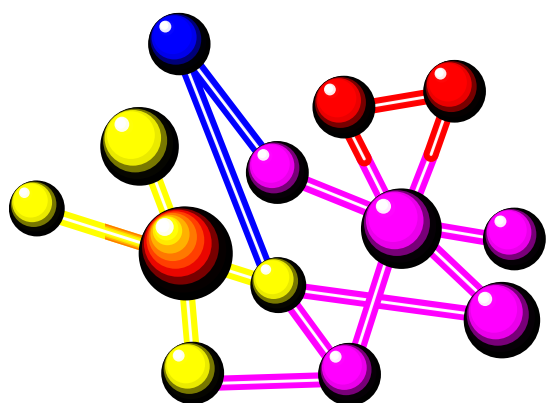
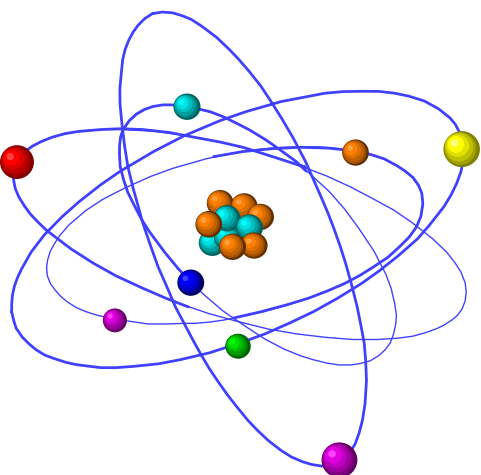


М. И. Лебедева, Б. И. Исаева, И. В. Якунина

ПРАКТИКУМ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ



• ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ •

Тамбовский государственный технический университет

М. И. Лебедева, Б. И. Исаева, И. В. Якунина

**ПРАКТИКУМ ПО
АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**

Утверждено Ученым советом университета

Тамбов

• Издательство ТГТУ •

2002

УДК 543(075)

ББК Г46я73

Л33

Р е ц е н з е н т ы:

Кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и
физической химии ТГУ им. Г. Р. Державина,

А. И. Рягузов

Кандидат химических наук, доцент ТГТУ

О. А. Корчагина

ЛЗЗ Лебедева М. И., Исаева Б. И., Якунина И. В.
Практикум по аналитической химии / Под общей ред. М.
И. Лебедевой. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та,
2002. 80 с.

ISBN 5-8265-0167-7

Практикум содержит теоретическое введение о методах качественного и количественного анализа, облегчающее усвоение материала, подробное описание методик выполнения лабораторных работ. В конце каждой лабораторной работы приведены контрольные вопросы.

Предназначен для студентов нехимических специальностей.

УДК 543(075)

ББК Г46я73

ISBN 5-8265-0167-7

© Лебедева М. И., Исаева Б. И.,

Якунина И. В., 2002

© Тамбовский государственный

технический университет (ТГТУ), 2002

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

ЛЕБЕДЕВА Мария Ивановна,
ИСАЕВА Белла Ивановна,
ЯКУНИНА Ирина Владимировна

**ПРАКТИКУМ ПО
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Редактор Т. М. Г л и н к и н а

Инженер по компьютерному макетированию М. Н. Р ы ж к о в а

ЛР № 020851 от 27.09.99

П_{лр} № 020079 от 28.04.97

Подписано в печать 11.03.2002.

Гарнитура Times New Roman. Формат 60 × 84 / 16.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Объем: 4,65 усл. печ. л.; 4,5 уч.-изд. л.

Тираж 200 экз. С. 155

Издательско-полиграфический центр
Тамбовского государственного технического университета
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

ВВЕДЕНИЕ

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. 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.

Аналитическая химия – это наука о способах идентификации химических соединений, о принципах и методах определения химического состава веществ и их структуры. Она является научной основой химического анализа.

Химический анализ – это получение опытным путем данных о составе и свойствах объектов. Впервые это понятие научно обосновал Р. Бойль в книге "Химик – скептик" (1661 г.) и ввел термин "анализ".

Аналитическая химия базируется на знаниях, полученных при изучении курсов: неорганической, органической, физической химии, физики и математики.

Цель изучения аналитической химии – освоение современных методов анализа веществ и их применение для решения народно-хозяйственных задач. Тщательный и постоянный контроль производства и объектов окружающей среды основан на достижениях аналитической химии. В. Оствальд писал: "Аналитическая химия, или искусство распознавать вещества или их составные части, занимает среди приложений научной химии особое место, так как вопросы, на которые она дает возможность ответить, возникают всегда при попытке воспроизвести химические процессы для научных или технических целей. Благодаря такому своему значению аналитическая химия с давних пор встречает постоянную заботу о себе...".

Данное учебное пособие составлено применительно к стандартам и учебным программам по аналитической химии и физико-химическим методам анализа специальностей Тамбовского государственного технического университета.

Длительное время в аналитической химии господствовали так называемые "классические" методы анализа. Анализ рассматривался как "искусство" и резко зависел от "рук" экспериментатора. Технический прогресс требовал более быстрых, простых методов анализа. В настоящее время большинство массовых химических анализов выполняется с помощью полуавтоматических и автоматических приборов. При этом цена оборудования окупается его высокой эффективностью.

В настоящее время необходимо применять мощные, информативные и чувствительные методы анализа, чтобы контролировать концентрации, меньшие ПДК. В самом деле, что означает нормативное "отсутствие компонента"? Может быть, его концентрация настолько мала, что его традиционным способом не удастся определить, но сделать это все равно нужно. Действительно, *охрана окружающей среды – вызов аналитической химии.* Принципиально важно, чтобы предел обнаружения загрязняющих веществ аналитическими методами был не ниже 0,5 ПДК.

1 АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА

1.1 Химический анализ

На всех стадиях любого производства осуществляется *технический контроль, т.е. проводятся работы по контролю качества продукции в ходе технологического процесса с целью предотвращения брака и выпуска продукции, соответствующей ТУ и ГОСТам.*

Технический анализ делится на *общий* – анализ веществ, встречающийся на всех предприятиях (анализ H_2O , топлива, смазочных материалов) и *специальный* – анализ веществ, встречающихся только на данном предприятии (сырье, полупродукты, отходы производства, конечный продукт).

С этой целью ежедневно тысячи химиков-аналитиков выполняют миллионы анализов согласно соответствующему международному ГОСТу.

Методика анализа – подробное описание выполнения аналитических реакций с указанием условий их выполнения. Ее задачей является овладения навыками эксперимента и сущностью аналитических реакций.

Методы аналитической химии основаны на различных принципах.

1.1.1 Классификация методов анализа

1 *По объектам анализа* – неорганический и органический.

2 *По цели* – качественный и количественный.

Основоположником качественного анализа считают английского ученого *Роберта Бойля*, который впервые описал методы обнаружения SO_4^{2-} и Cl^- -ионов с помощью Ba^{2+} и Ag^+ -ионов, а также применил органические красители в качестве индикаторов (лакмус).

Однако аналитическая химия начала формироваться в науку после открытия М. В. Ломоносовым закона сохранения веса веществ при химических реакциях и применения весов в химической практике. Таким образом *М. В. Ломоносов – основоположник количественного анализа.*

Количественный анализ позволяет установить количественные соотношения составных частей данного соединения или смеси веществ. В отличие от качественного анализа количественный анализ дает возможность определить содержание отдельных компонентов анализируемого вещества или общее содержание определяемого вещества в исследуемом объекте.

Методы качественного и количественного анализа, позволяющие определить в анализируемом веществе содержание отдельных элементов, называют *элементным анализом*; функциональных групп – *функциональным анализом*; индивидуальных химических соединений, характеризующихся определенной молекулярной массой, – *молекулярным анализом.*

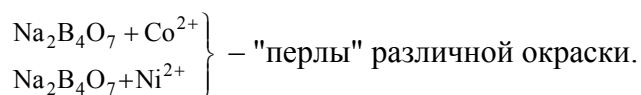
Совокупность разнообразных химических, физических и физико-химических методов разделения и определения отдельных структурных (фазовых) составляющих гетерогенных систем, различающихся по свойствам и физическому строению и ограниченных друг от друга поверхностями раздела, называют *фазовым анализом.*

3 *По способу выполнения* – химические, физические и физико-химические методы.

4 *По массе пробы* – макро – (0,1 ... 1,0 г); полумикро – (0,01 ... 0,10 г); микро – (0,001 ... 0,010 г); ультрамикроанализ – (< 0,001 г).

1.1.2 Способы выполнения аналитической реакции

В основе аналитических методов – получение и измерение *аналитического сигнала, т.е. любое проявление химических и физических свойств вещества в результате протекания химической реакции.* Аналитические реакции можно проводить "сухим" и "мокрым" путем. Так, реакции окрашивания пламени (Na^+ – желтый; Sr^{2+} – красный; Ba^{2+} – зеленый), образование окрашенных "перлов" буры осуществляются "сухим" путем.

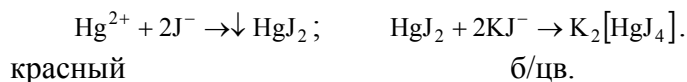


Чаще всего аналитические реакции проводят в растворах. Анализируемый объект (индивидуальное вещество или смесь веществ) может находиться в любом агрегатном состоянии (твердом, жидком, газообразном). Объект для анализа называется *образцом* или *пробой*. Один и тот же элемент в образце может находиться в различных химических формах. Например: S^0 , S^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} и т.д. В зависимости от цели и задачи анализа после перевода в раствор пробы проводят *элементный анализ* (определение общего содержания серы) или *фазовый анализ* (определение содержания серы в каждой фазе или в ее отдельных химических формах).

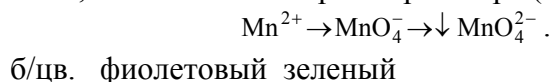
Выполняя ту или иную аналитическую реакцию, необходимо строго соблюдать определенные условия ее протекания (температура, pH раствора, концентрация) с тем, чтобы она протекала быстро и имела достаточно низкий предел обнаружения.

1.1.3 Сигналы методов качественного анализа

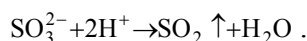
1 Образование или растворение осадка



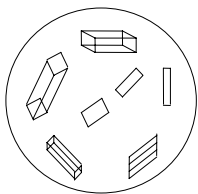
2 Появление, изменение, исчезновение окраски раствора (цветные реакции)



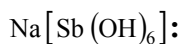
3 Выделение газа



4 Реакции образования кристаллов строго определенной формы (микрорископические реакции)



Вид кристаллов



a – медленная кристаллизация;

б – быстрая кристаллизация

а)
б)

5 Реакции окрашивания пламени.

1.1.4. Классификация аналитических реакций

Все аналитические реакции можно классифицировать по цели или кругу объектов, для которых используются эти реакции.

1 *Групповые реакции*, когда один и тот же реактив реагирует с группой ионов, давая одинаковый сигнал. Так для отделения группы ионов (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}) используют реакцию их с Cl^- -ионами, при этом образуются белые осадки, AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 .

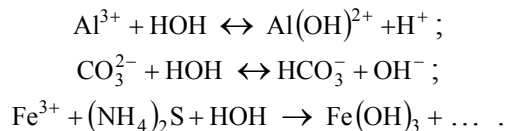
2 *Избирательные (селективные) реакции*. Пример: йодокрахмальная реакция. Для этих целей используют органические реагенты. Пример: диметилглиоксим + Ni^{2+} → образование ало-красного осадка диметилглиоксимата никеля.

Изменяя условия протекания аналитической реакции, можно неизбирательные реакции сделать избирательными. Пример: если реакции Ag^+ , Pb^{2+} , $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Cl}^-$ – проводить при нагревании, то PbCl_2 не осаждается, так как он хорошо растворим в горячей воде.

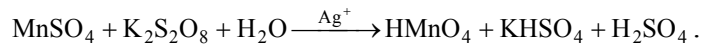
3 *Реакции комплексообразования*, используемые для целей маскирования мешающих ионов. Пример: для обнаружения Co^{2+} в присутствии Fe^{3+} с помощью KSCN , реакцию проводят в присутствии F^- -ионов. При этом $\text{Fe}^{3+} + 4\text{F}^- \rightarrow [\text{FeF}_4]^-$, $K_{\text{H}} = 10^{-16}$, в то время как $K_{\text{H}}[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^- \approx 10^{-5}$, поэтому ионы Fe^{3+} закомплексованы и не мешают определению Co^{2+} -ионов.

1.1.5 Реакции, используемые в аналитической химии

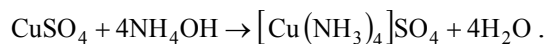
1 Гидролиз (по катиону, по аниону, по катиону и аниону)



2 Реакции окисления-восстановления



3 Реакции комплексообразования



4 Реакции осаждения $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \downarrow \text{BaSO}_4$.

1.1.6 Аналитическая классификация катионов и анионов

Таблица 1.1

Числовая	Катионы	Групповой реагент	Аналитическая форма
1	2	3	4

Кислотно-основная

I	$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$	—	—
II	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	H_2SO_4	$\text{MeSO}_4 \downarrow$
III	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+},$ $\text{Sn}(\text{II}, \text{IV}), \text{As}(\text{III}, \text{V})$	NaOH изб. NH_4OH изб.	MeO^{n-} $\text{Me}(\text{OH})_m \downarrow$

Продолжение табл. 1.1

IV	$\text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+},$ $\text{Fe}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}(\text{III}, \text{V}),$ (Zn^{2+})	NaOH изб. NH_4OH изб.	$\text{Me}(\text{OH})_m \downarrow$
V	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+},$ $\text{Ni}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	NaOH изб. NH_4OH изб.	$\text{Me}(\text{OH})_m \downarrow$ $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
VI	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	HCl	$\text{Me}_n\text{Cl}_m \downarrow$

Сероводородная

I	$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$	—	—
II	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{OH} +$ $\text{NH}_4\text{Cl},$ $\text{pH} \sim 9$	$\text{MeCO}_3 \downarrow$
III	$\text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+},$ $\text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+},$	$(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{NH}_4\text{OH} +$ $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{pH} \sim 9$	$\text{Me}(\text{OH})_m \downarrow$

	Fe ³⁺		MeS ↓
IV	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Br ³⁺ , Sn (II, IV) Hg ²⁺ , As (III, V), Sb (III, V)	H ₂ S → HCl, pH ~ 0,5	MeS ↓
V	Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺	HCl	MnCl _m ↓

Классификация анионов

Групповой реагент – BaCl₂.

I группа – растворимые соли бария: Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, S²⁻, CH₃COO⁻, SCN⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻, [Fe(CN)₆]³⁻, BrO₃⁻, CN⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻.

II группа – малорастворимые соли бария: F⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, SiO₃²⁻, CrO₄²⁻, PO₄³⁻.

1.1.7 Схема анализа по идентификации неизвестного вещества

1 Окраска сухого вещества

черная: FeS, PbS, Ag₂S, HgS, NiS, CoS, CuO, MnO₂ и др.;

оранжевая: Cr₂O₇²⁻ и др.;

желтая: CrO₄²⁻, HgO, CdS;

красная: Fe(SCN)₃, Co²⁺;

синяя: Cu²⁺.

2 Окраска пламени.

3 Проверка на кристаллизационную воду.

4 Действие кислот на сухую соль (газ?).

5 Подбор растворителя (при комнатной температуре, при нагревании) H₂O, CH₃COOH, HCl, H₂SO₄, "царская водка", сплавление с Na₂CO₃ и последующее выщелачивание.

Следует помнить, что практически все нитраты, все соли калия, натрия и аммония растворимы в воде!

6 Контроль pH раствора (только для растворимых в воде объектов).

7 Предварительные испытания (Fe²⁺, Fe³⁺, NH₄⁺).

8 Обнаружение группы катионов, анионов.

9 Обнаружение катиона.

10 Обнаружение аниона.

Лабораторная работа № 1

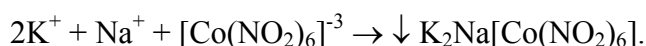
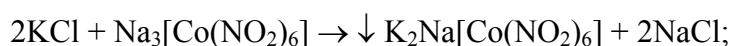
РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ И АНИОНОВ В РАСТВОРЕ

Цель работы: качественные реакции обнаружения различных ионов с целью их последующей идентификации из смеси.

Приборы и реактивы: штатив с пробирками, стеклянная палочка с впаянной платиновой проволокой, спиртовка, соли калия, натрия, стронция, бария и другие.

Опыт 1. Обнаружение K⁺-ионов

а) К нейтральному или уксуснокислому раствору соли калия прибавьте равный объем раствора гексанитрокобальтата натрия и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. При этом выпадает желтый кристаллический осадок двойной соли гекса-нитрокобальтата натрия-калия:

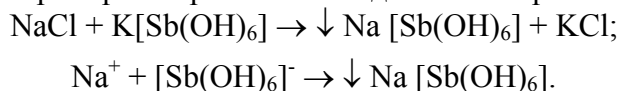


Реакцию желателно проводить при $pH = 3$, что соответствует разбавленным растворам уксусной кислоты, ни в коем случае pH не должен быть более 7.

б) Прокалите стеклянную палочку с впаяной в нее платиновой проволокой, опустите ее в раствор хлорида калия или наберите на нее немного твердой соли. Внесите проволоку вместе с каплей раствора или частицами соли калия в бесцветное пламя спиртовки. Пламя окрасится в характерный фиолетовый цвет.

Опыт 2. Обнаружение Na^+ -ионов

а) К нейтральному раствору соли натрия добавьте равный объем раствора $K[Sb(OH)_6]$ и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. При этом выпадет белый кристаллический осадок:

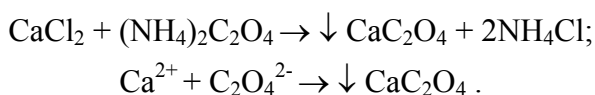


Реакцию следует проводить в строго нейтральной среде.

б) Летучие соединения натрия окрашивают пламя в характерный желтый цвет (см. опыт 1б).

Опыт 3. Обнаружение Ca^{2+} -ионов

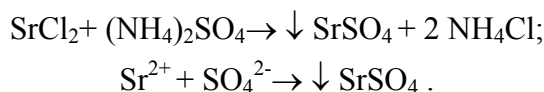
Налейте в пробирку раствор соли кальция и добавьте уксусной кислоты до кислой реакции (2 – 3 cm^3). Реакцию среды проверьте при помощи метилового красного. Добавьте по каплям раствор оксалата аммония. При этом из концентрированного раствора сразу, а из разбавленного постепенно выпадает белый кристаллический осадок оксалата кальция:



Ионы магния, бария, стронция мешают обнаружению кальциевых этой реакцией, так как они тоже образуют малорастворимые осадки соответствующих оксалатов.

Опыт 4. Обнаружение Sr^{2+} -ионов

а) Налейте в пробирку 2 – 5 cm^3 раствора соли стронция и прибавьте по каплям столько же раствора сульфата аммония или серной кислоты. При этом выпадет белый осадок сульфата стронция:

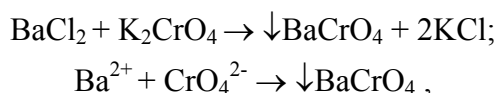


В качестве реагента можно использовать гипсовую воду. Эту реакцию следует проводить при нагревании с насыщенным раствором осадителя.

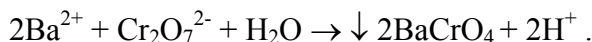
б) Летучие соли стронция окрашивают пламя в карминово-красный цвет (опыт 1б).

Опыт 5. Обнаружение Ba^{2+} -ионов

а) В пробирку с раствором соли бария прибавьте 2 – 3 cm^3 раствора хромата или дихромата калия. Нагрейте пробирку на водяной бане. При этом выпадает желтый кристаллический осадок:



или $2BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightarrow \downarrow 2BaCrO_4 + 2KCl + 2HCl;$



Реакцию следует проводить в слабокислой среде при $pH = 3 \dots 5$. При осаждении в кислой среде раствором дихромата калия рекомендуется добавлять ацетат натрия. Катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Co^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} должны отсутствовать, так как они мешают определению.

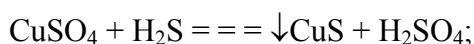
б) Соли бария окрашивают пламя в желто-зеленый цвет (см. опыт 1б).

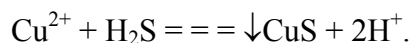
Опыт 6. Обнаружение Cu^{2+} -ионов

а) В пробирку с раствором сульфата меди (II) прибавьте избыток разбавленного раствора аммиака. При этом образуется растворимое комплексное соединение сине-фиолетового цвета.



б) Налейте в пробирку 1 – 2 cm^3 раствора соли меди (II) и добавьте несколько капель раствора сероводородной воды, сульфида аммония или натрия. При этом выпадает черный осадок сульфида меди (II):





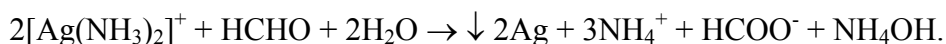
Опыт 7. Обнаружение Ag^+ -ионов

а) Поместите в пробирку 1 – 2 см³ раствора нитрата серебра и прилейте несколько капель раствора соляной кислоты или хлорида натрия. При этом выпадает белый творожистый осадок, который темнеет на свету вследствие частичного восстановления ионов серебра до металлического серебра.

