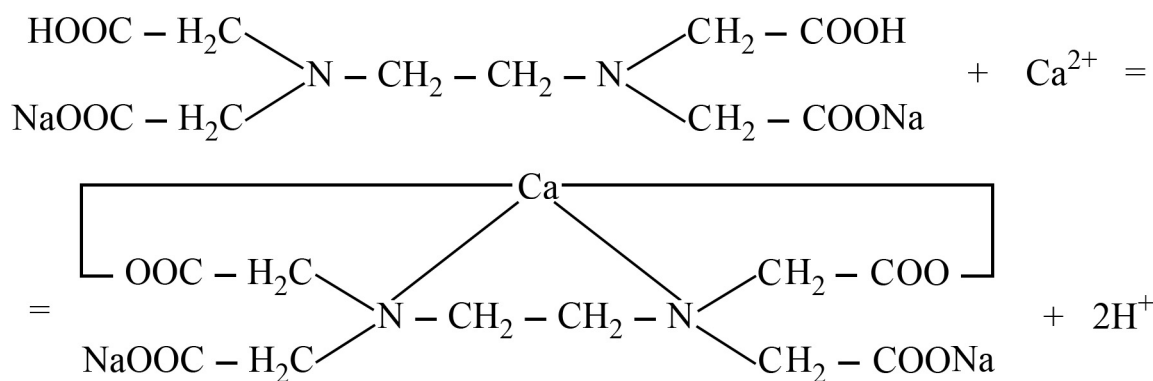
Определение содержания кальция, магния и общей жесткости воды

методом комплексометрического титрования

Методы комплексометрии основаны на реакциях комплексообразования с участием комплексонов. Комплексоны – это производные аминополикарбоновых кислот, способные образовывать устойчивые комплексные соединения с ионами Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺ и другими катионами. Наиболее частое применение находит двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, комплексон III, трилон Б):



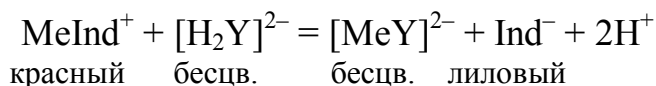
С ионами металлов ЭДТА образует внутрикомплексные соли:



Для фиксирования точки эквивалентности в качестве индикаторов используют металлохромные индикаторы. Наиболее часто применяют мурексид и хромоген черный (эриохром черный Т). Мурексид является аммонийной солью пурпурной кислоты. Его анион Ind^- взаимодействует в щелочной среде с двухзарядными катионами по реакции:

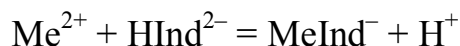


Комплексы металлов с мурексидом имеют красную окраску. Они менее устойчивы, чем комплексы этих металлов с ЭДТА. При титровании катионы переходят от MeInd^+ к ЭДТА, а анионы индикатора освобождаются и придают раствору лиловую окраску:

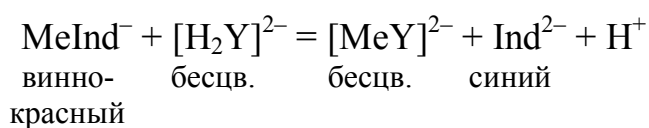


Мурексид в основном используют для определения ионов кальция, меди и никеля. Титрование проводят в щелочной среде при $\text{pH} \approx 12$.

Эриохром черный в щелочной среде ($\text{pH} \approx 8-10$) образует с ионами металлов комплексы винно-красного цвета:



При титровании комплекс разрушается и ионы металла связываются с ЭДТА в более прочное комплексное соединение. Анионы индикатора переходят в раствор и окрашивают его в синий цвет:



Суммарное содержание солей кальция и магния в воде определяет ее общую жесткость. Она делится на карбонатную и некарбонатную. Первая обусловлена присутствием гидрокарбонатов кальция и магния, которые при кипячении разлагаются:



Поэтому карбонатную жесткость называют временной жесткостью.

Жесткость, остающаяся после кипячения, называется постоянной. Она обусловлена сульфатами или хлоридами кальция и магния. Сумма временной и постоянной жесткости составляет общую жесткость. Величина общей жесткости варьирует в зависимости от типа пород и почв, слагающих бассейн водосбора, а также от сезона года. При жесткости до 4 мг-экв/л вода считается мягкой; 4 – 8 мг-экв/л – средней жесткости; 8 – 12 мг-экв/л – жесткой; более 12 мг-экв/л – очень жесткой. Величина общей жесткости в источниках централизованного водоснабжения в соответствии с требованиями СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» допускается до 7 мг-экв/л, в отдельных случаях по согласованию с санитарно-эпидемиологическими службами – до 10 мг-экв/л. По нормам ВОЗ оптимальная жесткость питьевой воды составляет 1,0-2,0 мг-экв/л.

Комплексометрическое определение жесткости основано на образовании прочного комплексного соединения ионов кальция и магния с ЭДТА.

Оборудование: шпатели; конические колбы для титрования на 250 мл; химические стаканы на 100 и 250 мл; бюретки; пипетки Мора на 100 мл; воронки; груши резиновые; фильтры.

Реактивы: 0,05н раствор трилона Б; аммиачный буферный раствор; 2н раствор гидроксида натрия; 2н раствор соляной кислоты; бромная вода; водопроводная вода; дистиллированная вода; индикаторы: мурексид; эриохром черный Т.

Приготовление реактивов.

1. Этилендиаминтетраацетат натрия (трилон Б, комплексон III), 0,05н раствор. В дистиллированной воде растворяют 9,3 г дигидрата трилона Б и доводят объем до 1 л. Титр устанавливают по 0,05н раствору сульфата магния. Для этого 10 мл раствора сульфата магния вносят в колбу для титрования, прибавляют 5 мл буферного раствора и 20-30 мг сухого индикатора эриохрома черного Т. Титруют при сильном перемешивании раствором трилона Б до изменения окраски на синюю с зеленоватым оттенком.
2. Аммиачный буферный раствор. В дистиллированной воде растворяют 10 г хлорида аммония, добавляют 50 мл 25% аммиака и доводят до 500 мл дистиллированной водой.
3. Сульфат магния, 0,05н раствор. В мерной колбе на 100 мл растворяют в дистиллированной воде 0,6162 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и доводят водой до метки.
4. Индикаторы, сухие смеси: а) Растирают в ступке 0,5 г мурексида и 100 г хлорида натрия; б) Растирают в ступке 0,25 г эриохрома черного Т и 50 г хлорида натрия.

Ход работы

Сначала проводят определение кальция. Для этого в коническую колбу на 250 мл вносят 100 мл водопроводной воды, добавляют 2 мл 2н раствора гидроксида натрия и 10-15 мг сухой смеси индикатора мурексида. Медленно титруют раствором трилона Б при помешивании до перехода окраски из красной до лиловой. Определяют объем трилона Б, пошедший на титрование. Определение проводят три раза и рассчитывают средний объем трилона Б. Концентрацию ионов кальция (мг/л) рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{20,04 \cdot C_n \cdot K \cdot V_T \cdot 1000}{V}, \text{ где}$$

20,04 – молярная масса эквивалента кальция; C_n – нормальная концентрация трилона Б; K – поправочный коэффициент к титру раствора трилона Б; V_T – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, мл; V – объем пробы, взятой для титрования, мл.

Для получения результатов в мг-экв/л расчет проводят по формуле:

$$A = \frac{C_n \cdot K \cdot V_T \cdot 1000}{V},$$

где обозначения те же.

Для определения магния пробу нейтрализуют 2 мл 2н раствора соляной кислоты. Разложение мурексида ускоряется нагреванием или добавлением капли бромной воды. Затем прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, 0,1 г индикатора эриохром черный Т и титруют до перехода винно-красной окраски в синюю. По результатам титрования трех проб определяют среднее значение объема трилона Б, пошедшего на титрование. Концентрацию ионов магния (мг/л) рассчитывают по формуле:

$$B = \frac{12,16 \cdot C_n \cdot K \cdot V_T \cdot 1000}{V}, \text{ где}$$

12,16 – молярная масса эквивалента магния; C_n – нормальная концентрация трилона Б; K – поправочный коэффициент к титру раствора трилона Б; V_T – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, мл; V – объем пробы, взятой для титрования, мл.

Для получения результатов в мг-экв/л расчет проводят по формуле:

$$B = \frac{C_n \cdot K \cdot V_T \cdot 1000}{V},$$

где обозначения те же.

Общую жесткость рассчитывают по формуле:

$$Ж = A + B, \text{ где}$$

A – содержание кальция в мг-экв/л;

B – содержание магния в мг-экв/л;

По результатам анализа делают вывод о степени жесткости исследуемой воды и соответствии величины жесткости требованиям СанПиН.

У ЭКСТРАКЦИЯ

Экстракция – это процесс разделения и концентрирования веществ, основанный на распределении между двумя несмешивающимися фазами, водной и органической. Органическое вещество, ответственное за образование экстрагируемого соединения, называется *экстрагентом*. Для улучшения физических и экстракционных свойств экстрагента добавляют разбавитель – инертный органический растворитель. Органическая фаза, содержащая экстрагируемое соединение, и отделенная от водной фазы (*рафината*), называется *экстрактом*. Процесс экстракции основан на законе распределения и характеризуется коэффициентом распределения. Коэффициент распределения, D – это отношение общей концентрации вещества в органической фазе к его общей концентрации в водной фазе.

$$D = C_O / C_B$$

Чем больше коэффициент распределения отличается от единицы, тем эффективнее экстракция.

Преимуществами экстракции являются универсальность, простота и экспрессность. Для проведения экстракции используют делительные воронки.

Лабораторная работа № 5

Разделение смеси катионов $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Mg(II)$, $Mn(II)$, $Al(III)$

Оборудование: делительные воронки на 100 мл; штатив с пробирками; пипетки; стеклянные палочки; химические стаканы на 100 мл; груши резиновые; УФ лампа; универсальная индикаторная бумага.

Реактивы: исследуемый раствор смеси солей меди(II), цинка, магния, марганца(II) и алюминия; 2М раствор соляной кислоты; 2М раствор аммиака; 2М раствор гидроксида натрия; 1% раствор диэтилдитиокарбамата натрия (ДЭДТК); хлороформ; смесь хлороформ – ацетон 1:1; четыреххлористый углерод; 0,1% раствор дитизона в четыреххлористом углероде; 1% раствор 8-

оксихинолина в хлороформе; 1% раствор хинализарина; дистиллированная вода.