С полученным осадком проделайте следующие опыты.

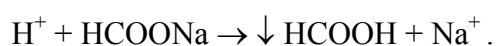
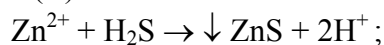
Прибавьте к отдельной порции осадка несколько капель азотной кислоты – осадок не растворяется. К другой порции осадка прибавьте несколько капель гидроксида аммония – осадок растворяется. Напишите уравнение соответствующей реакции.

б) В пробирку с раствором, содержащим ионы серебра, добавьте 5 – 7 капель гидроксида аммония и столько же раствора формалина. Пробирку опустите в теплую воду и наблюдайте образование на стенках пробирки блестящего зеркала металлического серебра;



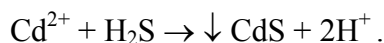
Опыт 8. Обнаружение Zn^{2+} -ионов

Налейте в пробирку 2 – 3 см³ раствора соли цинка (II), добавьте 1 – 2 см³ формиатной буферной смеси ($\text{HCOOH}-\text{HCOONa}$) и прилейте свежеприготовленный раствор сероводородной воды. При этом выпадает белый осадок сульфида цинка (II):



Опыт 9. Обнаружение Cd^{2+} -ионов

В пробирку с раствором соли кадмия (II) прилейте 1 см³ разбавленной соляной кислоты и 1 – 2 см³ сероводородной воды. При этом выпадает осадок сульфида кадмия (II) желто-канареечного цвета:

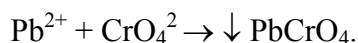


Опыт 10. Обнаружение Hg^{2+} -ионов

Налейте в пробирку 1 – 2 см³ раствора нитрата ртути (II) и добавьте несколько капель иодида калия. При этом выпадает красный осадок иодида ртути (II), растворимый в избытке реактива. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

Опыт 11. Обнаружение Pb^{2+} -ионов

а) В пробирку с раствором нитрата свинца (II) добавьте раствор хромата калия. При этом выпадает желтый осадок хромата свинца (II):



Хромат свинца (II) в отличие от хромата бария растворяется в сильных щелочах с образованием плумбита свинца. Напишите уравнение второй реакции.

б) В пробирку с 1 – 2 см³ раствора нитрата свинца (II) добавьте столько же растворов уксусной кислоты и иодида калия. При этом образуется желтый осадок иодида свинца (II). После оседания осадка слейте с него жидкость методом декантации, прибавьте к нему 2 – 3 см³ разбавленной уксусной кислоты и прокипятите. Потом добавьте горячую воду до полного растворения осадка и содержимое пробирки медленно охладите. При этом выделяются золотисто-желтые кристаллы иодида свинца (II).

Опыт 12. Обнаружение Cr^{3+} -ионов

Налейте в пробирку 1 – 2 см³ раствора соли хрома (III), добавьте такие же объемы растворов пероксида водорода и гидроксида натрия. Нагрейте смесь до кипения. При этом происходит окисление Cr^{3+} в CrO_4^{2-} и окраска из зелено-фиолетовой переходит в желтую. Напишите уравнение реакции.

Опыт 13. Обнаружение Mn^{2+} -ионов

В пробирку внесите небольшое количество порошка сурика или диоксида свинца и добавьте 3 см³ концентрированной азотной кислоты (тяга!) и 8 – 10 капель раствора сульфата марганца (II). Осторожно нагрейте раствор до кипения. После охлаждения разбавьте раствор равным объемом воды и дайте раствору отстояться. Какой цвет имеет раствор над осадком? Напишите уравнение реакции.

Опыт 14. Обнаружение Fe^{2+} -ионов

В пробирку с раствором соли Мора прибавьте несколько капель раствора красной кровяной соли. Наблюдайте образование турнбулевой сини. Напишите уравнение реакции.

Опыт 15. Обнаружение Fe^{3+} -ионов

а) В пробирку с подкисленным раствором соли железа (III) прибавьте по каплям раствор желтой кровяной соли. При этом происходит образование темно-синего осадка берлинской лазури. Напишите уравнение реакции.

б) В пробирку с раствором соли железа (III) прибавьте по каплям раствор роданида калия или аммония. Напишите уравнение реакции образования роданида железа (III) кроваво-красного цвета.

Опыт 16. Обнаружение Co^{2+} -ионов

Поместите в пробирку 1 – 2 см³ соли кобальта (II), прибавьте несколько капель концентрированного раствора роданида аммония и содержимое пробирки тщательно перемешайте. При этом образуется комплексное соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. К полученному раствору добавьте немного смеси диэтилового эфира с амиловым спиртом и тщательно перемешайте. При этом роданидный комплекс кобальта переходит в слой органического растворителя, окрашивая его в интенсивно-синий цвет.

Опыт 17. Обнаружение Ni^{2+} -ионов

В стакан налейте 50 см³ воды, 5 – 6 капель раствора сульфата никеля (II), столько же концентрированного раствора аммиака и прибавьте по каплям при энергичном перемешивании водно-спиртовой раствор диметилглиоксима. Образуется розово-красный осадок диметилглиоксимата никеля (II).

Опыт 18. Обнаружение Cl^- , I^- -ионов

В две пробирки с растворами хлорида и иодида калия добавьте раствор нитрата серебра (примерно 1/3 от объема растворов соли). Наблюдайте образование белого и желтого осадков.

Добавьте в обе пробирки с осадками избыток раствора аммиака и перемешайте. Обратите внимание, что осадок хлорида серебра полностью растворяется в аммиаке, в иодид серебра – практически не растворяется. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

Опыт 19. Обнаружение SO_4^{2-} -ионов

Поместите в пробирку 1 см³ раствора сульфата натрия и прибавьте столько же раствора хлорида бария. Наблюдайте образование кристаллического осадка сульфата бария. Растворяется ли осадок в соляной кислоте?

Опыт 20. Обнаружение CO_3^{2-} -ионов

Карбонаты и гидрокарбонаты при взаимодействии с кислотами выделяют диоксид углерода. В пробирку с раствором карбоната калия или натрия добавьте немного раствора соляной или серной кислоты. Наблюдайте выделение диоксида углерода. Проверьте, что и нерастворимый карбонат кальция при взаимодействии с кислотой выделяет диоксид углерода. Напишите уравнения реакций.

Опыт 21. Обнаружение SO_3^{2-} -ионов

В пробирку с раствором сульфита (гидросульфита) натрия или калия прибавьте 2 – 3 см³ раствора соляной (серной) кислоты. Выделение удушливого сернистого газа свидетельствует о присутствии в растворе SO_3^{2-} -ионов. Напишите уравнение реакции.

Опыт 22. Обнаружение NO_3^- -ионов

В сухую пробирку поместите 0,5 см³ раствора дифениламина, добавьте 4 – 5 капель концентрированной серной кислоты и 3 – 4 капли раствора нитрата калия. Быстро окисляясь в кислой среде под действием NO_3^- -ионов, дифениламин образует соединение синего цвета.

Лабораторная работа № 2

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: исследование качественного состава вещества.

Приборы и реактивы: штатив с пробирками, стеклянная палочка с впаянной платиновой проволокой, горелка (спиртовка).

Методические указания

Приступая к исследованию химического состава данного вещества, необходимо сначала его рассмотреть и подготовить соответствующим образом к анализу и лишь после этого приступить к установлению его химического состава. Сначала проводят предварительные испытания, а затем переходят к систематическому анализу катионов и анионов.

Опыт 1. Предварительные испытания

I *Внешний вид вещества.* Обратите внимание на следующие свойства вещества:

- а) сухое вещество, раствор или раствор с осадком дан для анализа;
- б) цвет вещества. Большинство солей катионов металлов, расположенных в I и II группах периодической системы, бесцветны. Голубая окраска раствора или твердого вещества свидетельствует о наличии ионов меди (II), зеленая никеля (II), розовая – кобальта (II) и т.д.;
- в) структура (кристаллическое или аморфное вещество). Рекомендуется исследовать вещество под микроскопом.

II *Окрашивание пламени.* Помните, что окрашивание пламени – весьма чувствительная реакция, но по одному положительному эффекту окрашивания пламени нельзя судить о присутствии обнаруживаемого иона.

III *Определение pH раствора.* Кислая среда исходного раствора свидетельствует о наличии кислот, кислых солей или солей, гидролизующихся по катиону, щелочная – о наличии гидроксидов или солей, гидролизующихся по аниону.

IV *Действие на анализируемое вещество разбавленными растворами кислот.* Выделение газа без запаха (в случае твердого вещества, сопровождающиеся шипением) свидетельствует о наличии CO_3^{2-} -ионов, выделение удушливого газа SO_3^{2-} -ионов.

V *Отношение вещества к растворяющим агентам: воде, уксусной кислоте, соляной кислоте.* Определение растворимости веществ проводите с малыми количествами исследуемого вещества. Для определения количественного состава вещества по растворимости в воде используйте таблицу растворимости.

Нерастворимы в воде, но мало растворяются в уксусной и соляной кислотах, карбонаты кальция, стронция и бария. Хроматы стронция и бария нерастворимы в уксусной кислоте, но хорошо растворимы в соляной кислоте. Сульфаты бария и стронция нерастворимы в кислотах.

Если вещество частично растворимо в воде, то определите pH водной вытяжки.

Опыт 2. Систематический ход анализа вещества

Приготовьте раствор исследуемого вещества в воде, уксусной или соляной кислоте (в зависимости от того, в чем вещество растворяется) и приступайте к анализу раствора.

Анализ начинайте с обнаружения катионов.

Обнаружение катионов.

а) К исследуемому раствору прилейте 3 см³ раствора нитрата аммония и 1 – 2 см³ раствора сульфида аммония. Если образуется осадок, то в растворе присутствуют катионы: Zn^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .

В этом случае в отдельных пробах раствора частными реакциями, установите наличие того или иного катиона (см. лаб. работу № 1). Если осадка с сульфидом аммония не образовалось, раствор исследуйте по п. б.

б) К другой части исследуемого раствора прилейте 1 – 2 см³ раствора карбоната натрия; если образуется осадок, то в растворе присутствуют катионы: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Докажите присутствие этих катионов частными реакциями.

Если при добавлении карбоната натрия осадок не образуется, то в растворе могут находиться лишь ионы Na^+ или K^+ .

в) Катионы Na^+ и K^+ откройте частными реакциями в отдельных порциях раствора.

В случае, если катионы не обнаружены, а реакция раствора кислая, то исследуемое вещество представляет собой кислоту.

Обнаружение анионов. Для обнаружения анионов в отдельных порциях раствора проведите реакции на Cl^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} . На основании проделанных реакций сделайте вывод о наличии того или иного аниона в растворе.

Если указанных выше анионов не обнаружено и реакция среды щелочная, то в растворе присутствуют OH^- -ионы.

Сделайте вывод о составе анализируемого вещества, учитывая результаты предварительных испытаний. Например, если найдены катионы Na^+ и анионы NO_3^- , то анализируемая соль имеет формулу NaNO_3 .

Пример. Дано кристаллическое вещество зеленого цвета. Требуется определить, какие элементы входят в состав исследуемого вещества.

По внешнему виду можно предположить, что в состав вещества входят ионы Ni (II).

Предварительные испытания:

а) окрашивание пламени. Исследование вещества по п. 1б (с. 9) не дало положительных результатов, следовательно, вещество не содержит солей, окрашивающих пламя в характерные цвета;

б) получение окрашенных перлов бурой. Соли и оксиды некоторых металлов при сплавлении в петле платиновой проволоки с бурой ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и последующем охлаждении полученного сплава образуют характерно окрашенные перлы.

Систематический ход анализа.

в) Обнаружение катионов. К небольшой части полученного раствора прилейте раствор нитрата аммония и по каплям раствор сульфида аммония. Выпадает черный осадок, следовательно, в растворе присутствует один из катионов, осаждаемых сульфидом аммония.

В отдельной порции раствора проведите реакцию на ионы Ni^{2+} (реактив Чугаева). Выпадение ало-красного осадка подтверждает наличие ионов никеля (II) в растворе;

г) Обнаружение анионов. Для обнаружения анионов в отдельных порциях раствора проведите реакции на ионы Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . При действии на анализируемый раствор раствором хлорида бария выпадает кристаллический осадок, нерастворимый в минеральных кислотах, следовательно, в растворе присутствуют SO_4^{2-} -ионы.

На основании проведенных исследований сделайте заключение, что анализируемое вещество представляет собой сульфат никеля (II) (NiSO_4).

Контрольная задача

Получите у преподавателя исследуемое вещество. Проведите анализ вещества и сдайте преподавателю отчет по следующей форме:

- 1 Номер анализируемой соли ...
- 2 Методика анализа ...
- 3 Обнаружены: катион ... анион ...
- 4 Состав соли (солей)...

Контрольные вопросы

- 1 На чем основаны: а) химические методы анализа; б) физические методы анализа; в) физико-химические методы анализа?
- 2 Перечислите преимущества и недостатки химических методов анализа.
- 3 Что такое титрование?
- 4 Что такое скачок титрования?
- 5 Сформулируйте закон эквивалентов и дайте его математическое описание.
- 6 Что такое осаждаемая и гравиметрическая форма?
- 7 В каком году и кем был предложен спектральный анализ?
- 8 Перечислите области применения люминесцентного анализа.
- 9 Где используется денсиметрия и рентгеноструктурный анализ?
- 10 Перечислите преимущества и недостатки атомно-абсорбционного метода.
- 11 Что является основой физико-химического метода анализа?
- 12 Достоинства гибридных методов анализа.
- 13 Объясните экономичность инструментализации химико-аналитических лабораторий.
- 14 Предложите метод количественного определения PO_4^{3-} -ионов с использованием реакции осаждения.
- 15 Почему при определении SO_4^{2-} форма осаждения и гравиметрическая форма одинакова (BaSO_4), а при определении Al^{3+} форма осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$, а гравиметрическая – Al_2O_3 ?

2 МЕТОДЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Основным уравнением процесса нейтрализации является взаимодействие H^+ -ионов с ионами OH^- , сопровождающееся образованием слабого электролита H_2O :



Методы нейтрализации позволяют количественно определять кислоты, гидроксиды и другие вещества, реагирующие в стехиометрических соотношениях с кислотами и гидроксидами, а также смеси кислот и гидроксидов.

Процесс нейтрализации можно представить графически в виде кривой титрования, изображающей изменение рН титруемого раствора по мере добавления к нему стандартного раствора кислоты или щелочи. На основании кривых титрования проводят выбор индикатора, что является самым важным в методе нейтрализации.

Момент эквивалентности устанавливают индикаторным методом по изменению окраски индикатора, 1 – 2 капли которого добавляют в титруемый раствор, или рН-метрически.

Резкое изменение рН вблизи точки эквивалентности называется *скачком титрования*.

Индикаторы – это сложные органические кислоты или гидроксиды, при диссоциации которых происходит изменение структуры их молекул, т.е. появление или исчезновение хромофорных групп.

Область значений рН, в которой индикатор изменяет свою окраску, называется *интервалом перехода* индикатора. Его можно рассчитать по формуле

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{инд.}} \pm 1.$$

Вместо интервала перехода окраски индикатора пользуются также показателем титрования индикатора (рТ). рТ – это оптимальное значение рН титруемого раствора, при котором наблюдается наиболее резкое изменение окраски индикатора, свидетельствующее об окончании титрования. Значения величины рТ приблизительно совпадают со значениями величин $\text{pK}_{\text{инд.}}$.

При выборе индикатора следует руководствоваться следующими правилами:

- 1) Интервал перехода индикатора должен совпадать со скачком титрования или хотя бы частично касаться точки эквивалентности.
- 2) Индикатора следует добавлять мало, так как, являясь протолитом, он взаимодействует с определяемым веществом или титрантом.
- 3) Практически всегда имеет место ошибка, связанная с несовпадением точки эквивалентности с конечной точкой титрования.
- 4) Индикаторная ошибка титрования должна быть незначительной.
- 5) Чем меньше скачок титрования, тем труднее выбрать индикатор.

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Цель работы: теоретическое обоснование выбора метода количественного определения различных объектов окружающей среды, привитие навыков работы с аналитическими весами, приготовления и стандартизации растворов. Использование полученных экспериментальных данных для анализов.

Приборы и реактивы: весы технические и аналитические; ариометр; штатив; бюкс; бюретка вместимостью 20 см³; мерные цилиндры вместимостью 25 – 50 и 100 см³; колба для титрования вместимостью 250 см³; мерная колба вместимостью 100 см³; пипетка вместимостью 10 см³; воронка.

Растворы: HCl – концентрированная и 0,1 М; NaOH – 0,1 и 0,2 М; метилового оранжевого и фенолфталеина – ω = 1%.

О п ы т 1. Взвешивание бюкса

а) На технических односторонних весах.

В последнее время в лабораториях аналитической химии для взвешивания с точностью от 0,10 до 0,01 г применяют односторонние весы. Взвешивание на таких весах занимает очень мало времени. Взвешиваемый предмет помещают на чашку весов и его масса указывается на табло.

б) На демпферных весах.

Наиболее широкое распространение получили демпферные весы АДВ-200, предназначенные для точных и быстрых взвешиваний в научно-исследовательских и заводских лабораториях. Для ускорения взвешивания весы снабжены демпферами и специальным устройством для механического

накладывания и снятия мелких разновесов (от 10 до 990 мг) без открывания дверцы. Кроме того, для удобства ведения отсчета, весы снабжены оптическим приспособлением со световым экраном (вейтографом), на котором видно увеличение изображения микрошкалы. Отсчет проводится по рискам на экране.

Разновесы достоинством меньше 1г навешиваются посредством рычагов. Опускание и подъем разновесов осуществляется поворотом двух вращающихся дисков (внешнего и внутреннего), укрепленных на правой стороне футляра весов. На дисках нанесены деления, указывающие массы помещенных на планку весов разновесов. При повороте внешнего диска против стрелки-указателя останавливаются цифры, показывающие массу разновесов достоинством от 100 до 1000 мг; при повороте внутреннего диска – от 10 до 100 мг. Например, если против стрелки-указателя на внешнем диске стоит цифра 5 (500 мг), а на внутреннем 80, то это значит, что на планку весов помещено $500 + 80 = 580$ мг. Миллиграммы (масса меньше 10 мг) и десятые доли миллиграмма на демпферных весах отсчитывают по освещенной микрошкале. При взвешивании освещение микрошкалы включается автоматически от сети через трансформатор.

Правила обращения с аналитическими весами

- 1 Приступая к взвешиванию, следует проверить наличие всех разновесов. Все разновесы должны быть расположены в футляре в строгом порядке.
- 2 Все движения должны быть плавными, без толчков. Прежде всего следует определить нулевую точку.
- 3 Взвешиваемый предмет помещают на левую чашку весов, а разновесы на правую (центр чашки).
- 4 Накладывать и снимать взвешиваемый предмет и разновесы необходимо с арретированных весов.
- 5 Вращать ручку арретира следует плавно, без резких движений.
- 6 Разновесы берут только пинцетом.
- 7 Каждый анализ должен быть проведен с использованием одних весов и разновесов.
- 8 После взвешивания и записи массы предмета в журнал необходимо убрать разновесы в футляр.

Порядок выполнения

Взвешивают сначала на технических, а потом на аналитических весах выданные преподавателем предметы. Результаты взвешиваний заносят в рабочую тетрадь.

Опыт 2. Приготовление стандартного 0,1 н. раствора HCl

Разбавленный раствор HCl готовят из концентрированного, измерив предварительно его плотность ρ ареометром и определив по справочным таблицам массовую долю кислоты ω % в растворе. Объем концентрированного раствора HCl V , необходимый для приготовления 250 см³ стандартного раствора HCl, вычисляют по формуле

$$V = n \cdot \Delta \cdot V_1 \cdot 100 / (1000 \rho \omega), \quad (2.1)$$

где n – концентрация HCl, равная 0,1 моль/дм³; Δ – молярная масса эквивалента HCl, г/моль; V_1 – объем раствора HCl концентрации 0,1 моль/дм³.

Подставляя известные величины в формулу, получим:

$$V = 91,15 / \rho \omega.$$

Порядок выполнения

Отбирают мерным цилиндром V см³ концентрированного раствора HCl, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³ и разбавляют дистиллированной водой до метки. Полученный раствор тщательно перемешивают.

0,1 М (он же 0,1 н.) раствор HCl можно приготовить из фиксанала.

Опыт 3. Приготовление 0,1 н. раствора буры

Веществом, наиболее удобным для установления нормальной концентрации HCl, является тетраборат натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Масса буры, необходимая для приготовления 100 см³ 0,1 н. раствора рассчитывается по формуле (2.2) табл. 2.1.

Подставляя известные величины в формулу, получим: $m = 1,9070$ г.

Порядок выполнения

Взвешивают сначала на технических, а потом на аналитических весах в бюксе примерно 2 г тетрабората натрия. Результаты взвешивания заносят в тетрадь.

Навеску соли осторожно пересыпают через сухую воронку в мерную колбу вместимостью 100 см³ с сухим горлом. Кристаллы буры, оставшиеся в бюксе и на воронке, количественно смывают в колбу горячей водой из промывалки. Растворяют соль при перемешивании в горячей воде. После охлаждения до комнатной температуры раствор доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Запись результатов опыта и расчеты

Используя выражение титра $T = \frac{m}{V}$, г/см³, вычисляют нормальную концентрацию раствора буры по формуле (2.4).

Величина титра и нормальной концентрации должна иметь четыре значащих цифры.

О п ы т 4. Стандартизация раствора HCl по Na₂B₄O₇ · 10H₂O

Порядок выполнения

Стандартизацию раствора HCl проводят методом пипетирования, т.е. титрованием определенного объема стандартного раствора Na₂B₄O₇ рас

твором HCl. Тщательно вымытую, закрепленную строго вертикально в штативе бюретку вместимостью 25 см³ дважды промывают небольшими порциями приготовленного раствора HCl. Потом бюретку заполняют раствором кислоты немного выше нулевого деления, следя за тем, чтобы носик бюретки был заполнен раствором. Лишь перед самым началом титрования устанавливают уровень кислоты в бюретке на нулевое деление (нижний мениск).

Чистую пипетку вместимостью 10 см³ ополаскивают приготовленным раствором Na₂B₄O₇. Потом набирают с помощью груши в пипетку 10 см³ раствора тетрабората натрия и переносят его в колбу для титрования. Не следует выдувать из пипетки последние капли жидкости, нужно только прикоснуться концом ее к стенке колбы.

Добавляют цилиндром примерно 90 см³ дистиллированной воды и 3 – 4 капли метилоранжа. Тщательно перемешивают раствор и титруют из бюретки раствором HCl до перехода желтой окраски в оранжевую. Титрование проводят не менее 2 – 3 раз до получения воспроизводимых результатов (разница между объемами титранта не должна превышать 0,05 см³).

Запись результатов опыта и расчеты

Нормальную концентрацию раствора HCl вычисляют по формуле (2.5)

$$n_1 = n_2 \frac{V_2}{V_1},$$

где n_1 и n_2 – нормальные концентрации растворов HCl и Na₂B₄O₇, моль/дм³; V_1 – средний объем раствора HCl, пошедший на титрование, см³; V_2 – объем раствора Na₂B₄O₇, взятый для титрования, см³.

Опыт 5. Определение содержания NaOH

Раствор NaOH поглощает CO₂ из воздуха, превращаясь в NaHCO₃ и Na₂CO₃. Для предотвращения этой реакции следует соблюдать следующие правила: раствор щелочи разбавляют водой, свободной от CO₂, т.е. прокипяченной и охлажденной в сосуде, имеющем поглотительную трубку с натронной известью. Быстро переносят раствор пипеткой в коническую колбу и тотчас же титруют его кислотой, избегая сильного перемешивания. Для титрования берут 4 – 5 капель фенолфталеина, так как небольшие количества его могут обесцвечиваться под действием воздуха. Заканчивать титрование нужно медленно, чтобы вместо NaHCO₃ не образовалась угольная кислота.

Порядок выполнения

Получают у лаборанта анализируемый раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³. Доводят раствор в мерной колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 10 см³ аликвоты в колбу для титрования, добавляют около 90 см³ дистиллированной воды цилиндром и 4 – 5 капель фенолфталеина, который окрасит раствор в малиновый цвет. Титруют раствором HCl до обесцвечивания, которое должно произойти от одной капли кислоты. Записывают в журнал объем раствора кислоты, пошедший на титрование.

Титрование повторяют 2 – 3 раза и для расчетов берут среднее значение объема.

Запись результатов опыта и расчеты

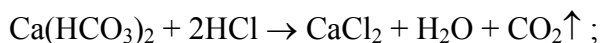
Массу NaOH, содержащегося в растворе, рассчитывают по формуле (2.3)

$$m = \frac{nV\varepsilon}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_a},$$

где m – масса NaOH, г; n – нормальная концентрация титранта (HCl), моль/дм³; V – объем титранта, см³; ε – масса эквивалента определяемого вещества, г/моль; V_k – объем раствора в мерной колбе, см³; V_a – объем аликвотной части, см³.

Опыт 6. Определение временной жесткости воды

При титровании воды раствором HCl в присутствии метилового оранжевого протекают реакции:



Порядок выполнения

Отбирают мерным цилиндром определенный объем воды (100, 50 см³) в колбу для титрования. Если взято для анализа 50 см³ воды, то в колбу для титрования добавляют 50 см³ дистиллированной воды, 2 – 3 капли метилоранжа и титруют раствором HCl до появления оранжевой окраски. Титрование повторяют 2 – 3 раза.

Запись результатов опыта и расчеты

Временную жесткость воды рассчитывают по формуле

$$Ж = \frac{nV \cdot 1000}{V_1}, \quad (2.6)$$

где $Ж$ – жесткость воды, мэкв/дм³; n – нормальная концентрация раствора HCl, моль/дм³; V – объем раствора HCl, пошедший на титрование, см³; V_1 – объем исследуемой воды, см³.

Опыт 7. Определение кислотности хлеба

50 г ржаного хлеба, взвешанного на технических весах, помещают в стакан (колбу), заливают 100 см³ дистиллированной воды и тщательно перемешивают. Дают постоять несколько минут, фильтруют раствор через ватный фильтр в мерную колбу вместимостью 250 см³. Снова заливают содержимое стакана дистиллированной водой и фильтруют методом декантации в мерную колбу. Доводят объем раствора в колбе дистиллированной водой до метки. Пипеткой отбирают 25 см³ водной вытяжки в колбу для титрования, добавляют около 80 см³ дистиллированной воды и титруют в присутствии фенолфталеина стандартным раствором NaOH до появления слабого розового окрашивания. Титрование проводят 2 – 3 раза.

Запись результатов опыта и расчеты

Кислотность хлеба выражают в градусах кислотности (K°), который соответствует 1 см³ 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на нейтрализацию кислот в 100 г хлеба. Расчет проводят по формуле

$$K^\circ = 2V_n \cdot \frac{V_k}{V_a}, \quad (2.7)$$

где V – объем раствора NaOH, пошедший на титрование, см³; n – концентрация NaOH, моль/дм³; V_k – объем мерной колбы, см³; V_a – объем водной вытяжки, см³.

Опыт 8. Определение кислотности молока

Кислотность молока определяют в градусах Терпера. Один градус кислотности соответствует 1 см³ 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на нейтрализацию кислот в 100 см³ молока. Различное по качеству молоко имеет следующую кислотность: свежее – 16 ... 22°; несвежее – 23° и более.

Молоко, разбавленное водой или с примесью содой, имеет кислотность меньше 16°.

Кислотность молока, поступающего в продажу, не должна превышать 21°.

Порядок выполнения

В колбу для титрования отбирают 10 см³ исследуемого молока, добавляют 90 см³ дистиллированной воды и 4 – 5 капель фенолфталеина. Содержимое колбы тщательно перемешивают и титруют стандартным раствором NaOH до слабо-розового окрашивания. Титрование проводят 2 – 3 раза.

Запись результатов опыта и расчеты

Объем раствора NaOH (см³), пошедший на титрование, умноженный на 10 (в пересчете на 100 см³ молока), дает кислотность молока в градусах Терпера. Если концентрация раствора NaOH не равна 0,1 моль/дм³, то объем раствора NaOH в пересчете на 0,1 моль/дм³ будет составлять

$$V_{\text{н}} \cdot 0,1 \text{ см}^3.$$

Контрольные вопросы

- 1 Какие требования предъявляют к реакциям, используемым в титриметрическом анализе?
- 2 Что такое стандартные растворы? Каковы требования, предъявляемые к исходным стандартным веществам для установки эквивалентной концентрации раствора?
- 3 В чем сущность методов пипетирования и отдельных навесок?
- 4 Дайте определения понятий: титр, нормальная концентрация, титр по определяемому веществу.
- 5 Что называется кривой титрования?
- 6 Что такое точка эквивалентности? В какой области рН (кислой, нейтральной, щелочной) расположена точка эквивалентности при титровании раствора: а) сильной кислоты сильным основанием; б) слабой кислоты сильным основанием; в) слабого основания сильной кислотой?
- 7 Что называется скачком титрования?
- 8 Что называют интервалом перехода индикатора? Приведите примеры.
- 9 Ошибки в методе нейтрализации?
- 10 Что такое жесткость воды и как она определяется?
- 11 Приведите формулы определения рН растворов слабых кислот и слабых оснований.
- 12 Что такое аналитический сигнал?
- 13 Приведите примеры общего и специального технического анализа.
- 14 Перечислите сигналы методов качественного анализа.
- 15 Приведите примеры использования реакций гидролиза в аналитической химии.

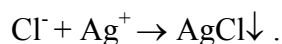
3 МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ

В этих методах определяемый компонент какой-либо реакцией переводят в малорастворимое соединение. Образующийся осадок отделяют от раствора, промывают, сушат, прокаливают при высокой температуре и взвешивают. Если химическая формула взвешиваемого соединения известна, легко рассчитать и количество входящего в его состав нужного нам компонента. Методы очень точны, но длительны и трудоемки.

Теория гравиметрических методов анализа включает учение об образовании осадков, формулирует требования к гравиметрическим формам и т.д. Основная операция в гравиметрическом анализе – количественное осаждение определяемого компонента. Получаемый осадок должен быть свободен от загрязнений; необходимо, чтобы он легко отделялся от раствора, т.е. отфильтровывался и промывался. Осадок должен либо сам быть соединением постоянного состава, который не трудно взвесить, либо переводиться в такое соединение высушиванием или прокаливанием.

Ионные равновесия, связанные с осаждением и образованием осадков, являются обратимыми, подчиняются закону действия масс и характеризуются константой равновесия – так называемым *произведением растворимости (ПР)*. Это постоянная величина, равная произведению активностей ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе.

Пример:



Образуется белый коллоидный осадок AgCl.

В насыщенном водном растворе имеет место:



$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] f_{\text{Ag}^+} \cdot f_{\text{Cl}^-},$$

где a_{Ag^+} и a_{Cl^-} – активности соответствующих ионов; $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$ – равновесные концентрации тех же ионов, моль/дм³; f_{Ag^+} и f_{Cl^-} – коэффициенты активности ионов.

В растворах малорастворимых веществ концентрации ионов малы и мало отличаются от активности ионов, коэффициенты активности близки к 1, следовательно, ПР (AgCl) можно записать в виде следующего выражения

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-].$$

В общем виде для малорастворимого электролита A_aB_b :

$$\text{ПР}(\text{A}_a\text{B}_b) = [\text{A}]^a [\text{B}]^b.$$

Величины ПР даны в справочных таблицах.

Осадок выпадает из пересыщенного раствора, т.е. если произведение концентрации ионов, способных образовывать малорастворимое вещество, больше величины ПР данного вещества.

Если же произведение концентраций ионов меньше величины ПР, то осадок не образуется, а при внесении в такой раствор твердого вещества будет наблюдаться его растворение.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

Определение содержания хлоридов и сульфатов

В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Цель работы: теоретическое обоснование выбора метода количественного определения содержания хлоридов и сульфатов в природных водах с использованием реакций осаждения с целью оценки санитарного состояния водоемов.

Приборы и реактивы: бюретка вместимостью 25 см³; колба для титрования вместимостью 250 см³; пипетка вместимостью 10 и 25 см³; цилиндры мерные вместимостью 100, 250, 500 см³; стакан вместимостью 500 см³; беззольный фильтр "синяя лента"; водяная или песчаная баня; часовое стекло; тигель; печь муфельная; эксикатор.

Растворы: $\text{K}_2\text{CrO}_4 - \omega = 5,0 \%$; $\text{NaCl} - T = 0,823900 \text{ мг/см}^3$; $\text{AgNO}_3 - T(\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-) = 0,500000 \text{ мг/см}^3$; $\omega = 10,0 \%$; $\text{K}_2\text{SO}_4 - T = 0,906200 \text{ мг/см}^3$; $\text{BaCl}_2 - \omega = 5,0 \%$; HCl – концентрированная (1 : 5); метилового оранжевого – $\omega = 0,05 \%$.

О п ы т 1. Определение содержания хлоридов

Важнейшим показателем качества воды является содержание в ней хлоридов. В воде, используемой для водоснабжения, содержание хлоридов не должно превышать 300 мг/дм³.

Определение хлоридов основано на реакции $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \downarrow \text{AgCl}$.

Исследуемую воду титруют раствором нитрата серебра в нейтральной или слабощелочной среде в присутствии хромата калия. После осаждения Cl^- -ионов избыток ионов образует оранжево-красный осадок Ag_2CrO_4 .

а) Качественное определение с приближенной количественной оценкой.

В пробирку помещают примерно 5 см³ исследуемой воды и добавляют 3 – 5 капель нитрата серебра ($\omega = 10 \%$). Приблизительное содержание хлоридов определяют по осадку или мути, используя данные табл. 3.1.

Таблица 3.1

Осадок или муть	Концентрация хлоридов, мг/дм ³
-----------------	---

Опалесценция или слабая муть	1 – 10
Сильная муть	10 – 50
Образуются хлопья, но осаждаются не сразу	50 – 100
Белый объемистый осадок	более 100

б) Количественное определение.

Порядок выполнения

В зависимости от содержания хлоридов, по п. а, отбирают в две колбы по 100 см³ исследуемой воды при содержании Cl⁻-ионов не менее 100 мг/дм³ или 10 – 20 см³ при содержании Cl⁻-ионов более 100 мг/дм³. В последнем случае доводят общий объем до 100 см³ дистиллированной воды. В колбу добавляют по 1 см³ раствора K₂CrO₄ и титруют стандартным раствором AgNO₃ до появления слабо-оранжевого оттенка раствора.

Запись результатов опыта и расчеты

Содержание Cl⁻-ионов (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{V(\text{AgNO}_3) T(\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-) \cdot 1000}{V}, \quad (3.1)$$

где $V(\text{AgNO}_3)$ – объем стандартного раствора нитрата серебра, пошедший на титрование, см³; $T(\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-)$ – масса Cl⁻, соответствующая 1 см³ раствора нитрата серебра; V – объем воды, взятый для анализа, см³.

Сделайте вывод о пригодности воды для водоснабжения населения.

Опыт 2. Определение содержания сульфат-ионов в воде

Метод основан на осаждении SO₄²⁻-ионов в кислой среде хлоридом бария в виде малорастворимого сульфата бария. Осадок отфильтровывают, прокаливают и взвешивают. Концентрация сульфатов в воде допускается до 500 мг/дм³.

а) Качественная проба с приближенной количественной оценкой.

В пробирку вносят 10 см³ исследуемой воды, добавляют 0,5 см³ соляной кислоты (1 : 5) и 2 см³ раствора хлорида бария, полученный раствор перемешивают. Приблизительное содержание сульфатов определяют по осадку или мути, используя данные табл. 3.2.

Таблица 3.2

Характер осадка	Концентрация сульфатов, мг/см ³
Отсутствие осадка	менее 5
Слабая муть, появляющаяся через несколько минут	5 – 10
Слабая муть, появляющаяся сразу после добавления хлорида бария	10 – 100
Сильная муть, быстро осаждающаяся	более 100

б) Гравиметрическое определение.

Порядок выполнения

Отмеренный объем воды 500, 250, 100, 50 см³ в зависимости от предполагаемого содержания сульфатов: меньше 50, 50 ... 100, 200 ... 500, больше 500 мг/дм³ соответственно помещают в стакан, добавляют 2 – 3 капли метилоранжа и HCl (1 : 5) до появления розовой окраски раствора. Нагревают

смесь до кипения и упаривают до 50 см³. Охлаждают и дают отстояться. При наличии мути или хлопьев раствор фильтруют через беззольный фильтр "синяя лента". Промывают фильтр горячей дистиллированной водой, подкисленной HCl (1 : 5), фильтрат вместе с промывными водами снова упаривают в стаканчике до 50 см³.

В кипящий раствор при помешивании добавляют 10 см³ горячего раствора BaCl₂ (ω = 5 %) и раствор с осадком нагревают на водяной или песчаной бане при 80 – 90 °С. После осветления раствора проверяют полноту осаждения, добавляя 1 – 2 капли раствора хлорида бария. Отсутствие мути свидетельствует о полном осаждении сульфатов. стакан накрывают часовым стеклом и нагревают (1 – 2 ч) на водяной или песчаной бане, после чего оставляют при комнатной температуре до следующего дня. Затем фильтруют раствор через беззольный фильтр "синяя лента", предварительно промытый горячей дистиллированной водой. Осадок в стакане несколько раз промывают дистиллированной водой методом декантации, отфильтровывая промывную воду через фильтр. Затем количественно переносят на фильтр осадок сульфата бария стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Осадок на фильтре промывают несколько раз горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на Cl⁻-ионы.

Фильтр с осадком помещают в предварительно прокаленный взвешенный тигель, сушат, обугливают, не допуская воспламенения и прокаливают в муфельной печи при температуре не более 800 °С. Охлаждают в эксикаторе, взвешивают и вновь прокаливают до постоянной массы.

Запись результатов опыта и расчеты

Содержание сульфатов (мг/см³) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(a - b) \cdot 0,4115 \cdot 1000}{V}, \quad (3.2)$$

где a, b – масса тигля с осадком и пустого тигля, мг; 0,4115 – коэффициент для пересчета сульфата бария на сульфат-ион; V – объем воды, взятой для определения, см³.

Контрольные вопросы

- 1 Как, зная произведение растворимости малорастворимого соединения, вычислить его растворимость?
- 2 Условия выпадения осадка.
- 3 Изменится ли растворимость AgBr при добавлении в раствор: а) 0,1 М KBr; б) 0,1 М AgNO₃?
- 4 Одинакова ли растворимость MgF₂ и BaCO₃, если известно, что их ПР близки между собой?
- 5 В каком случае растворимость Mg(OH)₂ больше: при pH = 7,0 или при pH = 10,0?
- 6 Почему CaCO₃ легко растворяется в уксусной кислоте, а CaC₂O₄ не растворяется в ней, хотя ПР обеих солей близки?
- 7 Что такое осаждаемая и весовая формы? Приведите примеры.
- 8 В виде какого соединения – BaCO₃, BaC₂O₄ или BaSO₄ – более целесообразно осадить Ba²⁺-ионы при их гравиметрическом определении?
- 9 Какие процессы происходят при созревании кристаллического осадка?
- 10 Каким требованиям должны удовлетворять реакции, используемые в гравиметрическом анализе?
- 11 Охарактеризуйте условия осаждения кристаллического осадка.
- 12 Что такое коагуляция, пептизация?
- 13 Адсорбция и ее причины.
- 14 Как проводится очистка осадка от адсорбционных примесей?
- 15 Выбор промывной жидкости для промывания осадков в гравиметрическом анализе.

4 МЕТОДЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

В последние годы успешно развиваются методы титриметрического анализа, основанные на образовании устойчивых комплексных ионов при титровании растворов, содержащих ионы металлов, стандартными растворами комплексообразователей.

Реакции, используемые в этом методе, должны удовлетворять тем же требованиям, которые предъявляются к реакциям в титриметрическом анализе. Это значит, что реакции должны протекать быстро, строго стехиометрично и иметь характеристики, необходимые для обнаружения точки эквивалентности при помощи различных способов.

Органические реагенты, которые образуют с ионами металлов устойчивые и растворимые в воде внутрикомплексные (клетчатые, хелатные) соединения, называются *комплексонами*. Образующиеся при этом соединения называются *комплексонатами*.

В молекуле комплексонов должны присутствовать группы:

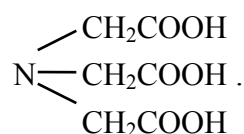
основные: $\equiv N$:

кислотные: $-COOH, -CH_2COOH$

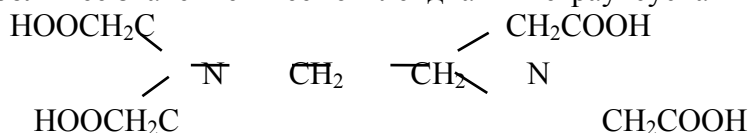
($-SO_3H, -AsO_3H_2, -PO_3H_2$ – редко).

Хорошо известными комплексонами являются производные аминокислот. Простейший из них – комплексон I.

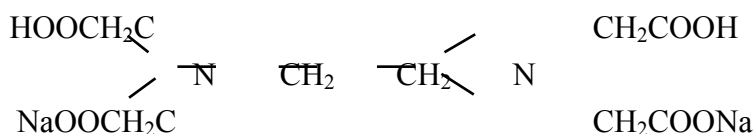
Комплексон I – это трехосновная нитрилотриуксусная кислота (НТА):



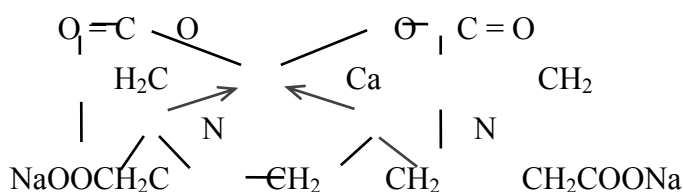
Наибольшее значение имеет этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) – комплексон II:



На практике применяют ее динатриевую соль, комплексон III или трилон Б:



Строение внутрикомплексной соли кальция можно представить следующим образом:



Образующиеся при этом соединения отличаются достаточно малыми величинами K_n (например, для $Ca^{2+} - 10^{-10}$, $Zn^{2+} - 10^{-16}$, $Fe^{3+} - 10^{-25}$).