Ход работы

1. Отделение меди.

В делительную воронку помещают 2-3 мл исследуемого раствора солей, добавляют 2 мл 2М раствора соляной кислоты и по каплям 2 мл 1% раствора диэтилдитиокарбамата натрия (до прекращения выделения осадка). Приливают 2-3 мл хлороформа и, закрыв воронку пробкой, интенсивно встряхивают 2-3 минуты. После расслаивания фазы разделяют, сливая органическую фазу в пробирку, и повторяют экстракцию, для чего к водной фазе в делительной воронке добавляют 1-2 мл хлороформа. Встряхивают 2-3 минуты и, после расслаивания, фазы разделяют. Экстракцию повторяют до тех пор, пока слой хлороформа не будет окрашиваться в коричневый цвет. Водная фаза содержит катионы Zn(II), Mg(II), Mn(II), Al(III).

2. Отделение Zn(II) и Mn(II) от Mg(II) и Al(III).

К водной фазе в делительной воронке после отделения меди по каплям добавляют 2 мл аммиака до pH = 5-6, 1-2 мл 1% раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 2 мл смеси хлороформ-ацетон и встряхивают 2-3 минуты. После расслаивания фазы разделяют, сливая органическую фазу в другую делительную воронку. Органическая фаза содержит диэтилдитиокарбаматы Zn(II) и Mn(II), водная – ионы Mg(II) и Al(III).

3. Разделение Zn(II) и Mn(II).

К органической фазе, содержащей Zn(II) и Mn(II), в делительной воронке добавляют 3 мл 2М раствора соляной кислоты для реэкстракции Zn(II) и встряхивают 2-3 минуты. После расслаивания фазы разделяют. Органическая фаза окрашена в коричнево-фиолетовый цвет и содержит диэтилдитиокарбамат марганца, а реэкстракт – ионы Zn(II).

4. Обнаружение Zn(II).

К 1 мл реэкстракта добавляют 2 м раствор аммиака до pH = 5-6, добавляют 0,5 мл четыреххлористого углерода и 2 капли раствора дитизона в

CCl_4 . Закрывают пробирку пробкой и энергично встряхивают 2-3 минуты. В присутствии цинка органическая фаза окрашивается в малиново-красный цвет.

5. Отделение и обнаружение Al(III) .

В полученной водной фазе, содержащей Mg(II) и Al(III) , проверяют pH, который должен быть равен 5-6, добавляют 2 мл раствора 8-оксихинолина в хлороформе, встряхивают 2-3 минуты. Органическую фазу сливают в пробирку, а к водной фазе добавляют еще 1 мл 8-оксихинолина и снова встряхивают 2-3 минуты. Экстракцию повторяют до отрицательной реакции на Al(III) (отсутствие люминесценции органической фазы в УФ-свете). После расставания фазы разделяют, в водной фазе обнаруживают Mg(II) .

6. Обнаружение Mg(II) .

1 мл водной фазы переносят в пробирку, добавляют 2 капли хинализарина и 2-3 капли 2М раствора гидроксида натрия. В присутствии Mg(II) появляется сине-фиолетовая окраска.

VI ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматография – это метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на различном распределении их между двумя несмешивающимися фазами – подвижной и неподвижной. В качестве неподвижной фазы используют твердый сорбент или пленку жидкости, нанесенную на носитель. Подвижной фазой может быть газ или жидкость. Хроматографические методы классифицируют по различным признакам.

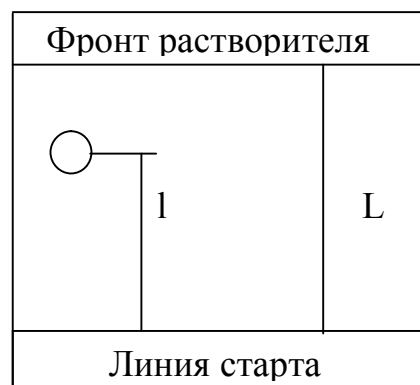
1. По агрегатному состоянию: газовая, жидкостная, газо-жидкостная.
2. По механизму разделения: комплексообразовательная, адсорбционно-распределительная, осадочная, окислительно-восстановительная, ионообменная.
3. По форме проведения: колоночная, капиллярная, плоскостная (бумажная, тонкослойная).

Лабораторная работа № 6

Разделение и обнаружение катионов методом одномерной бумажной хроматографии

Для проведения бумажной хроматографии используют хроматографическую бумагу – это фильтровальная бумага особой плотности и чистоты. Преимуществом этого метода является простота аппаратуры; введение подвижной фазы осуществляется простым погружением полосы бумаги в сосуд с подвижной фазой. Неподвижной фазой чаще всего является вода. Подвижная жидкость поднимается по бумаге за счет капиллярных сил и одновременно происходит миграция компонентов исследуемой смеси. Наиболее полного разделения веществ достигают, если их R_f значительно различаются. Максимальная длина хроматограмм обычно 30 см. Этот метод с успехом используют для разделения и обнаружения катионов в смесях.

Для определения положения каждого компонента на хроматограмме необходимо знать величину R_f , которая равна отношению расстояния, l пройденного веществом, к расстоянию L , пройденному растворителем: $R_f = l/L$. Для системы растворителей HCl – ацетон (8 об.% конц. HCl, 5% воды, 87% ацетона) величины R_f приведены в таблице 2.



Оборудование: сосуд для хроматографии (это может быть цилиндр с притертой крышкой, к которой с помощью крючка крепится полоска хроматографической бумаги, или закрытая камера, так как необходимо избегать испарения растворителя с полосы бумаги); полоски хроматографической бумаги шириной 2 см и длиной 20 см; капилляры; песочная баня.

Реактивы: система растворителей (8 об.% конц. HCl, 5% воды, 87% ацетона); насыщенный раствор тиоцианата аммония; ацетон; диметилглиоксим; 1% раствор дитизона в четыреххлористом углероде; конц. аммиак; раствор иодида калия.

Ход работы

1. Нанесение образца на полоску хроматографической бумаги.

На расстоянии 2 см от края бумажной полоски карандашом проводят стартовую линию. Из капилляра в середине этой линии наносят каплю исследуемого раствора. При этом не следует раствор капать, а необходимо прижать капилляр к бумаге, т.е. наносить раствор так, чтобы капля не расплывалась (чем меньше размер, тем более четкой будет хроматограмма). Диаметр пятна обычно составляет 2-3 мм. Пятно обводят карандашом и высушивают над песочной баней. Эту операцию повторяют 2-3 раза.

2. Получение хроматограммы.

Полоску хроматографической бумаги с нанесенной каплей исследуемого раствора опускают в цилиндр так, чтобы ее конец был погружен в растворитель не более чем 0,5 см. Растворитель заранее вносят в цилиндр для насыщения атмосферы камеры парами растворителя. **Пятно не должно погружаться в растворитель.** Бумажная полоска не должна касаться стенок цилиндра. Время хроматографирования составляет 1-1,5 часа. Процесс прекращают, после того как растворитель пройдет от линии старта не менее 10 см. После этого бумажную полоску вынимают, отмечают положение фронта растворителя и тщательно высушивают полоску над песочной баней. Измеряют расстояние между стартовой линией и фронтом растворителя L . Затем по табличным R_f (таблица 2) и экспериментально найденной величине L вычисляют l – высоту подъема зоны каждого катиона из заданной смеси.

Таблица 2 – Величины R_f некоторых катионов.

Катион	R_f	Катион	R_f
Cr(III)	0,023	Cu(II)	0,7
Ni(II)	0,13	Zn(II)	0,94
Al(III)	0,15	Cd(II)	1,0
Mn(II)	0,25	Bi(III)	1,0
Co(II)	0,54	Fe(III)	1,0
Pb(II)	0,70		

3. Обнаружение катионов.

Большинство катионов образуют невидимые зоны, поэтому для их обнаружения хроматограмму обрабатывают растворами органических и неорганических реагентов-проявителей (таблица 3).

Таблица 3 – Реагенты для обнаружения катионов на хроматограмме.

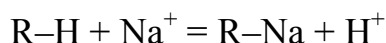
Катион	Реагенты	Цвет зоны
Ni(II)	Диметилглиоксим, пары аммиака	Красный
Co(II)	Тиоцианат калия, насыщенный р-р	Синий
Pb(II)	Иодид калия	Желтый
Zn(II)	Дитизон в CCl_4	Красный

Капилляром с реагентом для обнаружения катионов прикасаются к участку хроматограммы на высоте размещения зоны данного компонента. Появление характерной окраски подтверждает присутствие катиона в исследуемом растворе. При обнаружении ионов кобальта необходимо соблюдать следующие условия: комплекс $\text{Co}(\text{SCN})_4$ неустойчив, поэтому рекомендуется вводить большой избыток тиоцианата. Для проявления зоны, содержащей кобальт, на определенный участок хроматографической полоски наносят каплю насыщенного раствора NH_4SCN и каплю ацетона. Образуется пятно синего цвета.

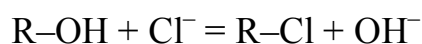
Лабораторная работа № 7

Определение меди в растворе сульфата меди методом колоночной ионообменной хроматографии

Ионный обмен заключается в том, что некоторые вещества, ионообменники (иониты), при погружении в раствор электролита поглощают из него катионы или анионы, выделяя в раствор эквивалентное количество других ионов с зарядом того же знака. Катионообменники обмениваются с раствором катионами, а анионообменники – анионами. Катионообменники (катиониты) содержат в своем составе ионогенные группы кислотного характера: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ и другие. Химическую формулу катионообменника можно изобразить как $\text{R}-\text{H}$ или $\text{R}-\text{Na}$, где R – полимерная матрица. В первом случае ионит находится в H -форме, во втором – в Na -форме. Обмен катионами происходит по реакции:



Анионообменники (аниониты) содержат в своей структуре ионогенные группы основного характера. Их химические формулы могут быть изображены как $\text{R}-\text{OH}$ или $\text{R}-\text{Cl}$. В первом случае анионит находится в OH -форме, во втором – в Cl -форме. Обмен анионами происходит по реакции:



В качестве неподвижной фазы используют неорганические и органические ионообменные материалы, в качестве подвижной фазы – водные растворы.