Индикаторы комплексонометрии также образуют с ионами металлов внутрикомплексные соли, которые по условиям титрования должны быть менее устойчивы по сравнению с комплексонатами ионов данного металла. Соотношение устойчивости

$$Me \gamma / Me Ind \geq 10^4.$$

В качестве индикаторов в комплексонометрии применяют красители: мурексид, кислотный хром темно-синий, кислотный хромоген черный специальный (эрихром черный Т) и др. Последние два в щелочной среде имеют синюю окраску.

Ионы кальция, магния и ряда других металлов образуют с индикаторами внутрикомплексные соединения, окрашенные в вишнево-красный цвет. В точке эквивалентности вишнево-красная окраска раствора переходит в синюю.

В качественном анализе комплексообразование используют для целей обнаружения или маскирования мешающих ионов.

Например, обнаружение Cu^{2+} -ионов в виде комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ предпочтительнее, чем в виде $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$ или $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_4]^{2-}$, так как K_n их соответственно равны примерно 10^{-12} ; 10^{-7} ; 10^{-6} , т.е. аммиакат Cu (II) – более устойчивый комплекс.

Комплексоны металлов имеют различную устойчивость и образуются при определенных рН, что способствует использованию их в качестве маскирующих реагентов.

Пример: смесь Ca^{2+} и Ni^{2+} . Ni^{2+} маскируют в виде $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, так как Ca^{2+} не образует такого комплекса.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Ca^{2+} И Mg^{2+} -ИОНОВ В ВОДЕ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы: закрепление навыков по приготовлению, стандартизации растворов, а также выбор метода для определения содержания Ca^{2+} и Mg^{2+} -ионов.

Приборы и реактивы: весы аналитические; штатив; воронка; бюретка вместимостью 25 см^3 ; колба коническая; колбы мерные вместимостью 100, 200, 1000 см^3 ; пипетка вместимостью 15 см^3 ; цилиндры мерные вместимостью 25 и 50 см^3 ; капельница; бидистиллат; трилон Б; сульфат магния (фиксанал); мурексид + $\text{NaCl} - 1 : 5$ (смесь).

Растворы: $\text{HCl} - 0,1 \text{ н.}$; трилона Б – 0,05 н.; аммиачной буферной смеси; $\text{NaOH} - 2 \text{ н.}$; эрихром черного Т – $\omega = 0,1 \%$; метилового оранжевого – $\omega = 0,01 \%$.

О п ы т 1. Приготовление и стандартизация раствора трилона Б

Состав трилона Б отвечает формуле $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При высушивании этой соли при $120 - 140 \text{ }^\circ\text{C}$ получается безводная соль. Обе соли могут служить исходными веществами для приготовления стандартного раствора трилона Б.

Массу трилона Б, необходимую для приготовления 200 см^3 0,05 н. раствора, рассчитывают по формуле (2.2.)

$$M_3(\text{ трилона Б}) = \frac{M}{2} = \frac{372,24}{2} = 186,12 \text{ г/моль.}$$

Стандартизацию раствора трилона Б проводят по 0,05 н. раствору MgSO_4 , приготовленному из фиксанала.

Порядок выполнения

Пипеткой отбирают в коническую колбу 10 см^3 раствора MgSO_4 , добавляют 90 см^3 бидистиллата, 10 см^3 аммиачной буферной смеси и 2 – 3 капли индикатора. Титруют при непрерывном перемешивании раствором трилона Б до перехода вишнево-красной окраски в синюю. Под конец титрование проводят медленно. Титрование проводят не менее трех раз до получения воспроизводимых результатов.

Запись результатов опыта и расчеты

Нормальную концентрацию комплексона III вычисляют по формуле (2.5).

О п ы т 2. Определение общей жесткости воды

Порядок выполнения

В три колбы отбирают цилиндром требуемый объем воды (50 или 100 см^3). При исследовании очень жесткой воды пробу воды предварительно разбавляют и отбирают требуемый объем ($5, 10, 20 \text{ см}^3$) пипеткой. Доводят общий объем в колбе до 100 см^3 дистиллированной водой. Потом добавляют 10 см^3 буферной смеси, 3 – 5 капель индикатора и титруют при постоянном перемешивании раствором трилона Б до изменения окраски индикатора. Под конец титрование проводят медленно.

Запись результатов опыта и расчеты

Жесткость воды (мэкв/дм³) рассчитывают по формуле (2.6).

Опыт 3. Определение содержания Ca²⁺-ионов в воде

Порядок выполнения

Предварительно следует определить щелочность воды. Для этого отбирают в колбу 50 см³ исследуемой воды, добавляют 50 см³ бидистиллата, 3 – 4 капли метилового оранжевого и титруют 0,1 н/ раствором HCl до появления оранжевой окраски раствора.

В три колбы отбирают цилиндром требуемый объем воды (50 или 100 см³). При большем содержании в воде Ca²⁺-ионов пробу воды предварительно разбавляют и отбирают требуемый объем (10, 20 см³) пипеткой, доводя каждый раз общий объем раствора до 100 см³ бидистиллатом. Добавляют эквивалентный объем 0,1 н. раствора HCl, 2 см³ 2 н. раствора NaOH и на кончике штапеля смесь мурексида с NaCl. Потом содержимое колбы титруют раствором трилона Б до появления лилового окрашивания раствора.

Запись результатов опыта и расчеты

Расчет содержания Ca²⁺-ионов в воде (мэкв/дм³) проводят по формуле (2.6). Содержание Mg²⁺-ионов в воде (мэкв/дм³) определяют по разности:

$$n(\text{Mg}^{2+}) = J_{\text{общ}} - n(\text{Ca}^{2+}).$$

Контрольные вопросы

- 1 Какие химические соединения называют комплексными?
- 2 В чем разница между комплексными соединениями и двойными солями?
- 3 Дайте определения: комплексообразователь, лиганд, координационное число.
- 4 Как вычислить заряд комплексного иона? Приведите примеры.
- 5 Как количественно характеризуют устойчивость комплексного соединения?
- 6 Какое значение имеют комплексные соединения для анализа?
- 7 Способы обнаружения конечной точки при комплексоно-метрическом титровании.
- 8 Что такое хелаты?
- 9 Каким требованиям должны удовлетворять металлохромные индикаторы? Напишите уравнения равновесия в растворе эрихром черного Т.
- 10 Как определить содержание SO₄²⁻-ионов в растворе с помощью ЭДТА?
- 11 Стандартные вещества, используемые для установления концентрации ЭДТА.
- 12 Что такое донорный атом? Приведите примеры.
- 13 Дайте характеристику функционально-аналитической и аналитико-активных групп (ФАГ и ААГ).
- 14 Что называется денатностью комплексного соединения?
- 15 Приведите формулу комплексного соединения Ca²⁺ с трилоном Б.

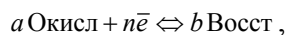
5 МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Методы окисления-восстановления – титриметрические методы, основанные на использовании реакций окисления-восстановления. К основным достоинствам методов относятся: большая точность, хорошая воспроизводимость, простота и экспрессность, широкий спектр применения, возможность автоматизации и др.

Методы окисления-восстановления классифицируются в зависимости от титранта (стандартного раствора). Например: метод, основанный на окислении перманганатом калия, называют *перманганатометрией*; на окислении иодом – *иодометрией*; Cr (VI) – *хроматометрией* и т.д.

В процессе титрования по методу окисления-восстановления происходит изменение окислительно-восстановительных потенциалов реагирующих веществ.

Для обратимой ред-окс системы, выражаемой уравнением



величина окислительно-восстановительного потенциала E определяется уравнением

$$E = E^0 + (RT / nF) \ln ([\text{Окисл}]^a / [\text{Восст}]^b), \quad (5.1)$$

где E – окислительно-восстановительный потенциал, В; E^0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·град); T – абсолютная температура, К; n – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея, равное 96 500 Кл; $[\text{Окисл}]$ – концентрация окисленной формы, моль/дм³; $[\text{Восст}]$ – концентрация восстановленной формы, моль/дм³.

Если в реакции принимают участие H^+ -ионы, то значение E зависит от $[\text{H}^+]$:

$$E = E^0 + (RT / nF) \ln ([\text{Окисл}]^a [\text{H}^+]^m / [\text{Восст}]^b). \quad (5.2)$$

Если заменить константы их числовыми значениями и перейти от \ln к \lg , то при $T = 298 \text{ К}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) уравнение примет вид

$$E = E^0 + (0,059/n) \lg ([\text{Окисл}]^a [\text{H}^+]^m / [\text{Восст}]^b). \quad (5.3)$$

Таким образом, потенциал окислительно-восстановительной системы зависит от природы реагирующих веществ (E^0), температуры, концентрации окисленной и восстановленной форм, а также концентрации H^+ -ионов.

При $25 \text{ }^\circ\text{C}$ коэффициент 0,059; при $30 \text{ }^\circ\text{C}$ – 0,060, т.е. температура не очень сильно влияет на потенциал. Более существенно влияние температуры на энергию активации, скорость и механизм окислительно-восстановительной реакции. Бывают реакции, когда H^+ -ионы в реакции не участвуют, а рН влияет на потенциал системы.

Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов приведены в справочных таблицах.

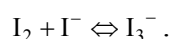
Окислитель – вещество с большим значением E^0 . Меняя соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм, а также концентрацию H^+ -ионов, можно изменять E в широких пределах, а, следовательно, направить реакцию в нужную нам сторону.

В ряде случаев окислительно-восстановительного титрования точку эквивалентности фиксируют по изменению окраски титруемого раствора, вызываемой избытком окрашенного стандартного раствора. Кроме того, могут быть использованы в методах окисления-восстановления так называемые ред-окс-индикаторы, которые изменяют окраску в зависимости от величины E . Наиболее широко для фиксирования точки эквивалентности применяют физико-химические методы.

В качестве стандартного раствора в перманганатометрии применяют раствор KMnO_4 , который обладает наиболее высокой окислительной активностью в кислой среде ($E = +1,51 \text{ В}$).

Основным веществом, применяемым в качестве окислителя в иодометрии, является йод ($E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = +0,54 \text{ В}$). Йод окисляет все восстановители, окислительно-восстановительный потенциал которых меньше $E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-)$.

Кристаллический йод малорастворим в воде. Поэтому обычно в качестве стандартного раствора применяют его раствор в KI :



Окислительно-восстановительные потенциалы систем $\text{I}_2/2\text{I}^-$ и $[\text{I}_3]^-/2\text{I}^-$ можно практически считать равными.

Вещества, имеющие окислительно-восстановительные потенциалы больше $E(\text{I}_2/2\text{I}^-)$, могут быть определены методами обратного иодометрического титрования или косвенного иодометрического определения.

Определение содержания различных веществ

МЕТОДОМ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Цель работы: теоретическое обоснование выбора метода количественного определения различных соединений, в том числе восстановителей в воде, с использованием реакций окисления-восстановления (перманганатометрии и иодометрии).

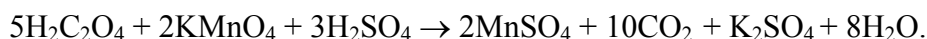
Приборы и реактивы: весы технические и аналитические; штатив; стакан вместимостью 100 см³; бюретка вместимостью 25 см³; пипетки вместимостью 10 и 25 см³; колба вместимостью 250 см³; колбы мерные вместимостью 100, 200, 500 см³; цилиндры мерные вместимостью 10, 25, 200 см³; водяная баня; шпатель; палочка стеклянная; бюкс; часовое стекло; стеклянные капилляры; KMnO₄; H₂C₂O₄ · 2H₂O; K₂Cr₂O₇; Na₂S₂O₃ · 5H₂O.

Растворы: H₂SO₄ – концентрированная, 2н. и 1 : 3; соли Мора – 0,2н.; CuSO₄ – 0,2н.; KI – ω = 10 %; крахмала – ω = 1 %; KMnO₄ – 0,05н., 0,01н.; H₂C₂O₄ – 0,01н.; H₃PO₄ – (1 : 4); CH₃COOH – концентрированная, K₂Cr₂O₇ – 0,2 н.

О п ы т 1. Приготовление раствора KMnO₄

Титрованный раствор перманганата калия нельзя приготовить растворением точной навески, так как реактив содержит ряд примесей.

Стандартизацию раствора перманганата калия устанавливают через 5 – 7 дней после приготовления. Исходным веществом для его стандартизации служит щавелевая кислота (H₂C₂O₄ · 2H₂O). Реакция протекает по уравнению



Для приготовления 250 см³ 0,05 н. раствора KMnO₄ рассчитывают навеску KMnO₄ по формуле (2.2).

Молярная масса эквивалента KMnO₄ в реакции равна M/5, т.е. 31,61 г/моль. Учитывая легкую восстанавливаемость KMnO₄, увеличивают массу навески на 10 %.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

Навеску KMnO₄ переносят в стакан и приливают небольшие порции горячей воды, время от времени сливая жидкость с кристаллов в мерную колбу вместимостью 250 см³. Растворение ускоряют путем непрерывного перемешивания. Когда вся навеска перейдет в раствор доливают объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор переливают в склянку из темного стекла, закрывают пробкой и оставляют стоять 5 – 7 дней, после чего раствор фильтруют.

О п ы т 2. Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты

Для приготовления 100 см³ 0,1 н. раствора H₂C₂O₄ рассчитывают навеску по формуле (2.2). Молярная масса эквивалента H₂C₂O₄ · 2H₂O в рассматриваемой реакции равна 63 г/моль.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

Рассчитанную навеску H₂C₂O₄ · 2H₂O взвешивают на аналитических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и растворяют при перемешивании в дистиллированной воде, доводя объем до метки. 0,1 н. раствор щавелевой кислоты можно приготовить из фиксанала.

О п ы т 3. Определение нормальной концентрации раствора KMnO₄

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

Заполняют бюретку раствором KMnO_4 до нулевого деления. Пипетку вместимостью 10 см^3 ополаскивают раствором щавелевой кислоты, отбирают 10 см^3 раствора и переносят в колбу для титрования. Прибавляют $8 - 10 \text{ см}^3$ 2 н. раствора H_2SO_4 и 80 см^3 дистиллированной воды. Содержимое колбы нагревают на водяной бане до $70 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$ и горячий раствор титруют стандартным раствором KMnO_4 . Раствор титранта приливают медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании. Каждую следующую каплю добавляют лишь после того, как обесцветилась предыдущая. Титрование прекращают, когда при добавлении избыточной капли титранта раствор приобретает бледно-малиновую, не исчезающую в течение 1 – 2 минут окраску.

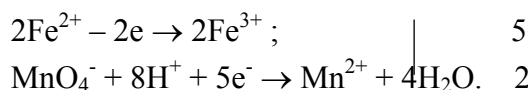
Титрование повторяют 2 – 3 раза, находят средний объем, пошедший на титрование 10 см^3 0,1 н. раствора щавелевой кислоты.

ЗАПИСЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТА И РАСЧЕТЫ

Нормальную концентрацию KMnO_4 определяют по формуле (2.5).

О п ы т 4. Определение содержания Fe (II) в растворе соли Мора

Определение содержания железа (II) в растворах считают одним из важнейших применений перманганометрии. При титровании перманганатом калия раствора соли Мора в кислой среде происходит реакция



В данной реакции молярная масса эквивалента Fe^{2+} равна 56 г/моль.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

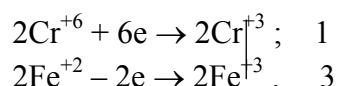
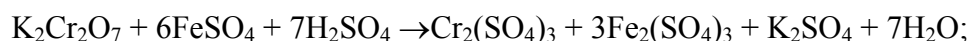
Получают исследуемый раствор соли Мора в мерную колбу вместимостью 100 см^3 . Доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Ополаскивают полученным раствором пипетку, переносят 10 см^3 его в колбу для титрования. Добавляют $8 - 10 \text{ см}^3$ 0,2 н. раствора H_2SO_4 цилиндром, 80 см^3 дистиллированной воды и титруют раствором перманганата калия до появления бледно-малиновой окраски, не исчезающей при перемешивании 1 – 2 мин. Повторяют титрование 2 – 3 раза и берут среднее значение.

ЗАПИСЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТА И РАСЧЕТЫ

Вычисляют массу железа в анализируемом растворе по формуле (2.3).

О п ы т 5. Определение содержания $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в растворе

Определение дихромата перманганатометрическим методом основано на восстановлении его солью Мора и последующем титровании избытка соли Мора стандартным раствором KMnO_4 :



ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

Получают исследуемый раствор дихромата в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Ополаскивают пипетку этим раствором, отбирают 10 см^3

исследуемого раствора в колбу для титрования. Прибавляют 10 – 15 см³ фосфорной кислоты, 50 см³ дистиллированной воды и затем 20 см³ раствора соли Мора (из бюретки или пипеткой).

При добавлении раствора соли Мора наблюдается изменение оранжевой окраски раствора дихромата в изумрудно-зеленую. Избыток соли Мора оттитровывают раствором перманганата калия до изменения окраски в красно-фиолетовую или сине-фиолетовую в зависимости от содержания хрома, зеленая окраска которого несколько маскирует розовую окраску перманганата калия. На обратное титрование должно быть израсходовано около 15 – 20 см³ раствора КМnO₄. Титрование проводят 2 – 3 раза.

ЗАПИСЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТА И РАСЧЕТЫ

Массу K₂Cr₂O₇ в исследуемом растворе определяют по формуле (2.15).

О п ы т 6. Определение окисляемости воды

Окисляемость – общее количество содержащихся в воде восстановителей (неорганических и органических), реагирующих с сильными окислителями, например, перманганатом или дихроматом калия. Определение окисляемости с помощью перманганата калия основано на окислении веществ, присутствующих в воде, раствором перманганата калия в сернокислой среде.

Результаты определения окисляемости выражают в мг O₂/дм³. Вода, используемая для хозяйственно-питьевых целей, должна иметь окисляемость около 15 мг O₂/дм³, а для культурно-бытовых – 30 мг O₂/дм³.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

В колбу для титрования помещают 100 см³ исследуемой воды и несколько капилляров. Приливают 5 см³ раствора H₂SO₄ (1 : 4) и добавляют 10 см³ 0,01 н. раствора КМnO₄. Смесь нагревают так, чтобы она закипела за 5 мин и кипятят точно 10 мин, закрыв колбу маленькой конической воронкой для уменьшения испарения раствора. К горячему раствору добавляют 10 см³ 0,01 н. раствора H₂C₂O₄. Обесцвеченную горячую смесь (80 – 90 °С) титруют 0,01 н. раствором КМnO₄ до слабо-розового окрашивания (V₁).

Если в процессе кипячения содержимое колбы потеряет розовую окраску, то определение повторяют, разбавив исследуемую воду. Определение также повторяют, если при титровании щавелевой кислоты израсходовано было более 7 см³ или менее 2 см³ раствора перманганата калия.

Одновременно проводят холостой опыт со 100 см³ дистиллированной воды. Расход раствора перманганата калия (V₂) не должен превышать 0,3 см³.

ЗАПИСЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТА И РАСЧЕТЫ

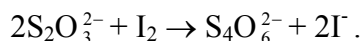
Величину окисляемости (X) рассчитывают по формуле

$$X = (V_1 - V_2) \cdot n \cdot 8 \cdot 1000 / V, \quad (5.4)$$

где n – нормальная концентрация КМnO₄, моль/дм³; 8 – молярная масса эквивалента кислорода, г/моль; V – объем исследуемой воды, см³; X – окисляемость, мг O₂/дм³.

О п ы т 7. Приготовление раствора тиосульфата натрия

В иодометрии используют реакцию, протекающую по уравнению



Из этого уравнения следует, что молярная масса эквивалента Na₂S₂O₃ равна его молярной массе (M(Na₂S₂O₃ · 5H₂O) = 248 г/моль).

Расчет навески тиосульфата натрия проводят по формуле (2.2).

Кристаллогидрат Na₂S₂O₃ · 5H₂O легко теряет кристаллизационную воду, поэтому готовят раствор концентрации примерно 0,1 моль/дм³.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

Взвешенную соль растворяют в 250 см³ свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воды. К полученному раствору добавляют около 0,1 г Na₂CO₃. Можно раствор Na₂S₂O₃ приготовить из фиксаля.

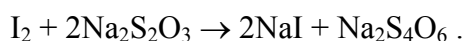
Раствор хранят в склянке из темного стекла. Перед стандартизацией раствор должен постоять не менее 2 – 3 дней.

Опыт 8. Приготовление стандартного раствора K₂Cr₂O₇

Так как K₂Cr₂O₇ непосредственно с I₂ не реагирует, то применяют метод иодометрического определения, в котором используется реакция



Выделившийся I₂ титруют Na₂S₂O₃:



ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

Навеску K₂Cr₂O₇ для приготовления 100 см³ 0,1 М раствора, рассчитанную по формуле (2.2), растворяют в мерной колбе вместимостью 100 см³ и доводят объем дистиллированной водой до метки.

Раствор K₂Cr₂O₇ можно приготовить из фиксаля.