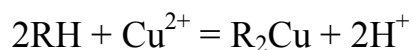
Для проведения ионообменной хроматографии используют хроматографическую колонку, представляющую собой стеклянную трубку длиной 20-50 см и диаметром 1 см. Колонку заполняют ионитом, предварительно промытым и находящимся в Н-, ОН- или солевой форме. Высота ионообменника в колонке должна быть 15-20 см, а слой воды над ионитом – 3-4 см. Подготовленную колонку можно использовать для многократных анализов, проводя после каждой работы регенерацию ионита.

Оборудование: хроматографические колонки, заполненные катионитом КУ-1 в Н-форме; бюретки для титрования; колбы конические на 100 мл для титрования; воронки стеклянные; стаканы химические на 50 и 100 мл; пипетки на 10 мл; груши резиновые; стеклянные палочки; предметные стекла.

Реактивы: исследуемый раствор сульфата меди; 0,1н. раствор гидроксида натрия; 2М раствор соляной кислоты; фенолфталеин; метиловый оранжевый; дистиллированная вода.

Ход работы

Хроматографическую колонку, заполненную катионитом в Н-форме, промывают дистиллированной водой несколько раз до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Пипеткой переносят 10 мл исследуемого раствора сульфата меди в колонку. При прохождении сульфата меди через катионит ионы меди(II) обмениваются на катионы водорода:



Колонку промывают дистиллированной водой и прошедший через колонку раствор собирают в коническую колбу, проверяя содержание кислоты индикатором метиловым оранжевым. Промывание заканчивают, когда вода будет свободна от кислоты. Все пробы собирают и титруют 0,1н раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина до появления бледно-розовой

окраски. Определяют содержание кислоты в растворе, которое эквивалентно содержанию ионов меди(II).

$$T(\text{NaOH}/\text{Cu}^{2+}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{э}}(\text{Cu})}{1000};$$

$$m_{\text{п}}(\text{Cu}^{2+}) = T(\text{NaOH}/\text{Cu}^{2+}) \cdot V(\text{NaOH});$$

$$m_1(\text{Cu}^{2+}) = m_{\text{п}}(\text{Cu}^{2+}) \cdot \frac{1000}{V_{\text{п}}}$$

Объединяя три формулы, получим:

$$m_1(\text{Cu}^{2+}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{э}}(\text{Cu}) \cdot V(\text{NaOH})}{V_{\text{п}}}, \text{ где}$$

$m_{\text{п}}(\text{Cu}^{2+})$ – масса меди в объеме пипетки, г;

$m_1(\text{Cu}^{2+})$ – масса меди в 1 л раствора, г;

$V(\text{NaOH})$ – объем раствора NaOH, пошедший на титрование, мл;

$C(\text{NaOH})$ – эквивалентная концентрация раствора гидроксида натрия;

$M_{\text{э}}(\text{Cu})$ – молярная масса эквивалента меди г/моль;

$V_{\text{п}}$ – объем пипетки, мл.

Рассчитать эквивалентную концентрацию сульфата меди в растворе.

VII 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.

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*.

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. Соответственно спектры называются электронными, колебательными и вращательными.

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.

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 ($\lambda = 400-750$ нм) части спектра осуществляется фотометрическими методами, которые в зависимости от типа используемого прибора делятся на спектрофотометрический и фотоэлектроколориметрический.

ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРИЯ

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 прошедшего 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 скомпенсировать, 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 колориметрии – 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). Молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности раствора с концентрацией 1 моль/л и толщиной оптического слоя 1 см.

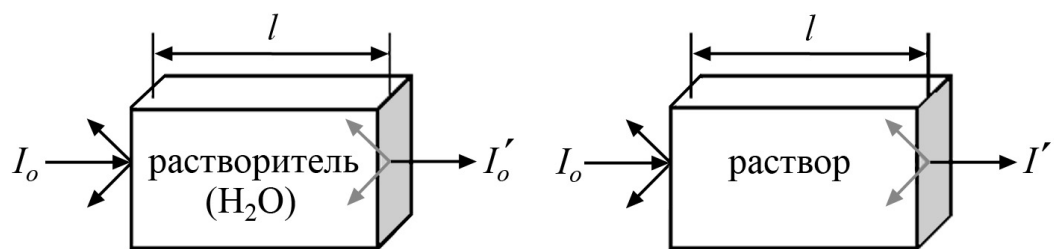


Рис. 1. Прохождение света через окрашенный раствор и растворитель.

Графически зависимость оптической плотности раствора от его концентрации выражается прямой, называемой градуировочным графиком (рис. 2). Очевидно, что молярный коэффициент поглощения ϵ , при фиксированном значении l является тангенсом угла наклона этой прямой и, следовательно, характеристикой чувствительности метода (рис. 2,а).

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

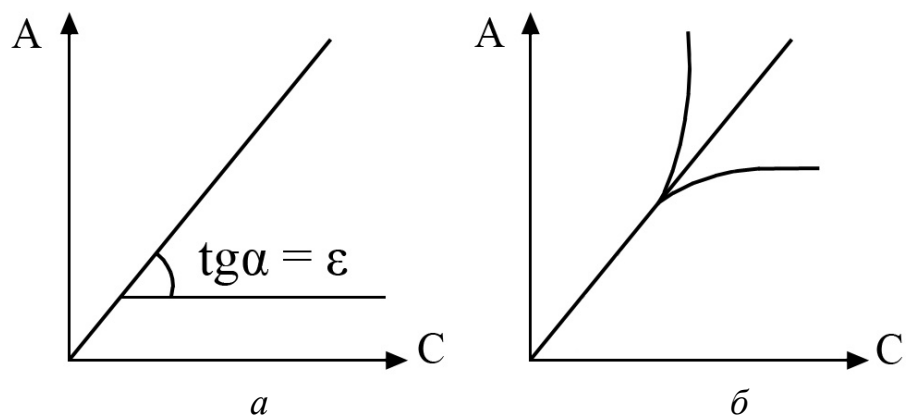


Рис. 2. а) градуировочный график; б) отклонение от закона Бугера-Ламберта-Бера.

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, светопоглощение которого принимается за нуль (раствор сравнения).

В зависимости от способа измерения различают одно- и двухлучевые приборы, от способа монохроматизации – фотоэлектродетекторы 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. Фотоэлектродетекторы используют чаще для проведения серийных определений концентраций веществ.

Колориметрические методы применяют для определения малых количеств веществ, при решении проблем технологического контроля, в санитарно-гигиеническом анализе, в анализе воздуха, воды, почвы.

Лабораторная работа № 8

Определение содержания железа с сульфосалициловой кислотой

Содержание железа в питьевой воде относится к органолептическим показателям (влияющим на цвет, вкус, запах). Железо необходимо организму человека, но только в ограниченных количествах. При длительном употреблении воды с содержанием железа выше нормы человек рискует приобрести различные заболевания печени, крови, аллергические реакции. Вода с повышенным содержанием железа имеет металлический привкус. В воде, содержащей железо, неизбежно развиваются железобактерии – ряска бактерий самого различного класса и уровня опасности для организма человека. По мере нарастания, эти бактерии образуют красно-коричневые наросты в водонапорных резервуарах, водонагревателях и других водопроводных установках. Разлагающаяся масса этих бактерий является причиной неприятного запаха и вкуса воды.

Содержание железа в источниках централизованного водоснабжения нормируется в соответствии с требованиями СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» и допускается до 0,3 мг/л, в отдельных случаях по согласованию с санитарно-эпидемиологическими службами – до 1 мг/л.

Принцип метода: метод основан на взаимодействии ионов железа в щелочной среде с сульфосалициловой кислотой с образованием окрашенного в желтый цвет комплексного соединения. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию железа.

Оборудование: фотоэлектроколориметр; 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 содержится 0,1 мг железа; б) рабочий раствор готовят разбавлением основного дистиллированной водой в мерной колбе в 20 раз. В 1 мл содержится 0,005 мг железа. Применяют свежеприготовленным.

Ход работы

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) в кюветах с толщиной оптического 2 см по отношению к дистиллированной воде, обработанной как проба. Настройку фотоэлектроколориметра и его подготовку к работе проводят в соответствии с инструкцией к прибору. Окраска устойчива в течение 1 месяца. Содержание железа (мкг) находят по калибровочному графику.

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 и проводят анализ как исследуемой воды. Калибровочный график строят в координатах оптическая плотность – содержание железа (мкг). Концентрацию железа рассчитывают по формуле: $X = C/V$, где C – содержание железа, найденное по калибровочному графику, мкг; V – объем пробы, взятой для анализа, мл.

Сравнить полученное значение содержания железа в водопроводной воде с величиной ПДК и сделать вывод о соответствии качества воды требованиям СанПиН.

Лабораторная работа № 9

Определение нитритов с реактивом Грисса

Нитриты относятся к веществам 2 класса опасности. Нитриты нарушают окислительно-восстановительные процессы в организме, разрушают эритроциты в крови. Токсическое действие нитритов проявляется в форме метгемоглобинемии. Нитрозил-ионы окисляют двухвалентное железо гемоглобина в трехвалентное. В результате такого окисления гемоглобин превращается в метгемоглобин, который блокирует центры переноса кислорода. В крови возрастает содержание молочной кислоты, холестерина, лейкоцитов, снижается количество белков. В определенных условиях нитриты, взаимодействуя с вторичными и третичными аминами, образуют нитрозамины – вещества, являющиеся канцерогенами. Содержание нитритов в источниках централизованного водоснабжения нормируется в соответствии с требованиями

СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» и допускается до 3 мг/л.

Принцип метода: метод основан на способности нитритных ионов давать интенсивно окрашенные диазосоединения с первичными ароматическими аминами. При определении используется реакция с сульфаниловой кислотой и α -нафтиламином (реактив Грисса) с образованием розовой окраски, интенсивность которой пропорциональна содержанию нитритов в воде.

Оборудование: фотоэлектроколориметр; 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:

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 с зеленым светофильтром ($\lambda = 530$ нм) по отношению к дистиллированной воде с добавлением реактива Грисса.

Настройку фотоэлектроколориметра и его подготовку к работе проводят в соответствии с инструкцией к прибору.

Содержание нитритов (мкг) находят по калибровочному графику.

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, перемешивают и через 40 мин фотометрируют. Строят калибровочный график в координатах оптическая плотность – содержание нитритов. 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.

Лабораторная работа № 10

Определение аммиака и ионов аммония с реактивом Несслера

Аммиак и ионы аммония относятся к веществам 3 класса опасности. В соответствии с требованиями СанПиН 2.1.4.1074-01 ПДК аммиака составляет 2,0 мг/л (лимитирующий показатель вредности – токсикологический). По данным ВОЗ содержания аммония не должно превышать 0,5 мг/л. Постоянный приём внутрь воды с повышенным содержанием аммония вызывает хронический ацидоз и изменения в тканях.