Опыт 9. Определение нормальной концентрации раствора Na₂S₂O₃

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

В колбу для титрования отбирают пипеткой 15 см³ раствора K₂Cr₂O₇, добавляют 25 см³ дистиллированной воды, 10 см³ раствора KI и 10 см³ 2 н. раствора H₂SO₄. Накрывают колбу часовым стеклом или листом плотной бумаги и ставят на 5 – 10 мин в темное место. После прохождения реакции раствор в колбе окрашивается в бурый цвет. Содержимое колбы титруют раствором тиосульфата натрия до появления желто-зеленого окрашивания. Потом добавляют 1 см³ раствора крахмала и продолжают титрование до синего окрашивания раствора. Титрование повторяют 3 раза. Для расчетов берут среднее значение.

ЗАПИСЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТА И РАСЧЕТЫ

Нормальную концентрацию Na₂S₂O₃ рассчитывают по формуле (2.5).

Опыт 10. Определение содержания Cu (II) в растворе

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

Получают контрольный раствор, содержащий Cu²⁺-ионы, в мерную колбу вместимостью 100 см³. Разбавляют раствор дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

В колбу для титрования отбирают пипеткой 15 см³ контрольного раствора, добавляют 25 см³ дистиллированной воды, 10 см³ раствора KI и потом добавляют 10 см³ 2 н. раствора H₂SO₄. Колбу накрывают часовым стеклом и ставят в темное место на 5 – 10 мин. Содержимое колбы титруют

раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до соломенно-желтого цвета, после чего прибавляют 1 см^3 крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора. Титрование повторяют 2 – 3 раза.

ЗАПИСЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТА И РАСЧЕТЫ

Массу Cu (II) в растворе определяют по формуле (2.3). Молярная масса эквивалента Cu (II) равна молярной массе, 64 г/моль.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1 Как перманганатометрически определить содержание: а) железа в соли Мора; б) железа в рудах; в) нитритов; г) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

2 На чем основано иодометрическое определение: а) окислителей; б) восстановителей?

3 Почему при титровании щавелевой кислоты (или оксалата) перманганатом калия первые капли окислителя обесцвечиваются медленно? Как ускорить этот процесс?

4 Перечислите способы фиксирования точки эквивалентности в методах окисления-восстановления.

5 Приведите примеры химических соединений, обладающих свойствами окислителя и восстановителя.

6 В следующих задачах вычислите молярные массы эквивалентов веществ, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях:

HNO_3 ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$); $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (в кислой среде);

H_2O_2 (в реакции с KI); KBiO_3 (в кислой среде);

KMnO_4 (в кислой среде); $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 \uparrow$);

KMnO_4 (в нейтральной среде); $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$);

KMnO_4 (в щелочной среде); $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_3$.

6 ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Потенциометрический метод, основанный на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов, используют для определения содержания веществ в растворе и измерения различных физико-химических величин. В потенциометрии обычно применяют гальванический элемент, включающий два электрода, которые могут быть погружены в один и тот же раствор (элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостной контакт (цепь с переносом). Электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемых ионов в растворе, называется *индикаторным*.

Для измерения потенциала индикаторного электрода в раствор погружают второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов. Такой электрод называется *электродом сравнения*, в качестве которого используют насыщенный каломельный и хлорсеребряный электроды (рис. 6.1, 6.2).

В потенциометрическом методе анализа используют два основных класса электродов:

1 *Электронообменные* электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов.

2 *Мембранные* или *ионообменные*, их называют также *ионоселективными* электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные реакции.

Ионоселективные электроды делятся на группы: 1) стеклянные; 2) твердые с гомогенной или гетерогенной мембраной; 3) жидкостные (на основе ионных ассоциативов, хелатов металлов или нейтральных лигандов); 4) газовые; 5) электроды для измерения активности (концентрации) биологических веществ.

Простейший электронообменный электрод – металлическая пластинка, погруженная в раствор или расплав электролита Zn/Zn^{2+} ; Cu/Cu^{2+} и т.д. Мембранные электроды имеют форму пластинок из ионообменного материала, контактирующих с двумя растворами электролита $MX_1(c_1)$ / мембрана / $MX_2(c_2)$.

Среди ионоселективных электродов наибольшее применение получил стеклянный электрод, предназначенный для измерения pH (рис. 6.3).

Стеклянный электрод – это несколько условное название несложной системы, включающей небольшой сосуд из изолирующего стекла, к нижней части которого припаян шарик из специального электродного стекла. Такой электрод снабжен токоотводом. В качестве внутреннего стандартного раствора в стеклянном электроде используют 0,1 М раствор хлористоводородной кислоты обычно с добавкой хлорида натрия и калия. Можно использовать также какой-либо буферный раствор с добавкой хлоридов или бромидов. Токоотводом служит хлорсеребряный электрод, представляющий собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра.

К токоотводу припаивают изолированный, экранированный провод. Стеклянный электрод обычно используют в паре с хлорсеребряным электродом сравнения. Применяемую при этом электрохимическую цепь можно записать следующим образом:



Стеклянный электрод

Хлорсеребряный электрод

Потенциал стеклянного электрода обусловлен обменом ионов щелочных металлов, находящихся в стекле с ионами водорода из раствора. Энергетическое состояние ионов в стекле и растворе различно. Это приводит к тому, что ионы водорода так распределяются между стеклом и раствором, что поверхности этих фаз приобретают противоположные заряды, между стеклом и раствором возникает разность потенциалов, значение которой зависит от pH раствора.

В лабораторной практике стеклянные электроды применяют, как правило, для измерения pH. Перед началом работы стеклянные электроды следует выдержать некоторое время в 0,1 М растворе HCl.

Ни в коем случае нельзя вытирать стеклянный шарик, так как это может разрушить гелиевую поверхность электрода. Категорически запрещается царапать поверхность стеклянного электрода острыми предметами, так как толщина стеклянного шарика составляет десятые доли миллиметра и это выведет из строя чувствительный элемент.

Различают два вида потенциометрических измерений: 1) прямая потенциметрия – определение концентрации ионов, в частности $[\text{H}^+]$, с помощью уравнения Нернста по ЭДС гальванического элемента. Самое известное приложение этого вида – pH-метрия; 2) потенциометрическое титрование основано на использовании измерений ЭП для нахождения точки эквивалентности в различных реакциях.

Аппаратура для проведения прямой потенциометрии и потенциометрического титрования одна и та же. В схему потенциометрических измерений входят индикаторный электрод, электрод сравнения и потенциалоизмеряющий прибор. В качестве последних используют различные pH-метры. Перед измерением pH проводят настройку приборов по буферным растворам.

Потенциометрический анализ широко применяют для непосредственного определения активности ионов, находящихся в растворе (прямая потенциметрия – ионометрия), а также для индикации точки эквивалентности при титровании по изменению потенциала индикаторного электрода в ходе титрования (потенциометрическое титрование). При потенциометрическом титровании могут быть использованы следующие типы химических реакций, в ходе которых изменяется концентрация потенциалоопределяющих ионов: реакции кислотно-основного взаимодействия, реакция окисления-восстановления, реакция осаждения и комплексообразования.

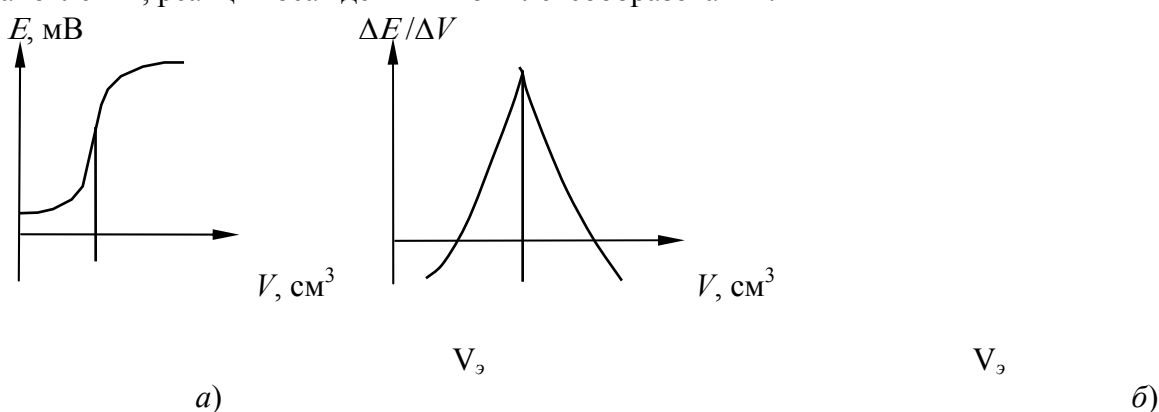


Рис. 6.4 Кривые потенциометрического титрования:

а – зависимость E от V ; *б* – зависимость $\Delta E/\Delta V$ от V

Результаты определения методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как в этом случае вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода. В ходе титрования измеряют и записывают ЭДС ячейки после добавления каждой порции титранта. Вначале

титрант добавляют небольшими порциями, при приближении к конечной точке (резкое изменение потенциала при добавлении небольшой порции реагента) порции уменьшают. Для определения конечной точки потенциометрического титрования можно использовать различные способы. Наиболее простой способ состоит в построении кривой титрования – графика зависимости потенциала электрода от объема титранта (рис. 6.4, а). Другой способ состоит в расчете изменения потенциала на единицу изменения объема реагента $\Delta E / \Delta V$ (рис. 6.4, б).

Кривая титрования, построенная с использованием этого параметра, зависящего от объема титранта, имеет острый максимум в точке эквивалентности.

Рассмотренные способы основаны на предположении, что кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности и перегиб кривой соответствует этой точке. Это допущение справедливо при условии, что вещества взаимодействуют в эквимолекулярных соотношениях и что электродный процесс полностью обратим.

Лабораторная работа № 7

Определение рН и содержания щелочи в растворах потенциометрическим методом

Цель работы: Теоретическое обоснование выбора метода, освоение методики работы на рН-метре, использование приобретенных навыков для потенциометрического определения рН различных растворов.

Приборы и реактивы: рН-метр (рН-340 и рН-150); установка для потенциометрического титрования; стаканы вместимостью 50 и 100 см³; цилиндр вместимостью 50 см³; мерная колба вместимостью 100 см³; пипетка вместимостью 10 см³; микробюретка вместимостью 5 и 10 см³; хлорсеребряный и стеклянный электроды; универсальная индикаторная бумага.

Растворы: буферные с различными значениями рН; HCl – 0,1 М; NaOH – 0,5 М.

О п ы т 1. Определение рН буферных растворов и питьевой воды

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

Стеклянной палочкой переносят по 2 капли исследуемых растворов на универсальную индикаторную бумагу. Сравнивают окраску сырого пятна, полученного на бумаге, с цветной шкалой. Определяют приближенное значение рН. Уточняют полученные значения рН растворов путем измерения рН с помощью рН-метра.

Для измерения рН исследуемого раствора подготовленные электроды помещают в стакан с раствором, отмечают показания стрелки на нижней шкале прибора и после установления переключателей "пределы измерения" и "размах" на соответствующих диапазонах рН проводят отсчет показаний по верхней шкале прибора. Переключатель "размах" снова переводят в положение "15 рН". Выключают прибор, электроды осторожно промывают водой и оставляют погруженными в воду или раствор HCl.

Результаты определения рН с помощью индикаторной бумаги и рН-метра сравнивают и заносят в тетрадь.

О п ы т 2. Определение содержания щелочи в растворе методом потенциометрического титрования

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

Для проведения потенциометрического титрования собирают установку, как показано на рис. 6.5.

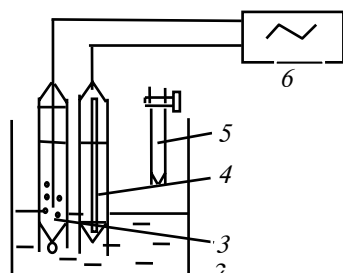


Рис. 6.5 Схема установки для
**потенциометрического
титрования:**

- 1 – магнитная мешалка;
- 2 – ячейка с исследуемым раствором;
- 3 – стеклянный индикаторный электрод;
- 4 – хлорсеребряный электрод сравнения;
- 5 – бюретка со стандартным раствором;
- 6 – рН-метр

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают анализируемый раствор, доливают до метки дистиллированную воду и тщательно перемешивают.

В ячейку для титрования вносят мерной пипеткой 10 см³ анализируемого раствора, добавляют 40 см³ дистиллированной воды, погружают электроды, включают магнитную мешалку и титруют стандартным раствором HCl, добавляя титрант порциями 0,5 см³. После добавления каждой порции титранта дают установиться показаниям прибора и записывают результаты измерения рН. По достижении скачка рН титрования продолжают до незначительного изменения рН. Определения проводят 2 – 3 раза.

ЗАПИСЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТА И РАСЧЕТЫ

Результаты титрования заносят в таблицу.

По данным титрования строят кривые титрования в координатах рН, V и $\Delta pH / \Delta V$, V . По кривым титрования находят точки эквивалентности и определяют объем титранта, израсходованный на титрование.

Массу щелочи в анализируемом растворе определяют по формуле (2.3.)

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1 На чем основаны потенциометрические методы анализа?
- 2 Приведите уравнение Нернста и поясните смысл входящих в него величин.
- 3 Какие электроды называют электродами I и II рода?
- 4 Какой электрод называют индикаторным и какой электродом сравнения?
- 5 В чем сущность потенциометрического определения рН раствора? Назовите основные индикаторные электроды.
- 6 Какова сущность потенциометрического титрования? Укажите его достоинства и недостатки.
- 7 Какие требования предъявляются реакциям, используемым в потенциометрическом титровании?
- 8 Какой вид имеют кривые потенциометрического титрования?
- 9 Приведите принципиальную электрическую схему установки для потенциометрического титрования.
- 10 Приведите примеры потенциометрического титрования с использованием реакций нейтрализации, осаждения и окисления-восстановления.

7 Электрогравиметрический метод анализа

Электрогравиметрический метод – выделение веществ на электродах при действии постоянного тока, полученного от внешнего источника. По закону Фарадея масса вещества, выделяющегося при электролизе, пропорциональна силе тока, времени и химическому эквиваленту вещества.

Для выделения одного моля эквивалента вещества требуется около 96 500 кулонов электричества. Один кулон (1 Кл) – количество электричества, прошедшее через проводник в течение 1с при силе тока в 1 А.

Количество вещества, выделяемое одним кулоном электричества, называют *электрохимическим эквивалентом* (\mathcal{E}_3), оно равно молю эквивалента данного вещества, деленному на 96 500 ($\mathcal{E}_3 = M_3 / 96\,500$ г/моль).

Вследствие протекания побочных процессов масса вещества, выделяющегося при электролизе, обычно меньше теоретически вычисленной по закону Фарадея, т.е. выход по току (η) чаще всего менее 100 %. Поэтому масса вещества, выделившегося на электроде

$$m = \mathcal{E}_3 I t \eta \quad \text{или} \quad m = M / n \cdot 96\,500 \cdot I t \eta,$$

где m – масса вещества; I – сила тока, А; t – время, с; \mathcal{E}_3 – электрохимический эквивалент, г/моль; M – молярная масса вещества, выделившегося на электроде, г/моль; η – выход по току; n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе.

Электрогравиметрия находится на стыке электрохимического и гравиметрического методов анализа. На электроде выделяют металл и взвешивают. Таким образом определяют содержание металла в исследуемом растворе.

Известно два варианта электрогравиметрических методов анализа:

1) Наиболее распространенный, применяется при определении макроколичеств вещества. Выделение вещества происходит на электроде под действием источника постоянного тока.

2) Метод внутреннего электролиза. Менее распространенный, применяется при определении микроколичеств вещества. В этом варианте постоянный ток возникает при погружении в раствор гальванической пары. Источник постоянного тока не требуется.

Электрогравиметрический метод широко применяется в аналитической практике, особенно при определении цветных металлов и их сплавов.

В качестве источника постоянного тока используют аккумуляторы и выпрямители. Разность потенциалов измеряют с помощью вольтметров, силу тока – при помощи амперметров. Электролиз ускоряется при нагревании и перемешивании растворов.

При электрогравиметрических методах обычно применяют платиновые электроды (сетчатый катод и свернутые в спираль – анод) (рис. 7.1).

При работе с платиновыми электродами следует соблюдать следующие правила:

1 Для определения металлов, образующих при электроосаждении сплавы с платиной (Zn, Sn, In), платиновые электроды предварительно покрывают Cu и Cd, которые легко удаляются с поверхности катода.

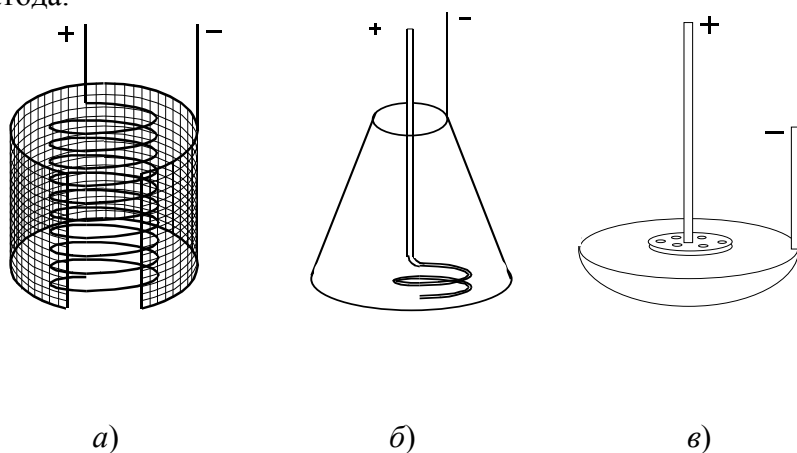


Рис. 7.1 Электроды для электрогравиметрического анализа:

a – сетчатый катод и спиральный анод; *б* – конический катод и спиральный анод;
в – катод в виде чашки, анод – дисковой

2 Определение нельзя проводить в присутствии Cl^- -ионов, разрушающих платину.

3 Для удаления продуктов электролиза следует применять азотную кислоту или смесь $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ без примеси HCl .

В процессе работы с платиновыми электродами нельзя касаться руками тех частей, которые погружаются в раствор электролита. Электроды берут руками за их верхние части на расстоянии 1 – 2 см от конца. Концы электродов закрепляют в зажиме электродержателя: анод (спираль) – к положительному полюсу (+); катод – к отрицательному (-).

При установке катода его подводят снизу и закрепляют в зажиме держателя так, чтобы анод проходил точно через центр сетчатого цилиндра и не касался его поверхности. Кончик спирали должен немного выступать из-под сетчатого катода.

Лабораторная работа № 8

ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

Цель работы: ознакомиться с электрогравиметрическими методами определения металлов, научиться собирать установку для электрогравиметрических методов определения, количественно определить содержание меди в растворе медного купороса.

Приборы и реактивы: аналитические весы; платиновые электроды; стакан вместимостью 250 – 300 cm^3 ; магнитная мешалка; источник постоянного тока; эксикатор; сушильный шкаф; цилиндр мерный вместимостью 10 и 25 cm^3 .

Растворы: HNO_3 – 2 н.; H_2SO_4 – 0,1 н.; CuSO_4 – 0,1 М.

Порядок выполнения

Взвешивают на аналитических весах предварительно очищенный сетчатый платиновый электрод и записывают в журнал его массу (m_1).

Разбавляют анализируемый раствор CuSO_4 до 200 cm^3 и переносят в стакан. Прибавляют к нему 5 cm^3 раствора H_2SO_4 и 3 cm^3 раствора HNO_3 . Устанавливают стакан на магнитную мешалку и погружают в него магнит. Плавно опускают электроды в электролит так, чтобы они не соприкасались с дном и стенками стакана. Уровень жидкости должен быть на 1,0 – 1,5 см ниже верхнего края катода.

Включают ток и устанавливают на клеммах электродов напряжение 2,0 – 2,5 В.

Наиболее точные результаты получаются при медленном осаждении меди на холоде и без перемешивания раствора. Поэтому к нагреванию анализируемого раствора прибегают после того, как основная масса меди выделится из электролита.

Температура нагретого электролита не должна превышать 50 – 70 °С. В процессе электролиза поддерживают напряжение 2,0 В и силу тока 0,5 А.

По мере осаждения меди раствор обесцвечивается, а катод окрашивается в оранжево-красный цвет. Выделившаяся медь должна плотно держаться на катоде. Электролиз ведут приблизительно 1 ч (до полного обесцвечивания раствора). Для проверки полноты осаждения меди в стакан прибавляют 20 – 25 cm^3 дистиллированной воды и продолжают электролиз еще 10 мин. Если на свежепогруженной части катода не будет наблюдаться выделения меди, то электролиз считают законченным.

Отключают магнитную мешалку. Не выключая тока, поднимают электрододержатель, промывают электроды погружением (2 – 3 раза) в стакан с дистиллированной водой и только после этого выключают ток. Берут катод за его верхнюю часть на расстоянии 1 см от края и, отвернув винт зажима, снимают катод. Промывают электрод спиртом, сушат в течение непродолжительного времени в сушильном шкафу при 80 °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах (m_2).

По окончании определения погружают электроды в горячую разбавленную азотную кислоту для растворения меди. Промывают сначала водопроводной, потом дистиллированной водой и споласкивают спиртом. Высушивают в сушильном шкафу. Высушенный катод хранят в эксикаторе.

Содержание в растворе меди (m_{Cu} , г) равно $m_2 - m_1$, г.

Рассчитайте абсолютную, относительные ошибки и выход по току.

Контрольные вопросы

- 1 Какие процессы протекают при электрогравиметрическом анализе?
- 2 Дайте определения понятия "электрохимический эквивалент" вещества.
- 3 Что такое выход по току?
- 4 Как влияет на потенциал электрода концентрация раствора?
- 5 Как изменяется потенциал цинкового электрода, опущенного в раствор $ZnSO_4$ в процессе электролиза?
- 6 Каков порядок выделения металлов при электролизе раствора, содержащего катионы нескольких металлов?
- 7 Как изменяется электрохимический эквивалент металлов в ряду периодической системы при переходе от I к III группе?
- 8 Для каких целей применяют электролиз на ртутном катоде?
- 9 Как можно ускорить электролиз?
- 10 Для каких целей проводят электролиз при контролируемом потенциале?

8 ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Вольтамперометрический метод анализа основан на использовании явления поляризации микроэлектрода, получении и интерпретации вольт-амперных (поляризационных) кривых, отражающих зависимость силы тока от приложенного напряжения. Вольтамперометрия использует два электрода: рабочий поляризуемый электрод с малой поверхностью и неполяризуемый электрод сравнения. Если рабочим электродом является ртутной капельный, то метод анализа называется полярографическим.

8.1 Вольт-амперная кривая (полярографическая волна)

Поскольку в вольтамперометрии один из электродов не поляризуется и для него потенциал остается постоянным, подаваемое на ячейку напряжение проявляется в изменении потенциала только рабочего электрода. Если потенциал рабочего электрода измерять относительно потенциала электрода сравнения, условно приняв последний за нуль, то $E = E_a$ для рабочего микроанода и $E = -E_k$ для рабочего микрокатада. Таким образом, регистрируемая вольт-амперная кривая (полярограмма) отражает электрохимический процесс, происходящий только на одном электроде. Если в растворе присутствуют вещества, способные электрохимически восстанавливаться или окисляться, то при наложении на ячейку линейно изменяющегося напряжения (скорость не превышает 200 мВ/мин) кривая $I = f(E)$ имеет форму волны (в отсутствие электрохимической реакции эта зависимость линейна, как следует из закона Ома).

Если снять зависимость силы тока от напряжения, то получим вольт-амперную кривую (рис. 8.1).

При низких значениях потенциала (участок OA), что следует из рис. 8.1, величина которого не достаточна для того, чтобы на рабочем микроэлектроде происходила электрохимическая реакция, через ячейку проходит очень незначительный остаточный ток, обусловленный, прежде всего, током заряжения двойного электрического слоя и присутствием в растворе электрохимически более активных, чем анализируемое вещество, примесей. При увеличении потенциала электрохимически активное вещество (называемое депольаризатором) вступает в электрохимическую реакцию на электроде и ток в результате этого резко возрастает (участок AB). Это так называемый фарадеевский ток. С ростом потенциала ток возрастает до некоторого предельного значения, оставаясь затем постоянным (участок BC). Предельный ток обусловлен тем, что в данной области потенциалов практически весь депольаризатор из приэлектродного слоя исчерпан в результате электрохимической реакции, а обедненный слой обогащается за счет диффузии депольаризатора из объема раствора. Скорость диффузии в этих условиях контролирует скорость электрохимического процесса в целом. Такой ток называют предельным диффузионным.

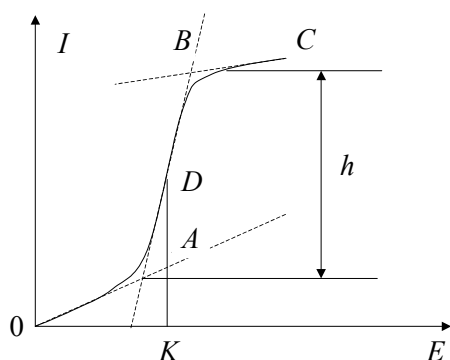


Рис. 8.1 Вольт-амперная кривая

Если из точек A и B провести параллели относительно оси абсцисс, то участок h — высота волны. Если расстояние от A до B разделить пополам и из точки D опустить перпендикуляр, то потенциал в точке K называется потенциалом полуволны ($E_{1/2}$), он равен $1/2$ диффузионного тока.

Полярограмма содержит ценную аналитическую информацию: потенциал полуволны $\varphi_{1/2}$ является качественной характеристикой депольаризатора, в то время

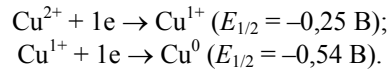
как предельный диффузионный ток линейно связан с концентрацией его в объеме раствора и является количественной характеристикой.

8.2 Качественный полярографический анализ

Качественной характеристикой полярографически активного вещества является величина $E_{1/2}$. Для его определения снимают вольт-амперную кривую исследуемого вещества на фоне определяемого электролита в интервале E от 0 до 2,0 В.

Параллельно снимают полярограмму фона (он не должен давать полярографической волны). Найденные значения сравнивают с табличными данными.

Следует иметь в виду, что некоторые ионы восстанавливаются ступенчато и поэтому вместо одной может быть две и более волны:



На кривых различимы качественно только те ионы, $E_{1/2}$ которых отличаются не менее чем на 0,2 В. В противном случае получается одна волна.

Величина $E_{1/2}$ может быть определена графически, как показано на рис. 8.1. Более точно значение $E_{1/2}$ определяют расчетным путем, используя уравнение полярографической волны Гейровского-Ильковича. На участке полярограммы, соответствующем образованию волны, для разных значений E определяют ток, измеряют значение предельного диффузионного тока I , вычисляют отношение $I/(I_d - I)$. Очевидно, что при $I = I_d/2$ это отношение равно 1, а его логарифм равен 0. Строят график в координатах

$\lg I/(I_d - I)$, E , представляющий собой прямую линию, отсекающую на оси потенциалов величину $E_{1/2}$. Тангенс угла наклона этой прямой $h/0,059$ определяется числом электронов, принимающих участие в электрохимической реакции (рис. 8.2).

Найденное таким образом значение $E_{1/2}$ с учетом использованного полярографического фона позволяет на основании табличных данных идентифицировать депольризатор.

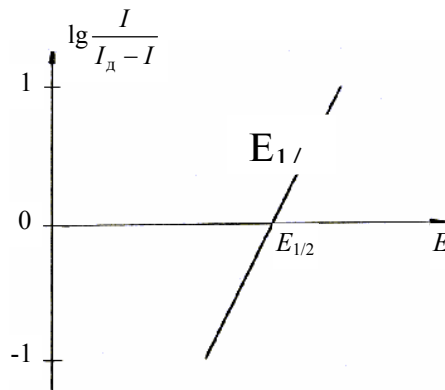


Рис. 8.2 Определение $E_{1/2}$

При затруднениях расшифровки полярограмм применяют метод "свидетеля": после регистрации полярограммы анализируемого раствора к этому раствору в электролизер поочередно добавляют стандартные растворы предполагаемых соединений. Если предположение было верным, увеличивается высота полярографической волны (пика), при неверном предположении появится дополнительная волна при другом потенциале. Замена фонового электролита часто позволяет устранить мешающее влияние посторонних компонентов, наиболее эффективными оказываются комплексообразующие электролиты.

8.3 Количественный полярографический анализ

Количественной характеристикой анализируемого соединения в полярографии является величина предельного диффузионного тока или высота волны h (пика), которая в соответствии с уравнением Ильковича является линейной функцией концентрации.

Для количественного определения какого-либо вещества полярографическим методом, его переводят в раствор, создают определенную среду (рН), удаляют мешающие примеси (вещества, которые имеют близкие значения $E_{1/2}$ с депольризатором), добавляют фон и ПАВ, удаляют растворенный кислород и полярографируют.

Определить концентрацию депольризатора можно одним из следующих методов. (Во всех случаях используют стандартные растворы, состав которых должен быть максимально приближен к составу анализируемого раствора, условия полярографирования стандартных и анализируемого растворов должны быть одинаковыми). В методе стандартов полярографируют раствор неизвестной концентрации и стандартный раствор. Для одних и тех же условий анализа

$$c_x = c_{ст} \cdot h_x / h_{ст}, \quad (8.1)$$

где c_x и $c_{ст}$ — концентрация анализируемого и стандартного растворов; h_x и $h_{ст}$ — высота волны на полярограммах этих растворов.

По методу градуировочного графика регистрируют полярограммы анализируемого раствора и серии стандартных растворов, строят градуировочный график в координатах h , c , по которому для найденного значения h_x определяют c_x .

Метод добавок может быть использован только в интервале концентраций, для которых строго соблюдается линейная зависимость h и c . Полярографируют пробу анализируемого раствора объемом V_x , концентрация которого c_x . На полярограмме измеряют h_x . Затем в электролизер к анализируемому раствору добавляют определенный объем $V_{ст}$ стандартного раствора концентрации $c_{ст}$ (предпочтительно, чтобы $V_x \gg V_{ст}$ и $c_x < c_{ст}$). Измеряют по полярографической

кривой высоту волны h . Несложные преобразования уравнения Ильковича позволяют по этим данным рассчитать концентрацию анализируемого раствора:

$$c_x = \frac{c_{ст}}{(h/h_x)[(V_{ст}+V_x)/V_{ст}] - (V_x/V_{ст})} \quad (8.2)$$

Удобно выбирать $V_x = 9 \text{ см}^3$, $V_{ст} = 1 \text{ см}^3$, тогда формула упрощается:

$$\frac{c_{ст}}{10(h/h_x) - 9} \quad (8.3)$$

8.4 Амперметрическое титрование

Полярографический метод анализа широко используют для индикации точки эквивалентности при титровании. Поскольку регистрируемым аналитическим сигналом при этом является ток, такое титрование называют амперметрическим. Амперметрическое титрование проводят при потенциале, соответствующем предельному диффузионному току деполаризатора – одного из участников химической реакции, и регистрируют изменение тока в ходе титрования. По кривой зависимости ток – объем титранта находят точку эквивалентности. Амперметрическое титрование возможно при использовании химической реакции, отвечающей требованиям титриметрии, в ходе которой в объеме раствора изменяется содержание полярографически активного компонента, а следовательно, в соответствии с уравнением Ильковича, предельный ток его электрохимического восстановления или окисления.

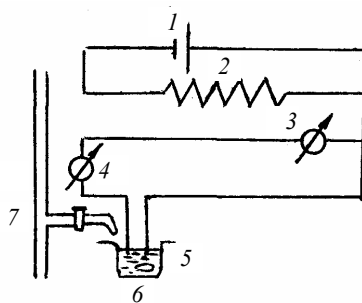
При амперметрическом титровании следует особое внимание уделять выбору полярографического фона, учитывая возможные побочные химические реакции, связанные с изменением равновесия химической реакции титрования и состояния ионов определяемого вещества и титранта в растворе.

Перед выполнением амперметрического титрования необходимо на амперметрической установке зарегистрировать вольт-амперную кривую электрохимически активного компонента. По этой кривой выбирают потенциал для титрования, соответствующий участку предельного диффузионного тока.

Аналитические возможности метода амперметрического титрования широки. Этим методом можно определять практически все элементы периодической системы и большое число органических соединений, используя реакции осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления и кислотно-основного взаимодействия. Основным достоинством метода является высокая избирательность: подбором потенциала достигают условий, при которых в электрохимической реакции участвует только одно вещество из многокомпонентной смеси – участник химической реакции. Нижний предел определяемых концентраций 10^{-6} М. Воспроизводимость результатов значительно лучше, чем в методе полярографического анализа, поскольку регистрируют изменение тока в ходе титрования. По этой же

причине отпадает необходимость удалять из раствора кислород и подавлять полярографические максимумы. Метод прост и не требует сложной дорогостоящей аппаратуры (титрование может быть проведено на любой полярографической установке).

Принципиальная схема амперметрической установки такая же, как полярографической, но аппаратное оформление ее может быть существенно упрощено. Амперметрическая установка (рис. 8.4) может быть собрана непосредственно на лабораторном столе из



**РИС. 8.4 СХЕМА
АМПЕРМЕТРИЧЕСКОЙ
УСТАНОВКИ:**

- 1 – источник напряжения; 2 – реохорд;
- 3 – вольтметр; 4 – микроамперметр;
- 5 – электрохимическая ячейка; 6 – якорь магнитной мешалки; 7 – микробюретка

доступных и недорогих приборов. В комплект установки должны входить: источник постоянного тока (сухой элемент, аккумулятор), вольтметр постоянного тока, микроамперметр постоянного тока чувствительностью $10^{-6} - 10^{-9}$ А/деление, потенциометр или магазин переменного сопротивления примерно на 1 кОм, магнитная мешалка или электромотор, вращающий индикаторный электрод, электрохимическая ячейка, включающая сосуд для титрования (это может быть химический стакан небольшой вместимости), микробюретку и систему электродов.

Лабораторная работа № 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И

ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ВОЛЬТ-АМПЕРМЕТРИИ И АМПЕРМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Опыт 1. Снятие вольт-амперной кривой раствора брома

В стакан для титрования (электролизер) переносят 40 см³ полученного раствора. Опускают в раствор платиновый микростержень и солевой мостик электрода сравнения. Устанавливают анодную поляризацию электрода, включают магнитную мешалку, устанавливают напряжение +0,8 В. Регулируют чувствительность гальванометра так, чтобы световой зайчик находился примерно на середине шкалы. Титруют раствор сульфатом цинка (кадмия) раствором K₄[Fe(CN)₆], добавляя титрант порциями 0,1 см³. После добавления каждой порции титранта отмечают показания гальванометра.

Запись результатов опыта и расчеты

По полученным данным строят график зависимости I от V , по которому находят объем титранта, соответствующий точке эквивалентности.

Расчет содержания ионов Cd⁺⁺ и Zn⁺⁺ в растворе проводят по формуле (8.4).

Контрольные вопросы

- 1 На чем основан качественный и количественный полярографический анализ?
- 2 Приведите уравнение Ильковича и охарактеризуйте входящие в него величины.
- 3 Опишите недостатки и достоинства применения ртутного капельного электрода.
- 4 Какие электроды не используются в вольтамперометрическом методе? Их достоинства и недостатки.
- 5 Что такое деполяризатор и предельный диффузионный ток?
- 6 Какие вещества могут быть использованы в вольтамперометрии в качестве фонового электролита?
- 7 Какие аналитические приемы используются в количественной вольтамперометрии?
- 8 Назовите области применения, достоинства и недостатки полярографии (вольтамперометрии).
- 9 Начертите схему установки для амперометрического титрования.
- 10 В чем сущность амперометрического титрования?
- 11 Какой вид имеют кривые амперометрического титрования?
- 12 Назовите области применения, достоинства и недостатки метода амперометрического титрования.

9 ОПТИЧЕСКИЕ (СПЕКТРАЛЬНЫЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА

9.1 Типы анализа

Оптические методы анализа основаны на использовании явлений испускания электромагнитного излучения атомами или молекулами исследуемого вещества или взаимодействия этого излучения с веществом. Так как природа излучения зависит от качественного и количественного состава вещества, то это позволяет проводить его анализ.

По характеру взаимодействия излучения с исследуемым веществом (по поглощению излучения) и способу его измерения различают: абсорбционную спектроскопию; нефелометрию; турбидиметрию; люминесцентный анализ.

В фотометрическом анализе используют поглощение электромагнитного излучения в УФ, видимой и ИК-областях спектра. Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т.е. в интервале длин волн 400 – 780 нм. Это объясняется возможностью получения множества интенсивно окрашенных органических и неорганических соединений, пригодных для их фотометрического определения в видимой области спектра с помощью достаточно несложных и относительно недорогих приборов.

Химические реакции, используемые в фотометрическом анализе, несмотря на различия в их химизме, должны обязательно сопровождаться возникновением или ослаблением светопоглощения раствора. Как и каждая реакция, используемая в количественном анализе, цветная реакция должна протекать избирательно, быстро, полностью и воспроизводимо. Кроме того, окраска образующейся аналитической формы должна быть устойчивой во времени и к действию света, а поглощение раствора, несущее информацию о концентрации поглощающего вещества, должно подчиняться физическим законам, связывающим поглощение и концентрацию, конкретно закону Бугера – Ламберта – Бера.

При прохождении потока излучения через частично поглощающую среду интенсивность прошедшего потока I согласно закону Бугера – Ламберта – Бера равна

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_\lambda l c}, \quad (9.1)$$

где I_0 – интенсивность падающего потока; ε_λ – молярный коэффициент поглощения при данной длине волны; l – толщина поглощающего слоя; c – концентрация поглощающего вещества, моль/дм³.

Или в логарифмической форме:

$$\lg I = \lg I_0 - \varepsilon_\lambda l c;$$

$$\lg (I_0 / I) = A = \varepsilon_\lambda l c. \quad (9.2)$$

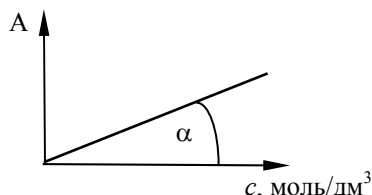
Величину $\lg (I_0 / I)$ в (9.2), характеризующую поглощающую способность вещества в растворе, называют *оптической плотностью*. В аналитической практике, стремясь подчеркнуть сущность процесса, лежащего в основе фотометрического определения, а именно поглощение квантов электромагнитного излучения оптического диапазона аналитической формой, эту величину называют *поглощением* или *светопоглощением* и обозначают буквой A . Для раствора поглощающего вещества

при постоянных концентрациях и толщине поглощающего слоя A зависит от длины волны. Серию аналитических определений выполняют при постоянной толщине поглощающего слоя.

Значение поглощения A может быть считано непосредственно со шкалы прибора. Однако некоторые приборы имеют только шкалу пропускания T (%):

$$T = (I / I_0) \cdot 100. \quad (9.3)$$

Поэтому показания таких приборов при выполнении фотометрических определений необходимо пересчитывать на поглощение по формуле


$$A = \lg (1 / T) \cdot 100 = 2 - \lg T. \quad (9.4)$$

На практике зависимость A от концентрации определяемого вещества при постоянной l и конкретных условиях аналитического определения изображают в виде градуировочного графика.

Рис. 9.1 Градуировочный график

9.2 Описание фотоэлектроколориметров и подготовка их к работе

Колориметры фотоэлектрические концентрационные КФК-2МП и КФК-3 предназначены для измерения коэффициентов пропускания и оптической плотности прозрачных жидких растворов и твердых образцов, а также для определения концентрации веществ в растворах после предварительной градуировки приборов потребителем.

Спектральный диапазон работы КФК-2МП от 315 до 980 нм, а КФК-3 от 315 до 990 нм. Источник излучения – галогенные лампы; приемник излучения – фотодиоды ФД-24 К и ФД-288 Б.

Принцип действия колориметров этого типа основан на сравнении светового потока, прошедшего через растворитель или контрольный раствор, по отношению к которому производится измерение, и светового потока, прошедшего через исследуемую среду.

Световые потоки фотоприемниками преобразуются в электрические сигналы, которые обрабатываются микро-ЭВМ колориметра и представляются на цифровом табло в виде коэффициента пропускания, оптической плотности, концентрации.

Измерение концентрации исследуемого раствора возможно при соблюдении основного закона светопоглощения, т.е. при линейной зависимости оптической плотности от концентрации.

При работе на фотоэлектроколориметрах следует соблюдать указания по их эксплуатации.

Запрещается приступать к работе на колориметре без предварительного ознакомления с его работой, конструкцией и назначением всех органов управления.

Измерения на колориметре следует проводить при температуре окружающего воздуха от 10 до 35 °С, при влажности воздуха 50 – 80 %.

Вблизи колориметра не должны находиться мощные источники электрических, магнитных полей, мощные источники света и нагревательные устройства.

Не допускается попадание прямых солнечных лучей на колориметр.

Установку длин волн необходимо выполнять подводкой со стороны коротких волн к более длинным.

Рабочие поверхности кювет должны перед каждым измерением тщательно протираться спиртоэфирной смесью.

При установке кювет в кюветодержатели нельзя касаться пальцами рабочих участков поверхности.

Жидкость наливается в кюветы до метки на боковой стенке кюветы.

При установке в кюветодержатель не наклонять кювету с жидкостью.

Закрывать кюветы крышками.

После смены светофильтра, а также после нахождения колориметра при открытой крышке кюветного отделения более 5 мин, измерение начинают после 5-минутной выдержки фотоприемника при закрытой крышке кюветного отделения.

После окончания работы прибор обязательно выключить.

9.3 Выбор кюветы

Предварительный выбор кювет проводится визуально, соответственно интенсивности окраски раствора. Если раствор интенсивно окрашен (темный), следует пользоваться кюветами с малой рабочей длиной (1 – 3 мм). В случае слабо окрашенных растворов рекомендуется работать с кюветами с большей рабочей длиной (30 – 100 мм).

В предварительно подобранную кювету налить раствор и измерить его оптическую плотность, введя в ход лучей соответствующий для данного раствора светофильтр.