Принцип метода: метод основан на способности аммиака и ионов аммония образовывать со щелочным раствором иодида ртути(I) окрашенные в желтый цвет соединения.

Оборудование: фотоэлектроколориметр; 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 хлороформа. 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

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 с фиолетовым светофильтром ($\lambda = 425$ нм) по отношению к безаммиачной воде, в которую добавлены соответствующие реактивы. Настройку фотоэлектроколориметра и его подготовку к работе проводят в соответствии с инструкцией к прибору. 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. Строят калибровочный график в координатах оптическая плотность – содержание ионов NH_4^+ (мг). Концентрацию ионов аммония (мг/л) рассчитывают по формуле: $X = (C \cdot 1000)/V$, где C – содержание ионов NH_4^+ , найденное по калибровочному графику, мг; V – объем пробы, взятой для анализа, мл.

VIII РЕФРАКТОМЕТРИЯ

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 менее оптически плотной в среду более оптически 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: $N_{\text{В}} = C_{\text{О(вак.)}} / C_{\text{В(возд.)}} = 1,00027$. Практически показатель преломления вещества относительно воздуха можно считать равным его абсолютному показателю. Относительный показатель преломления для двух сред $n_{\text{отн.}} = n_2 / n_1$, 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. Цветные лучи, входящие в состав

белого света, неодинаково преломляются призмой. Наименьшее отклонение от первоначального направления имеют красные лучи, наибольшее – 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.

Определением показателя преломления жидких и твердых тел проводится с помощью специальных приборов – рефрактометров, в устройстве которых 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 величинах показателя преломления, но и в массовых долях растворенного вещества (рефрактометры-сахариметры), то определение концентрации сахара осуществляется по шкале прибора без построения калибровочного графика.

Лабораторная работа № 11

Определение показателя преломления с помощью рефрактометра

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 марлевой салфетки, смоченной спиртом или эфиром. Стеклопалочкой с закругленным концом переносят несколько капель дистиллированной воды на поверхность измерительной призмы так, чтобы после закрытия верхней осветительной призмой вся поверхность была покрыта жидкостью. Осветительное окошко верхней призмы направляют в сторону наиболее интенсивного источника света. Во время измерений в проходящем свете зеркало должно заслонять отверстие рефрактометрической призмы.

Путем поворота регулировочных тумблеров получают резкое отчетливое и практически бесцветное разграничение светлого и темного фона в поле зрения окуляра.

Поворачивая тумблер, 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.

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

Оборудование: рефрактометр-сахариметр, 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 углевода с определенными концентрациями; спирт, дистиллированная вода.

Ход работы

Берут четыре флакона с растворами сахарозы разной концентрации и с помощью рефрактометра определяют коэффициент преломления и концентрацию растворенного вещества по описанной выше методике проведения анализа. После каждого анализа протирают сначала дистиллированной водой, а потом спиртом рабочие призмы. Правильность определения концентраций растворов проверяют у преподавателя. Заносят данные в рабочую тетрадь.

Готовят раствор сахарозы определенной концентрации по заданию преподавателя. Определяют показатель преломления и сверяют концентрацию раствора на рефрактометре. 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). Делают вывод о зависимости коэффициента преломления от концентрации раствора.

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

Оборудование: рефрактометр, пипетки на 1 мл, резиновые груши, стеклянные палочки, стаканы на 50 мл, марлевые салфетки.

Реактивы: а) пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан; б) хлорметан, дихлорметан, хлороформ, четыреххлористый углерод.

Ход работы

По приведенной методике определяют показатели преломления каждого органического растворителя. Измеряют плотности анализируемых растворителей ареометром. Заносят данные в рабочую тетрадь с указанием структурных формул исследованных веществ. Полученные результаты сверяют с данными, приведенными в химическом справочнике. Делают вывод о

зависимости показателя преломления от плотности вещества и строят график. Анализируют зависимость плотности вещества от его строения и наличия функциональных групп. Делают вывод о чистоте исследуемых растворителей.

IX ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Термические методы анализа (ТМА) основаны на взаимодействии вещества с тепловой энергией. Изменения агрегатного состояния и состава вещества обычно сопровождается поглощением или выделением теплоты в окружающее пространство. Измеряя эти тепловые эффекты, можно получить важную информацию о термических свойствах веществ. Наибольшее применение в анализе находят термические эффекты, которые являются причиной или следствием химических реакций. Реже используют методы, основанные на выделении или поглощении теплоты в результате физических процессов. При помощи метода термического анализа изучают зависимость температуры плавления, растворимости, теплоемкости и других свойств от состава системы. ТМА успешно используются для анализа металлургических материалов, минералов, силикатов, полимеров, фазового анализа почв, определения влаги в пробах.

Методы термического анализа в зависимости от регистрируемого параметра можно классифицировать:

- термогравиметрия (изменение массы при изменении температуры);
- термический и дифференциально-термический анализ (тепловые эффекты химических или физических процессов);
- термометрическое титрование (изменение температуры);
- энтальпиметрия (выделяемая или поглощаемая теплота);
- дилатометрия (изменение температуры);
- катарометрия (изменение температуры).

Результаты ТМА обычно представляются в виде термограмм, которые представляют собой кривые с пиками поглощения экзотермических или эндотермических эффектов или ступенчатые кривые, которые дают информацию о выделении или поглощении тепловой энергии, а также о потере массы в результате испарения, разложения, окисления, деструкции в интервалах определенных температур.

Краткая характеристика некоторых видов ТМА.

Термогравиметрия (ТГ) – заключается в измерении потери массы исследуемого образца при изменении температуры. Кривые зависимости потери массы вещества (Δm) от температуры (T) называют термогравиграммami (ТГГ).

Часто изменение массы выражено не очень четко, тогда целесообразней построить дифференциальную кривую (ДТГ) в координатах $\Delta m/\Delta T = f(T)$ (рис. 3). Термогравиграмма позволяет следить за ходом превращения вещества в процессе нагревания. По потере массы можно судить о содержании определенного компонента, а также можно установить интервал температурной устойчивости разных форм вещества, в том числе гравиметрической формы. Интервал потери массы зависит от внешних факторов: скорости нагревания, массы осадка, скорости химической реакции при температуре, наличия посторонних веществ.

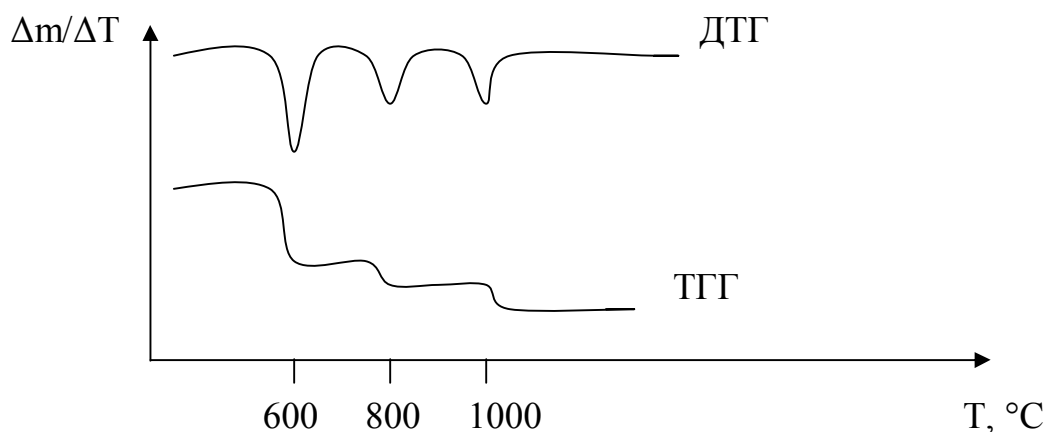


Рис. 3. Кривые ДТГ и ТГГ.

Термический (ТА) и дифференциально-термический анализ (ДТА) заключается в измерении температуры или разности температур в зависимости от количества подводимой или отводимой теплоты.

В настоящее время аппаратура ДТА и ТГА соединена в один прибор, называемый дериватографом. Особенность прибора заключается в том, что эти два анализа проводят одновременно с одной и той же навеской исследуемого вещества, при одних и тех же условиях проведения опыта. При этом одновременно записываются температура образца (кривая T), разность

температур образца и эталона (кривая ДТА), потеря массы (кривая ТГ), скорость потери массы (кривая ДТГ).

В основе метода термического анализа лежит исследование скорости изменения температуры системы по мере ее охлаждения или нагревания. Чем больше разность температур нагретого вещества и окружающей среды, тем больше скорость охлаждения системы. Но по мере охлаждения нагретого вещества его температура приближается к температуре окружающей среды, поэтому со временем скорость охлаждения уменьшается, в результате чего кривая охлаждения несколько изгибается в сторону от оси температур. Этот изгиб увеличивается по мере приближения температуры вещества к температуре окружающей среды. При достаточно большой разности температур вещества и окружающей среды кривую охлаждения можно считать прямой линией.

Если при охлаждении в системе происходят изменения, протекающие с выделением теплоты, то на кривой охлаждения образуется излом, соответствующий остановке или замедлению падения температуры вещества. Здесь температура практически не изменяется, пока не закончится превращение и не прекратится выделение теплоты. После этого снова начинается плавное охлаждение.

Построив кривую охлаждения данного вещества или смеси веществ, т.е. откладывая на оси абсцисс время, а на оси ординат – температуру, по положению излома кривой определяют температуру фазового перехода (например, температуру плавления) данного вещества или смеси определенного состава.

Определив температуру плавления чистых веществ и их смесей различного состава, можно построить диаграмму плавкости системы, если по оси ординат откладывать температуру плавления смеси, а по оси абсцисс – состав этой смеси в процентах содержания одного из ее компонентов.

Появлению изломов на кривых охлаждения смеси отвечает начало кристаллизации одного из компонентов. В результате этого концентрация

другого компонента в жидкой фазе непрерывно возрастает, пока не будет получена эвтектическая смесь (это такая смесь компонентов, которая обладает самой низкой температурой кристаллизации). Затем начинается кристаллизация всех компонентов смеси одновременно. Если взять сразу смесь с эвтектической концентрацией компонентов, то она имеет кривую охлаждения того же типа, как и чистое вещество, т. е. с одной резкой остановкой понижения температуры на кривой охлаждения.