При измерении ряда растворов кювету заполнить раствором средней концентрации. Если полученное значение оптической плотности составляет примерно 0,3 – 0,5, выбрать данную кювету для работы с этим раствором. В том случае, когда это условие не выполняется, следует испробовать другую кювету. Если величина измеренной оптической плотности больше 0,5 – 0,6, берут кювету меньшей рабочей длины, если величина оптической плотности меньше 0,3 – 0,2, следует выбрать кювету с большей рабочей длиной.

9.4 Выбор светофильтра

Наличие в колориметре узла светофильтров и набор кювет позволяет подобрать такое их сочетание, при котором погрешность в определении концентрации будет наименьшей.

Провести выбор светофильтра следующим образом. Налить раствор в кювету и определить оптическую плотность для всех светофильтров колориметра. По полученным данным построить кривую, откладывая по горизонтальной оси длины волн, соответствующие максимуму коэффициента пропускания светофильтров, а по вертикальной оси – соответствующие значения оптической плотности раствора. Отметить тот участок кривой, для которого выполняются следующие условия:

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

Светофильтр для работы выбрать так, чтобы длина волны, соответствующая максимуму коэффициента пропускания светофильтра, приходилась на отмеченный выше участок спектральной кривой исследуемого раствора.

9.5 Измерение оптической плотности на фотометре КФК-3

Установить в дальнейшем гнездо кюветодержателя кювету с растворителем или контрольным раствором, а в ближнее гнездо кювету с исследуемым раствором. В световой пучок установить кювету с растворителем поворотом ручки влево до упора.

Установить длину волны, значение которой высвечивается на верхнем цифровом табло.

При закрытой крышке кюветного отделения нажать клавишу "Г". На нижнем цифровом табло слева от мигающей запятой высветится этот символ. Нажать клавишу "Е". Слева от мигающей запятой высветится этот символ, а справа – значение оптической плотности "0,000 ± 0,002", означающее, что начальный отсчет оптической плотности установлен на фотометре правильно.

Если отсчеты "0,000 ± 0,002" установились с большим отклонением, нажать на клавиши "Г" и "Е" повторно, соблюдая небольшую паузу (3 – 5 с).

Открыть крышку кюветного отделения и нажать клавишу "НУЛЬ", закрыть крышку и нажать клавишу "Е".

Затем в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором (правое положение ручки). Отсчет на световом табло справа от мигающей запятой соответствует оптической плотности исследуемого раствора.

Повторить операции три раза и вычислить среднее значение оптической плотности.

9.6 Измерение концентрации вещества в растворе

Для этого следует выполнить следующие операции: выбор длины волны; выбор кюветы; построение градуировочного графика для данного вещества; измерение концентрации вещества в растворе.

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить ряд стандартных растворов данного вещества с концентрациями, охватывающими область возможных изменений концентраций этого вещества в исследуемом растворе.

Измерить оптические плотности всех растворов и построить градуировочный график, откладывая по горизонтальной оси известные концентрации, а по вертикальной – соответствующие им значения оптической плотности.

Следует убедиться в том, что зависимость концентрации от оптической плотности – линейная, т.е. выражается на графике прямой линией.

Исследуемый раствор налить в кюветы той же рабочей длины, с которой производилась градуировка, установить соответствующую длину волны λ и измерить оптическую плотность раствора.

Лабораторная работа № 10

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА, МЕДИ И ЖЕЛЕЗА

Цель работы: применение теоретических знаний по молекулярной спектроскопии для освоения методик работы на фотоэлектроколориметре. Использование основного закона поглощения для экспериментального определения содержания меди, железа, фосфора в растворах.

Приборы и реактивы: фотоколориметр КФК-3, КФК-2МП; колбы мерные вместимостью 50, 100, 500 см³, 1 дм³; цилиндры мерные вместимостью 1,0; 5,0; 10,0; 25,0 см³; КН₂Р₀₄; NH₄VO₃; (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O; CuSO₄·5H₂O; FeNH₄(SO₄)₂·12H₂O; CH₃COOH; CH₃COONa; сульфосалициловая кислота.

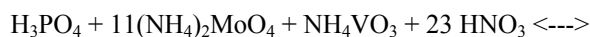
Растворы: Рабочий раствор соли фосфора, содержащий 0,1 мг фосфора в 1 см³. 0,4390 г КН₂Р₀₄ (х.ч.) переносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят объем дистиллированной водой до метки; 1,25 М раствор азотной кислоты; раствор метаванадата аммония ($\omega = 0,25 \%$). 1,25 г NH₄VO₃ (х.ч.) растворяют в 250 см³ горячей дистиллированной воды, добавляют 10 см³ HNO₃ (концентрированная) и доводят объем раствора до 500 см³ дистиллированной водой; раствор молибдата аммония ($\omega = 10 \%$). 50,0 г (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (х.ч.) растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 500 см³.

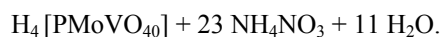
Рабочий раствор соли меди, содержащий 1 мг меди в 1 см³. 3,9310 г CuSO₄·5H₂O (х.ч.) растворяют в 25 см³ 2 М раствора H₂SO₄ и доводят объем раствора до 1 дм³ дистиллированной водой; раствор аммиака ($\omega = 5 \%$).

Рабочий раствор FeNH₄(SO₄)₂·12H₂O, содержащий 0,1 мг железа в 1 см³. Навеску 0,8636 г соли (х.ч.) растворяют в 25 см³ 2 М раствора H₂SO₄, доводят объем раствора до 1 дм³; сульфосалициловая кислота (х.ч.) 0,01 М раствор; ацетатный буферный раствор, pH = 4,0.

Опыт 1. Определение содержания фосфора

Метод основан на образовании фосфорномолибденованадиевой гетерополикислоты, обладающей интенсивной желтой окраской.





В образующейся гетерополикислоте мольные соотношения фосфора, ванадия и молибдена P : V : Mo = 1 : 1 : 11.

Образующееся соединение обладает достаточной прочностью и устойчивостью в широком диапазоне кислотности раствора и постоянством интенсивности окраски в течение длительного времени.

Порядок выполнения

а) *Приготовление стандартных растворов.* Готовят пять стандартных растворов, содержащих 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0 мг фосфора в 100 см³. Для этого в мерные колбы вместимостью 100 см³ вносят из микробюретки или пипеткой рабочий раствор, содержащий эти количества фосфора. В каждую колбу добавляют по 20 см³ растворов HNO₃, NH₄VO₃ и молибдата аммония. Объем каждого раствора доводят дистиллированной водой до 100 см³ и тщательно перемешивают. Фотометрируют растворы через 30 мин после их приготовления.

Раствор сравнения содержит предусмотренные методикой количества всех компонентов, за исключением стандартного раствора соли, содержащей фосфор.

б) *Выбор кюветы.* Выбор кюветы производится визуально, соответственно интенсивности окраски раствора. Если раствор окрашен интенсивно, то следует пользоваться кюветами $l = 10 \dots 30$ мм. В случае слабой окраски растворов следует пользоваться кюветами $l = 30 \dots 50$ мм.

в) *Выбор светофильтра.* Раствор, имеющий самую интенсивную окраску, фотометрируют относительно раствора сравнения в кювете $l = 10$ мм со всеми светофильтрами поочередно, записывая результаты всех измерений в виде таблицы.

Для работы выбирают светофильтр, соответствующий наибольшей оптической плотности исследуемого раствора.

λ , нм	400	440	490	540	590	640
A						

г) *Построение градуировочного графика.* С выбранным светофильтром фотометрируют все стандартные растворы относительно раствора сравнения. Каждое измерение повторяют 3 раза. Результаты измерений по средним величинам заносят в таблицу. По этим данным строят график зависимости $A = f(c)$, где c – содержание фосфора в растворе, мг/см³.

д) *Контрольная задача.* Определение содержания фосфора в растворе, мг/см³.

К анализируемому раствору, содержащему PO₄³⁻-ионы в мерной колбе, добавляют по 20 см³ растворов HNO₃, NH₄VO₃ и молибдата аммония. Доводят объем раствора до 100 см³ дистиллированной водой. Через 30 мин приготовленный раствор фотометрируют относительно раствора сравнения. Измерение повторяют три раза и, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание фосфора в анализируемом растворе.

Содержание фосфора в исследуемом контрольном образце можно рассчитать по п. 9.6.

Опыт 2. Определение содержания меди

Метод основан на образовании аммиачного комплекса меди, обладающего интенсивной сине-фиолетовой окраской. Определению меди мешают кобальт и никель, образующие окрашенные аммиакаты, а также железо, алюминий и свинец, образующие малорастворимые гидроксиды. Для устранения мешающего влияния этих ионов применяют маскирующие комплексообразователи.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

а) *Приготовление стандартных растворов.* Для приготовления шести стандартных растворов в мерные колбы вместимостью 100 см³ переносят рабочий раствор соли меди, содержащий 5; 10; 15; 20; 25 и 30 мг меди. Добавляют в каждую колбу 20 см³ раствора аммиака и доводят объем каждого раствора до 100 см³ дистиллированной водой. Через 10 мин приступают к измерениям.

б) *Построение градуировочного графика.* С выбранным светофильтром поочередно фотометрируют стандартные растворы относительно раствора сравнения, содержащего 5 мг меди, и строят график зависимости $A = f(c)$.

в) *Контрольная задача.* Навеску технического медного купороса около 0,5 ... 1,0 г, взвешенную на аналитических весах, переносят количественно в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 3 см³ 2 н. раствора H₂SO₄, растворяют и доводят объем до метки дистиллированной водой. Отбирают пипеткой 10 ... 15 см³ полученного раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 20 см³ раствора аммиака и доводят объем раствора до 100 см³ дистиллированной водой. Раствор фотометрируют через 10 мин относительно раствора, содержащего 5 мг меди.

Измерение повторяют три раза и, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание меди в анализируемом растворе.

Опыт 3. Определение содержания железа

Метод основан на реакции образования окрашенного комплекса Fe (III) с сульфосалициловой кислотой.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

а) *Приготовление стандартных растворов.* Готовят пять стандартных растворов, содержащих 100, 200, 300, 400, 500 мкг железа в 50 см³. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 см³ переносят 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ рабочего раствора соли железа (III), добавляют по 30 см³ 0,01 М раствора сульфосалициловой кислоты и 5 см³ ацетатного буферного раствора. Объем каждого раствора доводят до 50 см³ дистиллированной водой и через 10 мин приступают к измерениям.

Раствор сравнения содержит предусмотренные методикой количества всех компонентов за исключением соли железа (III).

б) *Выбор* светофильтра, кюветы и построение градуировочного графика производят по методикам, описанным в опыте 1.

в) *Контрольная задача.* К анализируемому раствору, содержащему соль Fe (III), приливают 30 см³ раствора сульфосалициловой кислоты и 5,0 см³ ацетатного буферного раствора. Потом доводят объем раствора до 50 см³ дистиллированной водой. Приготовленный раствор фотометрируют с выбранным светофильтром через 10 мин относительно раствора сравнения. Измерение повторяют 5 раз и по средним значениям поглощения, пользуясь графиком, находят содержание Fe (III) в анализируемом растворе.

Расчет содержания железа (III) можно произвести по градуировочному графику.

Контрольные вопросы

1 Что называется коэффициентом пропускания и оптической плотностью? В каких пределах изменяются эти величины?

2 Каким уравнением выражается основной закон светопоглощения Бугера – Ламберта – Бера?

3 Каким уравнением выражается закон аддитивности?

4 Какие факторы могут привести к нарушению линейной зависимости оптической плотности от концентрации раствора?

5 Каков физический смысл молярного коэффициента поглощения ϵ ? От каких факторов он зависит?

6 Какие факторы необходимо учитывать при выборе толщины светопоглощающего слоя (кюветы)?

7 Как определяют концентрацию вещества фотометрическим методом, используя среднее значение молярного коэффициента поглощения?

8 Как определяют концентрацию вещества фотометрическим методом с помощью одного стандартного раствора? Указать недостатки и достоинства этого метода.

9 В чем сущность метода градуировочного графика и каковы его особенности?

10 Вывести формулу для расчета концентрации определяемого вещества методом добавок.

11 Как выбрать длину волны (светофильтр) для фотометрических определений?

12 Какой интервал значений A рекомендуется при фотоколориметрических определениях?

13 Привести примеры использования в фотометрическом анализе реакций:

а) комплексообразования; б) окисления-восстановления.

10 ХРОМАТОГРАФИЯ

10.1 Сущность хроматографии

Хроматографические методы занимают видное место для разделения, анализа и исследования свойств химических соединений. Отличительными особенностями хроматографических методов анализа являются: высокая эффективность, простота эксперимента, селективность, экспрессность, возможность автоматизации в сочетании с другими физико-химическими методами. Особая ценность этих методов заключается в том, что с помощью хроматографии возможно разделение соединений с близкими свойствами.

В 1903 г. русский ботаник Цвет М. С. опубликовал работу "О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу", положившей начало хроматографии.

Сущность метода по Цвету:

"При фильтрации смешанного раствора через слой адсорбента пигменты... рассматриваются в виде отдельных различно окрашенных зон. Подобно световым лучам в спектре различные компоненты сложного пигмента закономерно распределяются друг за другом в столбе адсорбента и становятся доступны качественному определению. Такой расцветенный препарат я называю хроматограммой, а соответствующий метод анализа хроматографическим..."

Так как Цвет пропускал исследуемый раствор через столб адсорбента, находящегося в стеклянной трубке, этот метод был назван колоночной хроматографией.

Хроматографический процесс заключается в перемещении подвижной фазы (ПФ), содержащей компоненты разделяемой смеси, относительно неподвижной фазы (НФ). ПФ может быть жидкость (раствор анализируемой смеси веществ) или газ (смесь газов или паров веществ); НФ – твердое вещество или жидкость, адсорбированная на твердом веществе, которая называется носителем. При движении ПФ вдоль неподвижной компоненты смеси сорбируются на НФ.

Каждый компонент сорбируется в соответствии со сродством к материалу НФ. Поэтому НФ называют сорбентом. Захваченные сорбентом молекулы могут перейти в ПФ и продвигаться с ней дальше, затем снова могут сорбироваться. Таким образом, происходит распределение молекул каждого компонента между двумя фазами. Чем больше сродство компонента к НФ, тем сильнее он сорбируется и дальше задерживается на сорбенте, тем медленнее он продвигается с ПФ. Так как компоненты смеси обладают разным сродством к сорбенту, при перемещении смеси вдоль сорбента произойдет разделение: одни компоненты задержатся в начале пути, другие продвигнутся дальше и т.д. Таким образом, в хроматографическом процессе сочетаются термодинамический (установление равновесия между фазами) и кинетический (движение компонентов с разной скоростью) аспекты.

Сущность хроматографии – разделяемые вещества перемещаются через слой НФ вместе с ПФ с разной скоростью вследствие различной сорбируемости.

10.2 Классификация хроматографических методов

По технике выполнения хроматографические методы классифицируются на: колоночные (разделение в колонках) и плоскостные (на бумаге или тонком слое сорбента). Колоночная наиболее распространена.

При классификации следует учитывать природу ПФ и НФ, механизм взаимодействия между фазой и разделяемыми веществами.

Таблица 10.1

Классификация хроматографии

Вид хроматографии	НФ	ПФ	Механизм разделения
Газовая:			
ГАЗООАДСОРБЦИОННАЯ	<i>Твердое тело</i>	<i>Газ</i>	Адсорбция
ГАЗОЖИДКОСТНАЯ	<i>Жидкость на носителе</i>	<i>Газ</i>	Распределение (растворение)
Жидкостная:			
<i>твердожидкостная</i>	<i>Твердое тело</i>	<i>Жидкость</i>	Адсорбция
<i>жидко-жидкостная</i>	<i>Жидкость на носителе</i>	<i>Жидкость</i>	Распределение
<i>ионообменная</i>	<i>Твердое тело</i>	– " –	Обмен ионов
<i>осадочная</i>	– " –	– " –	Образование малорастворимых соединений
<i>комплексообразовательная</i>	<i>Жидкость на носителе</i>	– " –	Образование комплексных соединений
<i>окислительно-восстановительная</i>	<i>Твердая</i>	<i>Жидкая</i>	Реакции окисления-восстановления

10.3 Параметры хроматограммы

Если на выходе из слоя сорбента регистрировать изменение во времени (или объеме подвижной фазы) какого-либо свойства подвижной фазы, то на ленте регистратора запишется выходная хроматографическая кривая – хроматограмма (рис. 10.1). Параметры выходной кривой, называемые параметрами удерживания, могут служить средством выражения хроматографического разделения смеси веществ.

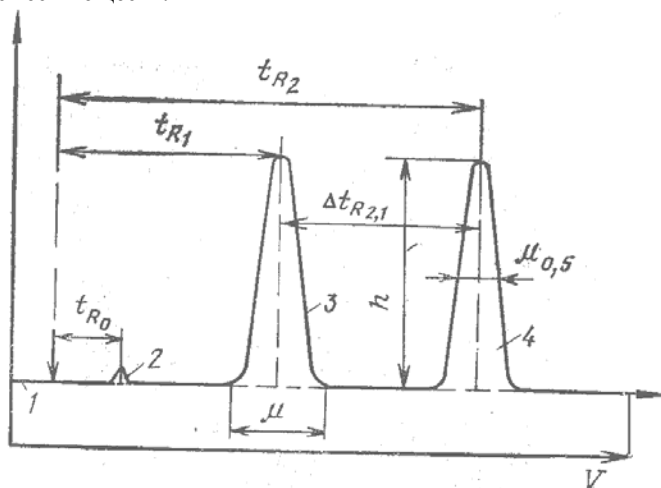


РИС. 10.1 ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАММА:

1 – нулевая линия; 2 – пик несорбирующегося компонента;
3, 4 – пики определяемых компонентов

Сорбционная способность неподвижной фазы по отношению к разделяемым веществам характеризуется временем удерживания t_R . Это расстояние на хроматограмме от момента введения вещества в слой сорбента до момента появления на выходе из слоя сорбента вещества в максимальной концентрации в потоке подвижной фазы. Объем подвижной фазы, прошедший при этом через слой сорбента, называют объемом удерживания V_R :

$$V_R = t_R v,$$

где v – объемная скорость подвижной фазы.

Символами t_{R0} (V_{R0}) обозначают время (объем) удерживания несорбирующегося компонента.

Высота выходной кривой (пика) h – это перпендикуляр, опущенный из максимума пика на нулевую линию. Нулевая линия – часть хроматограммы, полученная при регистрации сигнала детектора во время выхода из колонки чистой подвижной фазы. Ширина пика μ – отрезок, отсекаемый на нулевой линии касательными к кривой в точках перегиба, или расстояние между точками контура пика на середине высоты.

10.4 Количественный хроматографический анализ

Количественный хроматографический анализ основан на допущении, что площади пиков (или высоты), соответствующие индивидуальным соединениям на хроматограмме, пропорциональны их количеству или концентрации.

Площади пиков S на хроматограмме измеряют различными способами в зависимости от размеров, симметричности и полноты разделения пиков. Чаще всего площадь пика определяют по следующим формулам:

$$S = (1/2)h\mu; \quad (10.1)$$

$$S = h\mu_{0,5}. \quad (10.2)$$

Можно измерить площадь пика при помощи планиметра, взвешиванием вырезанных пиков, при помощи интеграторов площади пиков.

Способы количественной оценки хроматограмм: абсолютной калибровки; внутреннего стандарта; нормировки.

10.5 Аппаратура

Принципиальная схема газового хроматографа представлена на рис. 10.2. Подвижная фаза (газ-носитель) непрерывно подается из баллона 1 через редуктор 2 в хроматографическую установку. Анализируемую пробу вводят дозатором 4 либо в поток газа-носителя, либо через резиновую мембрану в испаритель 3. Из испарителя проба переносится газовым потоком в хроматографическую колонку 5.

Измерение состава выходящей из колонки смеси фиксируется детектором 7 и записывается на ленте регистратора 9. Хроматографическая колонка и детектор помещены в термостаты 6 и 8. Дозатор предназначен для введения точного количества образца пробы в хроматограф. В качестве дозатора используют специальное дозирующее устройство или микрошприц. Объем вводимой пробы 0,0001 – 0,1 см³ для жидких и 0,5 – 20 см³ для газообразных проб.

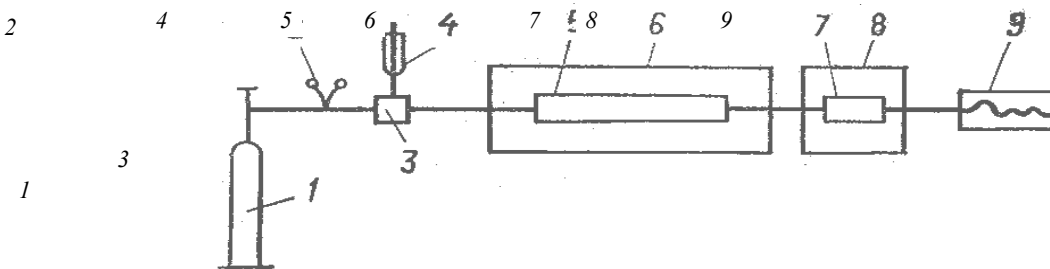


Рис. 10.2 Принципиальная схема газового хроматографа:

1 – баллон с газом-носителем;
2 – редуктор; 3 – испаритель; 4 – микрошприц;
5 – хроматографическая колонка; 6, 8 – термостаты;
7 – детектор; 9 – регистратор (самописец)

10.6 Распределительная хроматография

В распределительной хроматографии на бумаге разделение веществ происходит вследствие различия в распределении между двумя жидкими фазами, одна из которых подвижна (как правило, смесь органических растворителей), а другая – неподвижна и представляет собой воду, находящуюся в волокнах хроматографической бумаги.

Основной характеристикой разделения веществ, показывающей положение зоны вещества на полоске хроматографической бумаги, является фактор R_f , определяемый как соотношение скорости (или расстояния) движения фронтов пятна l и растворителя L :

$$R_f = l/L. \quad (10.3)$$

где l – расстояние от линии старта до середины зоны, см; L – расстояние, пройденное растворителем от линии старта до линии фронта, см.

Число теоретических тарелок (рис. 10.3) рассчитывают по формуле

$$N = 16 (x/y)^2. \quad (10.4)$$

Мерой эффективности разделения на бумаге является величина, эквивалентная теоретической тарелке ВЭТТ:

$$\text{ВЭТТ} = y^2 / 16x. \quad (10.5)$$

Критерий разделения рассчитывают по формуле

$$R = 2\Delta x_{2,1} / (y_1 + y_2). \quad (10.6)$$

Лабораторная работа № 11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Цель работы: Усвоение теоретического материала по хроматографическому определению различных органических веществ. Закрепление экспериментальных навыков по разделению веществ методом распределительной хроматографии.

Опыт 1. Определение красителя кислотного фиолетового С в чернилах "Радуга-2"

Разделение фиолетовых чернил "Радуга-2" на красители кислотный ярко-красный и кислотный фиолетовый С основано на различии их коэффициентов распределения между подвижной и неподвижной фазами. Кислотный фиолетовый С продвигается вместе с фронтом растворителя. После высушивания хроматограммы зону красителя кислотного фиолетового С вырезают, экстрагируют и определяют его содержание фотометрически по собственной окраске.

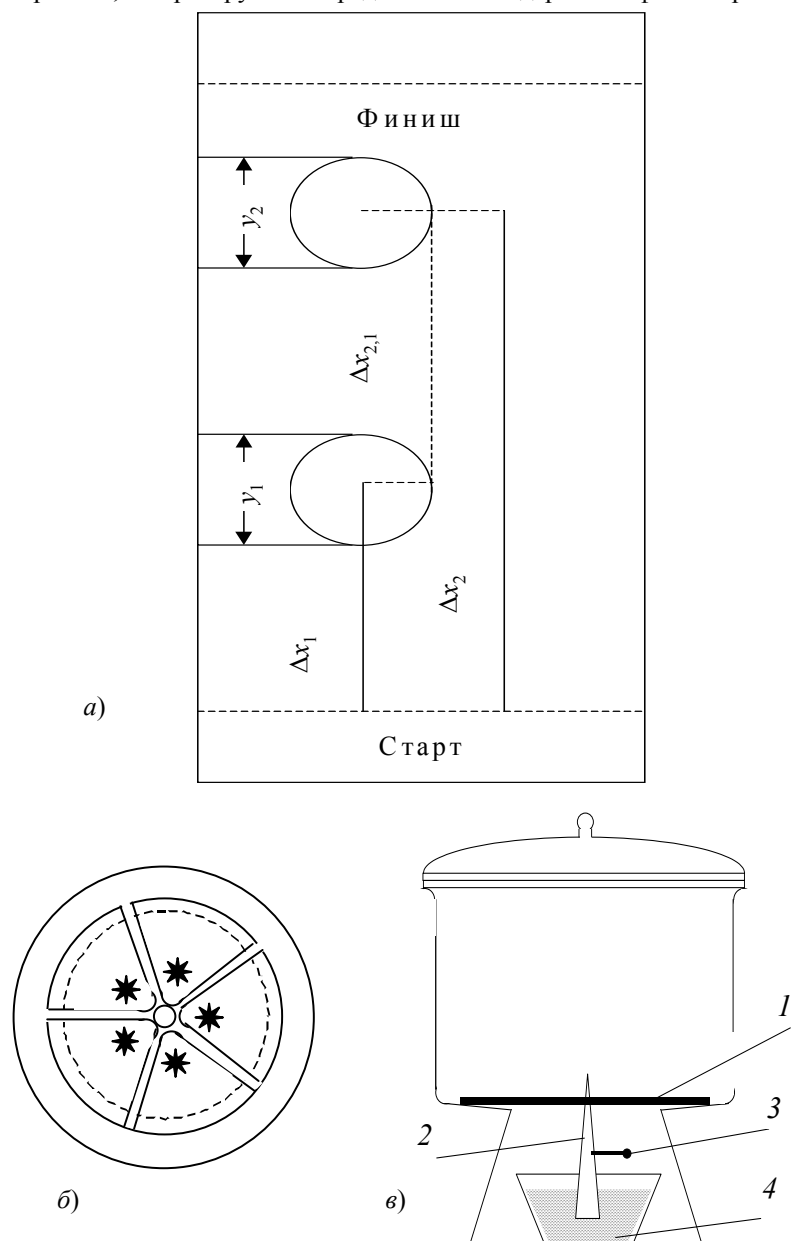


Рис. 10.3 Хроматограмма на бумаге

Приборы и реактивы: эксикатор; водяная баня; микрошприц вместимостью 10 мкдм³; пинцет; шаблон; хроматографическая бумага марки "Средняя", кружок диаметром 12 см³; фотоэлектроколоримет; мерные колбы вместимостью 50 см³; воронка; стакан вместимостью 50 см³; фильтровальная бумага (8 × 8 см); подвижный растворитель: н-бутанол, уксусная кислота, вода (5 : 5 : 4); анализируемый раствор: фиолетовые чернила "Радуга-2", раствор, разбавленный в соотношении 1:3.

Порядок выполнения

Внимание! Бумагу следует брать только за внешний круг.

На круг хроматографической бумаги (рис. 10.3, б) накладывают шаблон и простым карандашом очерчивают линию финиша. В два противоположных сектора с помощью микрошприца в 2 – 3 приема в одну и ту же точку на линии старта (рис. 10.3, а) наносят по 4 мкдм³ раствора чернил. После каждого нанесения пробы пятно дают подсохнуть. Диаметр пятна не должен превышать 3 мм, и пятно ни в коем случае не должно касаться границ секторов. Чем меньше пятно, тем лучше разделение.

Из квадрата обычной фильтровальной бумаги сворачивают конус, с помощью канцелярской булавки скрепляют его и ровно отрезают широкую часть конуса. Вершину конуса вставляют снизу в центральное отверстие круга. Подготовленный круг помещают в эксикатор таким образом, чтобы край круга лежал на внутреннем выступе эксикатора строго горизонтально, а основание конуса при этом было погружено в подвижный растворитель, помещенный на дно эксикатора (рис. 10.3, в).

Движение растворителя и зон компонентов происходит от центра к периферии. Развитие хроматограммы останавливают, когда фронт растворителя достигнет очерченной линии финиша.

Хроматограмму извлекают из эксикатора пинцетом и помещают для высушивания в бокс под тягу.

Запись результатов опыта и расчеты

После высушивания хроматограммы определяют R_f , т.е. отношение скорости (или расстояния) движения фронтов пятна и растворителя для красителей по формуле (10.3).

Критерий разделения рассчитывают по формуле

$$R = 2\Delta x_{2,1} / (y_1 + y_2). \quad (10.7)$$

Зону красителей кислотного фиолетового С из одного сектора аккуратно вырезают ножницами, отступив от границы пятна на 2 мм. Вырезанную часть хроматограммы помещают в стакан вместимостью 50 см³, приливают 10 см³ кипящей дистиллированной воды и нагревают на водяной бане 10 мин. Раствор с помощью воронки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, оставляя бумагу в стакане. Снова обрабатывают бумагу кипящей водой и греют на бане 10 мин. Затем бумагу в стакане дважды промывают горячей водой, выливая промывные воды в мерную колбу, и после охлаждения доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Процесс извлечения заканчивают, когда бумага станет бесцветной или почти бесцветной, так как краситель может необратимо адсорбироваться волокнами бумаги. Оптическую плотность раствора кислотного фиолетового С (A_x) измеряют на фотоколориметре по отношению к воде с использованием красного светофильтра в кюветах с $l = 30$ мм. Используя градуировочный график $A_x = f(c_{\text{красит}})$, определяют содержание красителя в чернилах (в мкг). Оставшуюся часть хроматограммы приклеивают в лабораторный журнал.

Опыт 2. Определение синтетических пиретроидов (децис) в воде водоемов методом тонкослойной хроматографии (ТСХ)

Метод основан на определении синтетических пиретроидов с использованием ТСХ после извлечения препаратов из анализируемой пробы органическими растворителями. Хлорсодержащие пестициды определению не мешают. Диапазон определяемых концентраций 0,001 – 0,004 мг/дм³.

Приборы и реактивы: Камера хроматографическая. Микропипетки вместимостью 0,1 – 0,2 см³. Пульверизатор стеклянный. Делительные воронки вместимостью 100, 250 см³. Мерные цилиндры вместимостью 50, 250 см³. Водяная баня. Колбы конические вместимостью 50, 250 см³. Воронки. Пластинки "Силуфол" УФ₂₅₄.

Для экстракции: Хлорид натрия ч., хлороформ ч., сульфат натрия безводный свежепрокаленный, н-гексан ч., ацетон ч.

Проявляющие реагенты:

№ 1 0,5 г нитрата серебра растворяют в 5 см³ дистиллированной воды, прибавляют 7 см³ раствора аммиака ($\omega = 25\%$) и доводят объем раствора до 100 см³ ацетоном.

№ 2 Фосфорно-молибденовая кислота в этиловом спирте ($\omega = 10\%$).

Стандартные растворы:

№ 1 Основной стандартный раствор дециса в гексане 500 мкг/см³.

№ 2 Стандартный раствор дециса в гексане или бензоле 10 мкг/см³.

Порядок работы

Пробу воды (500 см³) помещают в делительную воронку, добавляют 10 г NaCl, хорошо перемешивают и трижды экстрагируют хлороформом порциями по 50 см³. Пропускают экстракт через слой сульфата натрия и упаривают до объема 0,3 – 0,5 см³ при температуре водяной бани не выше 50 °С, а затем досуха на воздухе. Остаток экстракта в колбе растворяют

в 1 см³ гексана. Упаривают до 0,2 – 0,3 см³ и количественно наносят на хроматографическую пластинку "Силуфол", помещают в камеру со смесью растворителей гексан-ацетон (4 : 1). После развития хроматограммы и высушивания на воздухе пластинку обрабатывают одним из проявляющих реагентов.

При обработке раствором нитрата серебра после облучения УФ-светом в течение пяти минут перетроида проявляются в виде серо-черных пятен. Нижний предел определения дециса – 5 мкг. При обработке раствором фосфорно-молибденовой кислоты в этиловом спирте нижний предел определения составляет 3 – 10 мкг.

Величина R_f при использовании в качестве подвижного растворителя смеси гексана с ацетоном (4 : 1) для дециса равна 0,45.

Стандартный раствор дециса количественно наносят на хроматографическую пластинку "Силуфол" и помещают в камеру со смесью растворителей гексан-ацетон (4 : 1). После развития хроматограммы и высушивания на воздухе обрабатывают проявляющим реагентом. Сравнивают размер и интенсивность пятен исследуемой пробы и стандартного раствора.

Запись результатов опыта и расчеты

Содержание препарата в пробе рассчитывают по формуле

$$X = A / m .$$

где X – содержание дециса в пробе воды, мг/дм³; A – количество препарата, найденное путем сравнения размера или интенсивности пятен пробы и стандартного раствора, мкг; m – навеска анализируемой пробы, см³.

Контрольные вопросы

- 1 На чем основан качественный хроматографический анализ?
- 2 Что такое критерий селективности и критерий разделения?
- 3 Опишите принципиальную схему газового хроматографа.
- 4 Охарактеризуйте основные параметры хроматограммы.
- 5 Классификация хроматографических методов: а) по природе НФ и ПФ; б) по механизму.
- 6 Что такое сорбенты и каким требованиям они должны удовлетворять?
- 7 Уравнение Ленгмюра.
- 8 Изотермы адсорбции.
- 9 Приведите основные этапы развития хроматографических методов анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Крешков А. П. Основы аналитической химии. Кн. 1, 2, 3. М.: Химия, 1976.
- 2 Васильев В. П. Аналитическая химия. Т. 1, 2. М.: Высшая школа, 1989.
- 3 Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. Кн. 1, 2. М.: Химия, 1990.
- 4 Практикум по физико-химическим методам анализа / Под редакцией О. М. Петрухина. М.: Химия, 1987. 245 с.
- 5 Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 378 с.
- 6 Клещев Н. Ф. и др. Задачник по аналитической химии. М.: Химия, 1993. 221 с.
- 7 Васильев В. П., Калинина Л. А. и др. Сборник вопросов и задач по аналитической химии. М.: Высшая школа, 1976. 216 с.
- 8 Золотов Ю. А. и др. Основы аналитической химии. В 2 кн. М., 1999.
- 9 Лебедева М. И., Исаева Б. И. Лабораторный практикум по физико-химическим методам анализа. Тамбов, 1996. 105 с.
- 10 Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. М.: Высшая школа, 1991. 256 с.
- 11 Лурье Н. Н. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 453 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1 АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА	4
1.1 Химический анализ	4
1.1.1 Классификация методов анализа	4
1.1.2 Способы выполнения аналитической реакции	5
1.1.3 Сигналы методов качественного анализа	6
1.1.4. Классификация аналитических реакций	6
1.1.5 Реакции, используемые в аналитической химии	7
1.1.6 Аналитическая классификация катионов и анионов ..	7
1.1.7 Схема анализа по идентификации неизвестного вещества	8
Лабораторная работа № 1 РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ И АНИОНОВ В РАСТВОРЕ	9
Лабораторная работа № 2 ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	14
2 МЕТОДЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ	17
Лабораторная работа № 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ НЕЙТРА- ЛИЗАЦИИ	18
3 МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ	25
Лабораторная работа № 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИДОВ И СУЛЬФАТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ	26
4 МЕТОДЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ	30
Лабораторная работа № 5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Ca^{2+} И Mg^{2+} -ИОНОВ В ВОДЕ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ...	32
5 МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ	34
Лабораторная работа № 6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ ...	36
6 Потенциометрические методы анализа	42
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7 Определение pH и содержания щелочи в растворах потенциометрическим методом	45
7 ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА	47
Лабораторная работа № 8 ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ	49
8 ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ	51
8.1 Вольт-амперная кривая (полярографическая волна)	51
8.2 Качественный полярографический анализ	52
8.3 Количественный полярографический анализ	53
8.4 Амперометрическое титрование	54

Лабораторная работа № 9 ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ВОЛЬТ-АМПЕРОМЕТРИИ И АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

	56
9 ОПТИЧЕСКИЕ (СПЕКТРАЛЬНЫЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА ..	59
9.1 Типы анализа	59
9.2 Описание фотоэлектрориметров и подготовка их к работе	60
9.3 Выбор кюветы	61
9.4 Выбор светофильтра	62
9.5 Измерение оптической плотности на фотометре КФК-3	62
9.6 Измерение концентрации вещества в растворе	63
<i>Лабораторная работа № 10 ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА, МЕДИ И ЖЕЛЕЗА</i>	63
10 ХРОМАТОГРАФИЯ	67
10.1 Сущность хроматографии	67
10.2 Классификация хроматографических методов	68
10.3 Параметры хроматограммы	69
10.4 Количественный хроматографический анализ	70
10.5 Аппаратура	71
10.6 Распределительная хроматография	72
<i>Лабораторная работа № 11 ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ</i>	72
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	77

Таблица 2.1

Расчетные формулы для вычислений в титриметрическом анализе

Исходные величины	Определение методом		Выражение нормальности (н.) и титра (Т)
	отдельных навесок	пипетирования	
Определение содержания вещества А, г			
1 Прямое титрование			
Нормальность стандартного раствора (н _В)	$m = \frac{n_B V_B \mathcal{E}_A}{1000}$ (2.2)	$m = 1000 \frac{V_k}{V_a}$ (2.3)	$n_B = \frac{T_B \cdot 1000}{\mathcal{E}_B}$ (2.4) $n_A = \frac{n_B V_B}{V_A}$ (2.5)
Титр стандартного раствора (Т _В)	$m = \frac{\mathcal{E}_A T_B V_B}{\mathcal{E}_B}$ (2.8)	$m = \frac{\mathcal{E}_A T_B V_B}{\mathcal{E}_B} \cdot \frac{V_k}{V_a}$ (2.9)	$T_B = \frac{n_B \mathcal{E}_B}{1000}$ (2.10)
Титр стандартного раствора по определяемому веществу (Т _{В/А})	$m = T_{B/A} V_B$ (2.11)	$m = \frac{T_{B/A} V_B}{\mathcal{E}_B} \cdot \frac{V_k}{V_a}$ (2.12)	$T_{B/A} = \frac{T_B \mathcal{E}_A}{\mathcal{E}_B}$ (2.13)
2 Обратное титрование			
Нормальность стандартных растворов (н _{В1} ; н _{В2})	$m = \frac{(n_{B1} V_{B1} - n_{B2} V_{B2}) \mathcal{E}_A}{1000}$ (2.14)	$m = \frac{(n_{B1} V_{B1} - n_{B2} V_{B2}) \mathcal{E}_A}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_a}$ (2.15)	Если н _В = н _{В1} , то V _В - V _{В1} = V _{В2}
Титр стандартных растворов (Т _В ; Т _{В1})	$m = \left(\frac{T_B V_B}{\mathcal{E}_B} - \frac{T_{B1} V_{B1}}{\mathcal{E}_{B1}} \right) \mathcal{E}_A$ (2.16)	$m = \left(\frac{T_B V_B}{\mathcal{E}_B} - \frac{T_{B1} V_{B1}}{\mathcal{E}_{B1}} \right) \cdot \mathcal{E}_A \cdot \frac{V_k}{V_a}$ (2.17)	$n_{B1} = \frac{T_B \cdot 1000}{\mathcal{E}_{B1}}$ (2.18)
Определение содержания вещества А, ω, %			
	$\omega, \% = \frac{m \cdot 100}{a}$ (2.19)	$\omega, \% = \frac{m \cdot 100}{a}$	
Примечание: m – масса вещества А, г; Э – масса эквивалента, г/моль; V _к – общий объем раствора, в котором растворена навеска; V _а – объем аликвотной части; a – навеска вещества, г.			

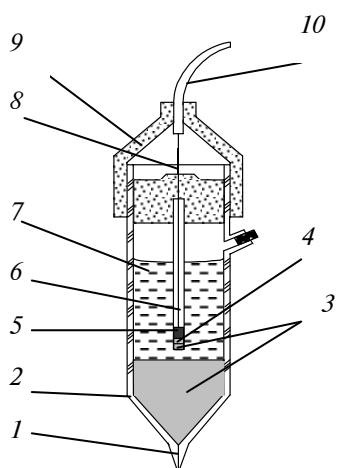


Рис. 6.1 Каломельный электрод:

- 1 – асбестовая нить;
- 2 – стеклянный корпус;
- 3 – кристаллы KCl;
- 4 – каломельная паста;
- 5 – ртуть;
- 6 – платановая проволока;
- 7 – раствор хлорида калия;
- 8 – спай;
- 9 – уплотнение;
- 10 – провод

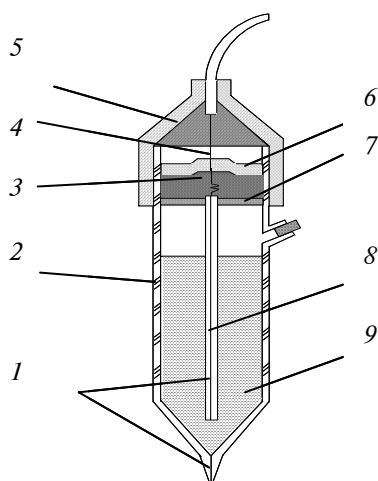


Рис. 6.2 Хлорсеребряный электрод:

- 1 – асбестовая нить;
- 2 – стеклянный корпус;
- 3 – полость малого объема;
- 4 – серебряная проволока;
- 5 – уплотнение;
- 6–7 – резиновые пробки;
- 8 – стеклянная трубка;
- 9 – раствор хлорида калия

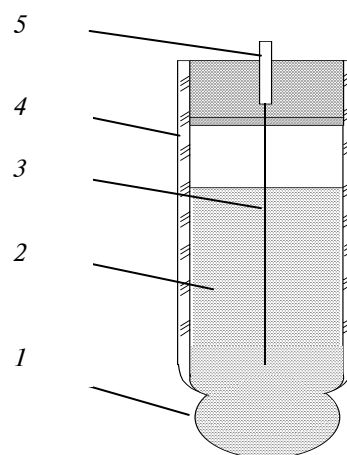


Рис. 6.3 Стеклянный электрод:

- 1 – мембрана;
- 2 – внутренний раствор;
- 3 – контактный электрод;
- 4 – корпус;
- 5 – провод