Лабораторная работа № 12

Термический анализ системы нафталин - фенол

Оборудование: семь пробирок с пробками, в которые вставлены термометры со шкалой на 100 °С и проволочные мешалки; штатив для пробирок; большая пробирка с подставкой для использования ее в качестве воздушной рубашки; стакан емкостью 10 мл; спиртовка или водяная баня; треножник; асбестовая сетка; аналитические весы; секундомер; полотенце.

Реактивы: нафталин (C₁₀H₈); фенол (C₆H₅OH).

Ход работы

В семь пробирок насыпают по 8 г смеси следующего состава:

Компоненты смеси	Количество вещества (г) в пробирке						
	1	2	3	4	5	6	7
Нафталин	8	6	5	4	3	2	0
Фенол	0	2	3	4	5	6	8

Пробирки со смесями закрывают пробками, через которые проходят термометр на 100 °С и проволочная мешалка, и устанавливают в штативе. В стакане емкостью 500 мл нагревают воду до кипения и опускают туда одну из пробирок с веществом (либо закрепленные пробирки помещают в баню с температурой 100 °С). Когда вещество расплавится и нагреется до 100 °С, пробирку вытирают насухо полотенцем и укрепляют в воздушной рубашке. Замечают время по секундомеру и записывают температуру вещества в пробирке каждые 30 секунд, постоянно перемешивая содержимое пробирки

мешалкой со скоростью 1 об/с. Эксперимент повторяют с остальными пробирками. Полученные результаты записывают в таблицу:

Измерения (интервал 0,5 мин)	Температура смеси (°C) в пробирке						
	1	2	3	4	5	6	7
1-е							
2-е							
3-е							

На основании полученных результатов строят кривые охлаждения, откладывая на оси абсцисс время, а на оси ординат – температуру смеси. По изломам кривых охлаждения определяют температуру начала кристаллизации смесей и температуру отвердевания эвтектики смесей состава. Результаты записывают в таблицу:

№ смеси	Состав смеси (%)		Температура начала кристаллизации (°C)	Отвердевание эвтектики	
	нафталин	фенол		Температура (°C)	Продолжительность температурной остановки (мин)
1	100,0	0			
2	75,0	25,0			
3	62,5	37,5			
4	50,0	50,0			
5	37,5	62,5			
6	25,0	75,0			
7	10	100,0			

На основании данных таблицы строят диаграмму плавкости системы нафталин – фенол, откладывая на оси ординат температуру начала кристаллизации, а на оси абсцисс – состав смеси. Определяют температуру отвердевания эвтектики и ее состав для системы нафталин – фенол.

Х ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

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 (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.

Х.1 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 (W) – электропроводность раствора электролита – является результатом диссоциации растворённого вещества и миграции ионов под действием внешнего источника напряжения. Электропроводность раствора определяется, в основном, числом, скоростью (подвижностью) мигрирующих ионов, количеством переносимых ими зарядов и зависит от температуры и природы растворителя. В поле электрического тока движущиеся в растворе ионы испытывают тормозящее действие со стороны молекул растворителя и окружающих противоположно заряженных ионов. Результатом такого тормозящего действия является сопротивление раствора прохождению электрического тока.

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

Коэффициент пропорциональности ρ – удельное сопротивление (Ом•см). При $l = 1$ см и $S = 1$ см², $R = \rho$, следовательно, удельное сопротивление равно сопротивлению 1 см³ раствора.

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют **удельной электрической проводимостью** – κ . Удельная электропроводность раствора (см•см⁻¹ или Ом⁻¹) – это электропроводность 1 см³ раствора, находящегося между электродами площадью 1 см², расстояние между которыми равно 1 см.

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, с вмонтированными 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 (α , см^{-1}) определяется площадью электродов (S , см^2) и расстоянием между ними (l , см):

$$\alpha = l/S$$

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

$$\alpha = \kappa/W$$

где κ – удельная электропроводность стандартного раствора, 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.

Методика подготовки 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 4.

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.

Таблица 4 – 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

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 платиновых 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 **W** по формуле:

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

Если стрелка прибора «зашкаливает», значит проводимость исследуемого раствора оказалась больше ожидаемой. В этом случае необходимо установить более высокий предел проводимости, для нового предела вычислить новую постоянную ячейки по вышеизложенной 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 № 13

Кондуктометрическое титрование

Опыт 1. *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 ($\lambda_{\text{H}^+} = 315$), с образованием недиссоциированных молекул воды. Вместо ионов водорода в растворе будут оставаться ионы натрия, обладающие меньшей подвижностью ($\lambda_{\text{Na}^+} = 43,6$). 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 ($\lambda_{\text{OH}^-} = 174$). 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 **В** находят путём продолжения прямых АВ и ВС до их пересечения (рис. 4, 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. 4, б).

Реакция протекает по уравнению:

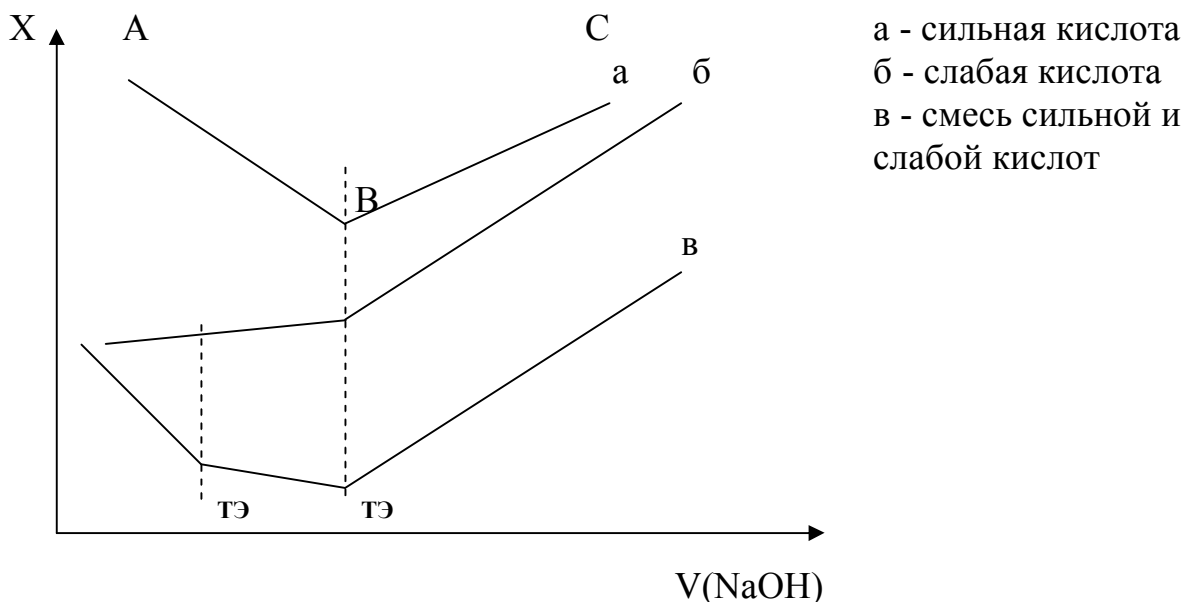
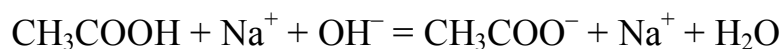


Рис. 4. Кривые титрования сильной кислоты, слабой кислоты, смеси сильной и слабой кислот сильным основанием.

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. 4, в).

Оборудование: переносной кондуктометр; колоколообразный 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; 1-2М раствор гидроксида натрия; дистиллированная вода.

Ход работы

Определённый объём испытуемого раствора кислоты (~70 мл) наливают в стакан (электрод должен быть погружен в раствор так, чтобы платиновые кольца покрывались раствором). Также помещают в стакан специальный 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 электропроводность раствора кислоты до начала титрования, а затем измерения проводят после приливания 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:

Количество щёлочи, мл	Электрическая проводимость раствора
-----------------------	-------------------------------------

Рассчитывают значения удельной электропроводности в процессе титрования по формуле: $\kappa = W \cdot \alpha$.

Строят графики для трёх видов титрования в координатах (V) объем щелочи – (κ) удельная электропроводность, отметив на них точки эквивалентности. Значение на оси абсцисс в точке пересечения соответствует объёму щёлочи, необходимому для нейтрализации кислоты. Зная концентрацию раствора щёлочи, определяют концентрацию анализируемых растворов кислот.

Опыт 2. 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 ($\lambda_{\text{Cl}^-} = 76,4$; $\lambda_{\text{I}^-} = 78,8$), 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

В стакан для титрования вносят 20-50 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.

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.

Х.2 ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Потенциометрические методы основаны на измерении электродвижущих сил (ЭДС): $\text{Э.Д.С.} = E_1 - E_2$, 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:

$$E = E^{\circ} + (RT / nF) \cdot \ln C_{Ox}/C_{Red}$$

В потенциометрическом методе измеряют разность потенциалов (напряжение) между индикаторным электродом и электродом сравнения, имеющим постоянный потенциал. 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. При потенциометрическом титровании точку эквивалентности определяют по резкому изменению (скачку) потенциала вблизи точки эквивалентности. Частным случаем потенциометрии является рН-метрия.

Лабораторная работа № 14

Определение водородного показателя и степени гидролиза солей потенциометрическим методом

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:

Для соли, гидролизующейся по катиону, $pH < 7$.

$$h = \frac{\Delta[H^+]}{[MeA]} \cdot 100\% \quad (1)$$

Для соли, гидролизующейся по аниону, $pH > 7$.

$$h = \frac{\Delta[OH^-]}{[MeA]} \cdot 100\% \quad (2)$$

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

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

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

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

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

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

$[MeA]$ – молярная концентрация соли.

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

Оборудование: pH-метр любой марки; электроды – стеклянный и каломельный; стаканы на 100 мл; фильтровальная бумага.

Реактивы: 0,1М, 0,05М, 0,01М, 0,005М, 0,001М растворы солей $Al_2(SO_4)_3$, CH_3COONa (или других).

Ход работы

Перед проведением определений настраивают pH-метр в соответствие с инструкцией к прибору. Настройка производится с помощью двух буферных растворов с известным значением pH . Значение pH первого буферного раствора должно находиться в пределах 4,8-8,4 pH . В химический стакан на 100 мл наливают первый буферный раствор, закрепляют стакан в зажим для ячейки и

осторожно погружают электроды (или комбинированный электрод) в раствор так, чтобы мениск жидкости находился над диафрагмой (керамическим фильтром). Электроды не должны касаться друг друга и стенок стакана. Поворотом ручки («ТЕМР») прибора устанавливают температуру согласующего буферного раствора (температура согласующих растворов и пробы должна быть одинакова, отклонение не должно превышать $\pm 2^{\circ}\text{C}$). Выполняют действия по настройке, указанные в инструкции.

Затем электроды (или комбинированный электрод) извлекают из буферного раствора, тщательно промывают дистиллированной водой и промокают мягкой фильтровальной бумагой. Погружают электроды (электрод) во второй согласующий буферный раствор и повторяют процедуру настройки. Прибор подготовлен к измерениям рН растворов.

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 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ или CH_3COONa (или других солей по выбору преподавателя) с концентрациями: 0,1М, 0,05М, 0,01М, 0,005М, 0,001М. После каждого измерения извлекают электроды из исследуемого раствора, промывают и высушивают фильтровальной бумагой.

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 2 (приложение).

5. Строят график зависимости степени гидролиза соли от концентрации.

Лабораторная работа № 15

Потенциометрическое титрование

Принцип метода: зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от состава раствора, описываемого уравнением Нернста, можно использовать для нахождения конечной точки титрования.

При измерении в анализируемый раствор помещают индикаторный электрод (например, стеклянный) и электрод сравнения с постоянным потенциалом (например, каломельный), которые образуют гальваническую пару. К раствору добавляют титрант маленькими порциями (по 0,1-0,2 мл). Зависимость измеренной ЭДС от объема титранта изображают графически. Для получения кривой титрования по оси ординат откладывают величину ЭДС, а по оси абсцисс – число миллилитров раствора титранта. Начальный участок кривой потенциометрического титрования (рис. 5) (~ 90% всего титранта) характеризуется медленным изменением электродного потенциала. В точке эквивалентности наблюдается резкий скачок электродного потенциала и далее темп его изменения замедляется. Точность нахождения конечной точки можно повысить путем дифференцирования кривой титрования.

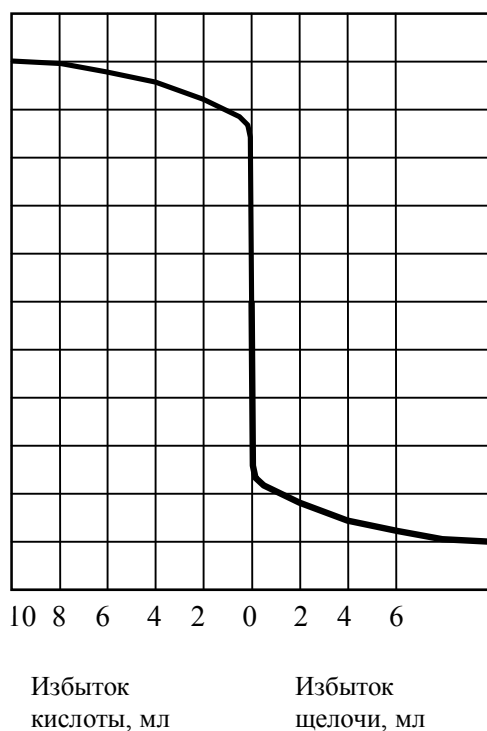


Рис. 5. Кривая титрования 0,1 М раствора хлороводородной кислоты 0,1 М раствором гидроксида натрия

Эквивалентная точка находится в середине вертикального отрезка кривой.

Потенциометрическое титрование имеет преимущество по сравнению с титрованием в присутствии индикаторов в том случае, когда растворы интенсивно окрашены или в растворе меняются ионы, образующие осадки с вводимыми реактивами или легко меняющие свою степень окисления (окисляемые). Кроме того, этот метод допускает титрование до любого желаемого значения pH.

Из кривых потенциометрического титрования можно экспериментально определять константы равновесий различных реакций, константы диссоциации, произведения растворимости.

Метод потенциометрического титрования используется в контроле хронологических процессов, анализе биологических объектов, при геологических изысканиях, в контроле качества воды.

Опыт 1. Потенциометрическое кислотно-основное титрование.

Оборудование: потенциометр (pH-метр); каломельный или хлорсеребряный электроды сравнения; стеклянный индикаторный электрод; химические стаканы на 100-150 мл; бюретки на 25-50 мл с делениями в 0,1 мл; пипетки на 20-25 мл; резиновые груши; магнитные мешалки.

Реактивы: анализируемый раствор HCl (~1M) и 1 M стандартный раствор NaOH.

Ход работы

Проводят процедуру согласования потенциометра (pH-метра) в соответствие с инструкцией к прибору.

В стакан на 100-150 мл наливают пипеткой 20-25 мл раствора HCl неизвестной концентрации и опускают в него электроды (сравнения и индикаторный), предварительно промытые дистиллированной водой и осушенные фильтровальной бумагой. Перемешивание раствора ведут с помощью магнитной мешалки. Несколько минут дают адаптироваться электродам к анализируемому раствору.

Бюретку, наполненную раствором щелочи известной концентрации, устанавливают над стаканом с титруемым раствором кислоты и измеряют начальное значение ЭДС (напряжение ячейки) с помощью рН-метра.

Из бюретки добавляют к раствору кислоты последовательно по 1 мл раствора щелочи и записывают показания прибора. Когда электродвижущая сила станет резко изменяться, начинают приливать по 0,1 мл раствора щелочи, а затем, когда ЭДС элемента станет изменяться незначительно, 4-5 раз приливают по 1 мл титранта. Каждый раз после добавления раствора щелочи записывают показания рН-метра.

По окончании работы выключают прибор, вынимают электроды из раствора, промывают их дистиллированной водой и обсушивают фильтровальной бумагой или помещают в стакан с дистиллированной водой для хранения.

По полученным данным строят график, откладывая на оси абсцисс количество миллилитров раствора щелочи, а на оси ординат – величину ЭДС напряжения ячейки. По графику находят точку эквивалентности и вычисляют концентрацию кислоты.

Х.3 ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

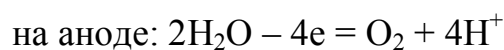
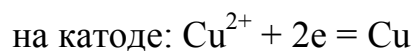
Электрогравиметрический анализ основан на разделении металлов из водных растворов электролизом. Массу выделившегося на электроде металла определяют взвешиванием. В электрогравиметрическом методе хорошо выполняются требования, предъявляемые к осадкам: их практическая нерастворимость, чистота и соответствие определенной формуле, отсутствие процессов соосаждения. Осадок удобен для промывания и взвешивания.

Электроанализ используется для точного определения некоторых металлов: Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, так как значительная часть металлов не могут быть выделены путем электролиза или осаждаются медленно. Поэтому применение электролитического осаждения ограничено.

На характер процессов, протекающих при электролизе, влияют природа электролита, его концентрация, природа электродов, рН среды, плотность тока. При пропускании тока через раствор протекают процессы, вызывающие изменение потенциалов электродов и препятствующие электролизу. Такое явление называют поляризацией. Поляризация может быть химическая, концентрационная, электрохимическая. Для уменьшения поляризации в раствор прибавляют вещества-деполяризаторы, используют перемешивание и нагревание раствора, применяют оптимальную плотность тока.

В электрогравиметрическом анализе электрод, на котором происходит осаждение металла должен иметь возможно большую поверхность и возможно меньшую массу. Чаще всего применяют платиновые сетчатые электроды. Анодом служит платиновая проволока в виде спирали.

Электролитическое определение меди осуществляют из кислых растворов при силе тока 2 А и напряжении 2 В. При электролизе на электродах протекают процессы:



Процесс электролиза ведут из сернокислого раствора в присутствии небольших количеств азотной кислоты. Оптимальная концентрация кислоты около 0,2н. При меньшей концентрации осадок получается темным вследствие частичного окисления меди, при большой концентрации осаждение меди замедляется. Для ускорения электролиза раствор подогревают до 50-70°C и перемешивают.

Лабораторная работа № 16

Определение меди в растворе сульфата меди

Оборудование: установка для электролиза; аналитические весы; электрическая плитка; сушильный шкаф; термометры; химические стаканы на 250 мл.

Реактивы: спирт этиловый; кислота азотная (1:1); вода дистиллированная; раствор для электролиза: смешивают 100 мл концентрированной серной кислоты, 5 мл концентрированной азотной кислоты, 2-4 г сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и разбавляют до 1 л дистиллированной водой.

Ход работы

Перед проведением определения необходимо подготовить прибор для электролиза. С электродами нужно обращаться осторожно. Нельзя касаться рабочей части электродов руками, так как при этом электроды загрязняются жиром, а на загрязненной поверхности медь не осаждается. Брать электроды следует за самый верх их стержней. Катод тщательно высушивают и тщательно взвешивают на аналитических весах. Источником тока служит свинцовый аккумулятор напряжением 2 В. При площади электрода около 100 см^2 и напряжении 2 В создается необходимая плотность тока.

В стакан на 250 мл наливают 100 мл анализируемого раствора. Погружают электроды не полностью и так, чтобы электроды не касались дна и стенок стакана, и катод не касался анода. Катод соединяют с полюсом «-», анод – с «+».

Электролиз продолжают до полного обесцвечивания раствора (30-40 минут) при подогреве до $50-60^\circ\text{C}$. Для установления окончания электролиза делают пробу на полноту осаждения меди. Для этого доливают раствор водой выше первоначального уровня на 0,5-1 см и снова 10 минут продолжают электролиз. Проверяют выделение меди на свежей поверхности катода. Если на вновь погруженной части катода образовался налет меди, продолжают электролиз до тех пор, пока проба на полноту осаждения не даст отрицательный результат. Если медь не выделяется, то, не прерывая тока, убирают стакан с раствором и быстро подставляют стакан с чистой водой, затем отключают ток. Катод с осажденной медью промывают спиртом и высушивают 5 минут в сушильном шкафу при температуре $100-110^\circ\text{C}$ и взвешивают на аналитических весах.

Увеличение массы катода показывает количество выделившейся меди.

Содержание меди в растворе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m_2 - m_1}{V} \cdot 1000 \text{ г/л,}$$

где m_2 – масса катода с осадком (г), m_1 – масса чистого катода (г), V – объем анализируемого раствора (мл).

При правильном определении осадок меди на катоде должен получиться плотным, золотистого цвета, без темных пятен. Если осадок получился темным или губчатым, определение следует повторить снова.

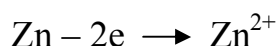
Окончив определение, очищают электроды, погрузив их в нагретый раствор (1:1) азотной кислоты до полного растворения меди, после чего промывают сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой. Потом катод промывают спиртом и высушивают.

Лабораторная работа № 17

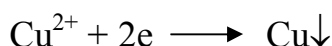
Определение меди в растворе внутренним электролизом

При использовании метода внутреннего электролиза анализируемый раствор с погруженными в него электродами представляет собой гальванический элемент с собственным током, за счет которого и происходит электролитическое осаждение определяемого металла на взвешенном катоде.

Если в стакан с раствором сульфата меди поместить электроды из платиновой сетки и цинковой пластины, соединенных клеммой, то получится гальванический элемент, в котором металл с меньшим электродным потенциалом, цинк, отдает электроны и переходит в раствор в виде Zn^{2+} :



Электроны переходят по проводу к платиновому электроду, который передает их ионам Cu^{2+} , восстанавливая их до металлической меди, оседающей на поверхности электрода:



Суммируя оба уравнения, получим:



Таким образом, при работе элемента происходит реакция восстановления ионов меди металлическим цинком. Вместо цинка в качестве анода можно взять и другие металлы, например Al, Fe, Pb и др. Но они обязательно должны иметь меньший потенциал, чем медь. Это позволяет, надлежащим образом выбирая аноды, а также употребляя различные соли и регулируя реакцию среды, добиться четкого разделения металлов даже тогда, когда потенциалы их близки друг к другу. В таблице 5 приведены выбор анода и среды раствора для определения различных катионов по методу внутреннего электролиза.

Таблица 5 – Выбор анода и среды для внутреннего электролиза

Определяемый элемент	Среда	Анод
Медь	Солянокислая Уксуснокислая Сернокислая	Свинцовый Железный Цинковый Алюминиевый
Кадмий	Уксуснокислая	Цинковый
Никель	Сернокислая	Цинковый
Ртуть	Солянокислая	Медный
Серебро	Азотнокислая	Медный

Слабый и очень равномерный ток при внутреннем электролизе дает возможность выделять даже чрезвычайно малые количества металла, металл при этом покрывает катод очень ровным и плотным слоем. Необходимо, чтобы течение тока во время электролиза не прерывалось, поэтому все точки соприкосновения металлов тщательно зачищают наждачной бумагой. Требуется также возможно большая химическая чистота металла анода. Поверхность его должна быть невелика и хорошо отшлифована. Раствор не должен содержать веществ, вызывающих разрушение анода, например сильных кислот в большой концентрации, комплексообразователей и т.д.

Оборудование: установка для внутреннего электролиза; аналитические весы; электрическая плитка; термометры; химические стаканы на 250 мл.

Реактивы: спирт этиловый; дистиллированная вода; раствор для электролиза: смешивают 100 мл концентрированной серной кислоты, 5 мл концентрированной азотной кислоты, 0,3-0,5 г сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и разбавляют до 1 л дистиллированной водой.

Ход работы

100 мл анализируемого раствора наливают в стакан на 250 мл. Нагревают до 60-65 °С. Погружают в него электродную пару, соединенную контактом. Катод предварительно взвешивают на аналитических весах. Поддерживая раствор в горячем состоянии, оставляют в нем электроды на 40-60 мин. Для контроля окончания электролиза доливают раствор водой так, чтобы уровень поднялся на 1-1,5 см, и выдерживают еще 10-15 минут. Если медь больше не выделяется, то, не разъединяя электродов, извлекают их и промывают теплой водой. Далее разъединяют электроды, катод промывают спиртом, высушивают и взвешивают.

Концентрацию меди в растворе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m_2 - m_1}{V} \cdot 1000 \text{ г/л,}$$

где m_2 – масса катода после осаждения; m_1 – масса катода до осаждения; V – объем анализируемого раствора.

Медь с катода удаляют растворением в азотной кислоте. Катод тщательно промывают водой, затем спиртом и высушивают.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

К главе 1.

1. Что такое химический анализ, каковы его задачи и классификация?
2. Какие методы применяют в анализе веществ и чем они характеризуются?
3. Каковы основные требования, предъявляемые к аналитическим методам, реакциям и реагентам?
4. Что такое предел обнаружения, чувствительность и избирательность?
5. Как классифицируются ошибки в химическом анализе и каковы пути их преодоления?

К главе 2.

1. Какие существуют способы выражения концентраций растворов?
2. Как можно определить концентрацию раствора по его плотности?
3. Каково устройство и принцип использования ареометра?
4. В чем особенности приготовления растворов процентной концентрации?
5. В чем особенности приготовления растворов молярной и эквивалентной концентраций?
6. Каковы принципы взвешивания на технических и аналитических весах?

К главе 3.

1. В чем сущность гравиметрического анализа?
2. Что такое осаждаемая и гравиметрическая формы?
3. Какие операции используют в гравиметрическом анализе и какова методика их проведения?
4. В чем сущность теории осаждения?
5. На какие виды классифицируются осадки и каковы особенности их получения?
6. Как производится выбор осадителя?
7. Какие виды фильтров используют для фильтрования осадков?
8. Как проверить полноту осаждения и полноту промывания осадка?
9. Каковы достоинства и недостатки гравиметрического метода анализа?

К главе 4.

1. В чем сущность титриметрического метода анализа?
2. На какие виды классифицируется титриметрический метод анализа?

3. Что такое титрование, титрант, титр?
4. Какими способами можно приготовить растворы с известной концентрацией?
5. Что такое точка эквивалентности?
6. Какие методы используют для фиксирования точки эквивалентности?
7. Что такое кривые титрования и для чего они используются?
8. В чем особенность кислотно-основного и комплексонометрического видов титрования?
9. Какова методика проведения титрования?
10. Каковы достоинства и недостатки титриметрического метода?

К главе 5.

1. Что такое экстракция?
2. Что такое экстрагент, экстракт, разбавитель, рафинат, реэкстракт, реэкстрагент?
3. Каковы методические приемы проведения экстракции?

К главе 6.

1. В чем сущность хроматографического метода анализа?
2. Как классифицируются методы хроматографии?
3. В чем сущность и методика проведения бумажной хроматографии?
4. В чем сущность и методика проведения колоночной ионообменной хроматографии?
5. Что такое ионообменники?

К главе 7.

1. В чем сущность фотометрических методов анализа?
2. В какой области спектра проводятся измерения в спектрофотометрии (фотоэлектроколориметрии)?
3. Сформулировать закон Бугера-Ламберта-Бера. Какие существуют отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера?
4. Каков физический смысл молярного коэффициента поглощения?
5. Чем определяется выбор оптического прибора и длины кюветы для измерения оптической плотности раствора?
6. Для чего используются светофильтры в фотоэлектроколориметрии?
7. Как осуществляется выбор светофильтра?

8. Какова зависимость оптической плотности и пропускания от концентрации вещества?
9. Как строится калибровочный график в фотоэлектроколориметрии?
10. Где применяются спектральные методы анализа?

К главе 8.

1. Что такое рефракция, рефрактометрия?
2. Дайте определение коэффициента преломления.
3. Чем отличаются абсолютный и относительный показатели преломления?
4. От каких свойств системы зависит величина показателя преломления?
5. Какова методика настройки рефрактометра и определения показателя преломления?
6. Где применяются рефрактометрические измерения?

К главе 9.

1. Какие процессы могут происходить в твердых телах при их нагревании?
2. От каких факторов зависит скорость охлаждения?
3. Чем отличаются кривые охлаждения смесей от кривых охлаждения чистых веществ и чем вызваны эти отличия?
4. Какими особенностями обладают эвтектики?
5. Что можно определить по диаграмме плавкости системы?
6. Приведите примеры экзо- и эндотермических фазовых переходов.
7. Охарактеризуйте метод ДТА.
8. Дайте краткую характеристику ТГА и его особенностям.
9. Перечислите возможности качественного и количественного ДТА.
10. Как в методе ДТА рассчитывают тепловые эффекты превращений?
11. Какую информацию можно получить с помощью кривых потери массы и скорости потери массы?

К главе 10.

1. В чем сущность кондуктометрического метода анализа?
2. Для чего предназначены кондуктометры?
3. От каких факторов зависит подвижность иона в растворе?
4. Какая зависимость положена в основу кондуктометрического титрования?
5. Для чего определяется постоянная электрохимической ячейки в кондуктометрии?

6. Каковы достоинства кондуктометрического титрования?
7. Как определить точку эквивалентности в кондуктометрическом титровании?
8. Будет ли отличаться кривая кондуктометрического титрования слабой кислоты от кривой титрования сильной кислоты?
9. В чем сущность потенциометрического метода анализа?
10. Какого рода определения можно проводить с помощью потенциометрического анализа?
11. Каковы функции, свойства и устройство измерительного и стандартного электродов?
12. Как происходит подготовка рН-метра к работе? Что такое буферные растворы и какова их роль в рН-метрии?
13. Что такое водородный и гидроксильный показатели? Как они связаны с концентрацией катионов водорода и гидроксид-ионов?
14. В чем сущность электрогравиметрии?
15. В чем особенности внутреннего электролиза в электрогравиметрии?
16. Какие факторы влияют на процесс электрохимического осаждения металлов?
17. Каковы достоинства электрогравиметрического анализа?

ПРАВИЛА РАБОТЫ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении лабораторных работ по химическому анализу часто используются концентрированные кислоты, щелочи, 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.

1. Необходимо соблюдать тишину и порядок. Поспешность и неряшливость в работе часто приводят к несчастным случаям. Нельзя отвлекаться от работы и отвлекать своих товарищей. Разговоры по ходу работы вести вполголоса.

2. В лаборатории нельзя пить воду и принимать пищу; рабочее место должно содержаться в чистоте и порядке. В лаборатории не разрешается находиться в верхней одежде. Запрещается держать на лабораторном столе посторонние предметы (сумки, учебники и др.).

3. Перед проведением эксперимента необходимо внимательно прочитать его описание, уяснить сущность работы, использовать только указанные реактивы и в требуемых количествах. Ход работы должен точно соответствовать описанию, данному в руководстве. Нельзя проводить эксперимент в загрязненной посуде.

4. Запрещается пробовать химические вещества на вкус. При определении запаха веществ нельзя подносить склянку или пробирку к носу; необходимо направлять воздушный поток движением ладони руки. Для набора жидких реактивов в пипетку нужно пользоваться резиновой грушей или дозатором, нельзя засасывать реактивы ртом.

5. После отбора реактивов склянку нужно сразу закрыть и поставить на место.

6. При приготовлении растворов кислот, щелочей и др. растворы с большей плотностью приливают к растворам с меньшей плотностью. С концентрированными кислотами и щелочами, летучими и ядовитыми

веществами необходимо работать только в вытяжном шкафу.

7. Нельзя заглядывать в пробирки или колбы сверху; при встряхивании содержимого пробирки или колбы нельзя закрывать ее пальцем.

8. Следить, чтобы химические вещества не попали на кожу; не трогать руками лицо и глаза, а после работы тщательно вымыть руки.

9. При попадании на кожу кислоты необходимо промыть пораженное место большим количеством воды и обработать 2-3% раствором гидрокарбоната натрия. При ожоге концентрированными растворами щелочей обожженное место также промыть большим количеством воды, а затем 2-3% раствором уксусной кислоты.

10. К работе на приборах, работающих от электросети (фотоэлектроколориметр, потенциометр и др.) допускаются лица только после изучения руководства по эксплуатации.

11. Все регулировочные работы, разъединение и подключение штепсельных разъемов должны производиться после отсоединения приборов от сети.

12. Электроприборы должны иметь световую индикацию включения сетевого питания. Все эксплуатируемые электроприборы должны иметь заземление.

13. Следует бережно и аккуратно обращаться с реактивами, посудой, оборудованием.

14. После окончания работы содержимое колб, стаканов и др. вылить в указанную емкость, грязную посуду сложить на поднос.

Таблица 1 - Массовая доля ω (%) и плотность растворов кислот (при 15°C)

ω (%)	Плотность раствора г/мл			ω (%)	Плотность раствора г/мл	
	H ₂ SO ₄	HCl	CH ₃ COOH		H ₂ SO ₄	CH ₃ COOH
4	1,027	1,019	1,0052	56	1,460	1,0660
8	1,055	1,039	1,0113	60	1,503	1,0685
12	1,083	1,059	1,0171	64	1,547	1,0707
16	1,112	1,079	1,0228	68	1,594	1,0725
20	1,143	1,100	1,0284	72	1,640	1,0740
24	1,174	1,121	1,0337	76	1,687	1,0747
28	1,205	1,142	1,0388	80	1,732	1,0748
32	1,238	1,163	1,0436	84	1,776	1,0742
36	1,273	1,183	1,0481	88	1,808	1,0726
40	1,307		1,0523	92	1,830	1,0696
44	1,342		1,0562	96	1,840	1,0644
48	1,380		1,0598	100	1,838	1,0553
52	1,419		1,0631			

Таблица 2 – Значения рН (рОН) показателей и концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов

рН(ОН)	[H ⁺]; [OH ⁻]	рН(ОН)	[H ⁺]; [OH ⁻]	рН(ОН)	[H ⁺]; [OH ⁻]
0	1,0	2,6	$2,5 \cdot 10^{-3}$	5,2	$6,3 \cdot 10^{-6}$
0,2	$6,3 \cdot 10^{-1}$	2,8	$1,6 \cdot 10^{-3}$	5,4	$4,0 \cdot 10^{-6}$
0,4	$4,0 \cdot 10^{-1}$	3,0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	5,6	$2,5 \cdot 10^{-6}$
0,6	$2,5 \cdot 10^{-1}$	3,2	$6,3 \cdot 10^{-4}$	5,8	$1,6 \cdot 10^{-6}$
0,8	$1,6 \cdot 10^{-1}$	3,4	$4,0 \cdot 10^{-4}$	6,0	$1,0 \cdot 10^{-6}$
1,0	$1,0 \cdot 10^{-1}$	3,6	$2,5 \cdot 10^{-4}$	6,2	$6,3 \cdot 10^{-7}$
1,2	$6,3 \cdot 10^{-2}$	3,8	$1,6 \cdot 10^{-4}$	6,4	$4,0 \cdot 10^{-7}$
1,4	$4,0 \cdot 10^{-2}$	4,0	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6,6	$2,5 \cdot 10^{-7}$
1,6	$2,5 \cdot 10^{-2}$	4,2	$6,3 \cdot 10^{-5}$	6,8	$1,6 \cdot 10^{-7}$
1,8	$1,6 \cdot 10^{-2}$	4,4	$4,0 \cdot 10^{-5}$	7,0	$1,0 \cdot 10^{-7}$
2,0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	4,6	$2,5 \cdot 10^{-5}$	7,2	$6,3 \cdot 10^{-8}$
2,2	$6,3 \cdot 10^{-3}$	4,8	$1,6 \cdot 10^{-5}$	7,4	$4,0 \cdot 10^{-8}$
2,4	$4,0 \cdot 10^{-3}$	5,0	$1,0 \cdot 10^{-5}$	7,6	$2,5 \cdot 10^{-8}$

Продолжение таблицы 2

pH(OH)	[H ⁺]; [OH ⁻]	pH(OH)	[H ⁺]; [OH ⁻]	pH(OH)	[H ⁺]; [OH ⁻]
7,8	$1,6 \cdot 10^{-8}$	10,0	$1,0 \cdot 10^{-10}$	12,2	$6,3 \cdot 10^{-13}$
8,0	$1,0 \cdot 10^{-8}$	10,2	$6,3 \cdot 10^{-11}$	12,4	$4,0 \cdot 10^{-13}$
8,2	$6,3 \cdot 10^{-9}$	10,4	$4,0 \cdot 10^{-11}$	12,6	$2,5 \cdot 10^{-13}$
8,4	$4,0 \cdot 10^{-9}$	10,6	$2,5 \cdot 10^{-11}$	12,8	$1,6 \cdot 10^{-13}$
8,6	$2,5 \cdot 10^{-9}$	10,8	$1,6 \cdot 10^{-11}$	13,0	$1,0 \cdot 10^{-13}$
8,8	$1,6 \cdot 10^{-9}$	11,0	$1,0 \cdot 10^{-11}$	13,2	$6,3 \cdot 10^{-14}$
9,0	$1,0 \cdot 10^{-9}$	11,2	$6,3 \cdot 10^{-12}$	13,4	$4,0 \cdot 10^{-14}$
9,2	$6,3 \cdot 10^{-10}$	11,4	$4,0 \cdot 10^{-12}$	13,6	$2,5 \cdot 10^{-14}$
9,4	$4,0 \cdot 10^{-10}$	11,6	$2,5 \cdot 10^{-12}$	13,8	$1,6 \cdot 10^{-14}$
9,6	$2,5 \cdot 10^{-10}$	11,8	$1,6 \cdot 10^{-12}$	14,0	$1,0 \cdot 10^{-14}$
9,8	$1,6 \cdot 10^{-10}$	12,0	$1,0 \cdot 10^{-12}$		

При 10 °С рН дистиллированной воды = 7,22; при 22 °С – 7,00; при 30 °С – 6,86.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика: в 2 кн.: учеб.: рек. Мин. обр. РФ. Кн. 2: Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. 2005. 560 с.
2. Васильев, В.П. Аналитическая химия: учеб.: в 2 кн. Кн. 2: Физико-химические методы анализа. 2007. 384 с.
3. Васильев, В.П. Аналитическая химия: учеб.: рек. Мин. обр. РФ: в 2 кн. (Высшее образование). Кн. 1: Титриметрические и гравиметрический методы анализа. 2007. 368 с.

Дополнительная

1. Аналитическая химия: в 2 кн.: учеб. пособие: рек. Мин. обр. / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. Кн. 2. 1990. 846 с.
2. Дорохова, Е.Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: учеб.: рек. Мин. обр. / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. М.: Высш. шк., 1991. 256 с.
3. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: Учебник для вузов / Жуков А.Ф., Колосова И.Ф., Кузнецов В.В.; ред. Петрухин О.М.. М.: Химия, 2001. 496с.
4. Отто, Маттиас. Современные методы аналитической химии: Учебник: В 2 т. (Мир химии). Т. 1: учебник. 2003. 413 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	3
Введение.....	5
I Основные понятия химического анализа.....	7
II Приготовление растворов.....	16
Лабораторная работа № 1. Приготовление растворов заданных концентраций.....	19
III Гравиметрический анализ.....	22
Лабораторная работа № 2. Определение бария в хлориде бария.....	23
IV Титриметрический анализ.....	28
Лабораторная работа № 3. Определение карбоната натрия в растворе методом кислотно-основного титрования.....	29
Лабораторная работа № 4. Определение содержания кальция, магния и общей жесткости воды методом комплексонометрического титрования.....	32
V Экстракция.....	37
Лабораторная работа № 5. Разделение смеси катионов Cu(II), Zn(II), Mg(II), Mn(II), Al(III) ...	37
VI Хроматография.....	40
Лабораторная работа № 6. Разделение и обнаружение катионов методом одномерной бумажной хроматографии.....	40
Лабораторная работа № 7. Определение меди в растворе сульфата меди методом колоночной ионообменной хроматографии.....	43
VII Спектральные методы анализа.....	46
Фотоэлектроколориметрия (ФЭК).....	49
Лабораторная работа № 8. Определение содержания железа с сульфосалициловой кислотой ...	51
Лабораторная работа № 9. Определение нитритов с реактивом Грисса.....	53
Лабораторная работа №10. Определение аммиака и ионов аммония с реактивом Несслера ...	55
VIII Рефрактометрия.....	57
Лабораторная работа № 11. Определение показателя преломления с помощью рефрактометра.....	58
IX Термические методы анализа.....	62
Лабораторная работа № 12. Термический анализ системы нафталин-фенол.....	65
X Электрохимические методы анализа.....	67
X.1 Кондуктометрия.....	67
Лабораторная работа № 13. Кондуктометрическое титрование.....	71
X.2 Потенциометрия.....	75
Лабораторная работа № 14. Определение водородного показателя и степени гидролиза солей потенциометрическим методом.....	76
Лабораторная работа № 15. Потенциометрическое титрование.....	78
X.3 Электрогравиметрический анализ.....	81
Лабораторная работа № 16. Определение меди в растворе сульфата меди.....	82
Лабораторная работа № 17. Определение меди в растворе внутренним электролизом.....	84
Контрольные вопросы.....	87
Правила работы и техника безопасности.....	91
Приложение.....	93
Литература.....	95

Татьяна Андреевна Родина,

доцент кафедры химии и естествознания АмГУ, канд. хим. наук

Методы количественного анализа (избранные главы). Учебное пособие.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 5,58. Заказ 338.