

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Ковганко В. Н.**

# **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

*Рекомендовано  
учебно-методическим объединением высших учебных заведений  
Республики Беларусь по образованию в области природопользования и лесного  
хозяйства в качестве учебно-методического пособия для студентов высших  
учебных заведений по специальностям 1-75 01 01 «Лесное хозяйство»  
и 1-75 02 01 «Садово-парковое строительство»*

Минск 2010

УДК 543.2.06(076.5)

ББК 24.46я73

К56

Рецензенты:

кафедра аналитической химии БГУ  
(доктор химических наук, профессор *С. А. Мечковский*);  
заведующий лабораторией органического катализа  
Института физико-органической химии НАН Беларуси  
доктор химических наук *Н. Г. Козлов*

Научный редактор:

кандидат химических наук, доцент *Е. В. Радион*

*Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».*

**Ковганко, В. Н.**

**К56** Физико-химические методы анализа. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие для студентов специальностей 1-75 01 01 «Лесное хозяйство» и 1-75 02 01 «Садово-парковое строительство» / В. Н. Ковганко. – Минск : БГТУ, 2010. – 85 с.

ISBN 978-985-530-018-3.

Учебно-методическое пособие содержит 17 лабораторных по физико-химическим методам анализа, а также общие сведения о технике безопасности и правилах работы в лаборатории.

Показана роль каждого из изучаемых методов в отраслевом анализе. Приведены требования к составлению отчетов и формулы для выполнения расчетов результатов анализа. К каждой лабораторной дан перечень вопросов, предназначенных для самостоятельной работы студентов.

Пособие предназначено для студентов специальностей 1-75 01 01 «Лесное хозяйство» и 1-75 02 01 «Садово-парковое строительство».

**УДК 543.2.06(076.5)**

**ББК 24.46я73**

**ISBN 978-985-530-018-3** © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2010  
© Ковганко В. Н., 2010

## ВВЕДЕНИЕ

Подготовка квалифицированных специалистов лесохозяйственного профиля невозможна без изучения физико-химических методов анализа. Это связано с тем, что названные методы широко применяются в ряде смежных дисциплин.

Например, использование инструментальных методов анализа имеет большое значение в *почвоведении* (являются одним из важнейших средств познания природы, генезиса и плодородия почв). Многие химические элементы, находящиеся в почве, оказывают существенное влияние на растения. Их недостаток или избыток может как отрицательно, так и положительно влиять на жизненный цикл растений. Поэтому мониторинг элементного состава почв – важная задача, решить которую можно с помощью различных методов анализа. Надо отметить, что классические методы количественного химического анализа дают хорошие результаты для макроэлементов (С, Н, О, N, P, S, К, Mg, Ca, Cl, Na), но их применение для определения микроэлементов (Fe, Mn, Cu, Mo, Zn, В, Со, V) зачастую невозможно или связано с трудоемкими процессами разделения и концентрирования. Использование инструментальных методов позволяет определять даже микроэлементы без особых затруднений.

При проведении *физиолого-биохимических исследований* также необходимы данные анализа растительных тканей на содержание в них различных элементов. На базе этих результатов решаются многие практические задачи минерального питания растений. К основным минеральным элементам, которые необходимы растениям, относятся азот ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ), фосфор ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), калий ( $\text{K}^+$ ), магний ( $\text{Mg}^{2+}$ ), кальций ( $\text{Ca}^{2+}$ ), сера ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), железо ( $\text{Fe}^{3+}$ ), бор ( $\text{BO}_3^{3-}$ ), марганец ( $\text{Mn}^{2+}$ ), цинк ( $\text{Zn}^{2+}$ ), медь ( $\text{Cu}^{2+}$ ), молибден ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), хлор (Cl), кобальт ( $\text{Co}^{2+}$ ), натрий ( $\text{Na}^+$ ) и др. Указанные элементы растения поглощают из почвы в виде соответствующих солей. В данном лабораторном практикуме показано, какие физико-химические методы анализа могут быть использованы для определения содержания этих ионов.

Различные инструментальные методы анализа также находят широкое применение в лесохимии, целлюлозно-бумажном производстве, освоении недревесных ресурсов леса. Высококвалифицированным специалистам лесного хозяйства будут полезны знания по использованию методов, позволяющих судить о качестве сырья и продуктов переработки этих отраслей.

# ГЛАВА 1

## ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА

### Общие требования

Учебная группа делится на бригады по 2–3 человека, каждая из которых выполняет конкретную лабораторную работу по названной теме. На следующем занятии бригадам предлагаются лабораторные по новым темам. Таким образом, в течение практикума каждый студент выполняет ряд работ по составленному преподавателем графику.

К каждой лабораторной студенты допускаются только после собеседования (допуска) с преподавателем. Для получения допуска могут быть использованы краткие письменные опросы или решение тестовых заданий. В целях самоподготовки в конце лабораторных работ приведены вопросы.

Основной теоретический материал, необходимый для понимания и усвоения изучаемой темы и выполнения лабораторных работ по ней, приведен в начале каждой темы и отражен в сущности лабораторной работы. Более подробно и глубоко теоретический материал излагается на лекциях и в изданиях [1–3].

Для контроля полученных знаний после выполнения всех лабораторных студенты пишут контрольную работу с последующей защитой. В нее включаются теоретические вопросы по изученным методам анализа, вопросы по лабораторным работам и задания по типовым расчетам результатов анализа. Для подготовки к контрольной следует использовать список вопросов, который приведен в конце каждого раздела данного пособия.

Студенты, выполнившие все необходимые лабораторные работы и успешно защитившие контрольную, допускаются к сдаче зачета, который проводится в устной либо письменной форме.

### Работа в лаборатории и организация рабочего места

Перед выполнением лабораторного практикума студенты в обязательном порядке проходят инструктаж по технике безопасности и расписываются в журнале учета инструктажа.

Приступая к выполнению работы, студент должен внимательно прочитать описание ее хода и инструкцию к используемым приборам. Необходимо подготовить химическую посуду и реактивы. При этом вся используемая посуда должна быть тщательно вымыта. После про-

мывки водопроводной водой она 2 раза споласкивается дистиллированной. Для удаления капель воды внутри бюреток и пипеток их споласкивают дважды тем раствором, которым они будут наполняться.

Нельзя загромождать рабочее место книгами, тетрадями и посторонними предметами. На столе все необходимое для анализа размещается так, чтобы им было удобно пользоваться. Рабочее место должно всегда быть чистым и сухим.

При работе в лаборатории следует помнить и выполнять следующие общие правила:

1. В лаборатории запрещается: приступать к работе, не имея спецодежды (халата); оставлять без присмотра включенные электроприборы; принимать пищу; пить воду из лабораторной посуды; пробовать вещества на вкус; наклоняться над сосудом и нюхать вещества.

2. Летучие вещества и концентрированные растворы кислот и оснований должны находиться в вытяжном шкафу; при работе шкаф необходимо включать.

3. Работая с концентрированными растворами кислот, щелочей, аммиака, нужно надеть защитные очки.

4. Нельзя прикасаться к электрощиткам и электроприборам мокрыми или влажными руками. При включении прибора следует брать за вилку, а не за провод.

5. При смешивании или разбавлении растворов веществ, сопровождающемся выделением тепла, необходимо применять термостойкую посуду.

В процессе выполнения большинства работ следует готовить стандартные растворы, которые можно выливать только после проверки результатов работы преподавателем.

В начале каждого занятия назначается дежурный. По окончании работы склянки с растворами, которые еще понадобятся, следует поставить на место, посуду помыть, убрать рабочее место и сдать его дежурному. Дежурный сдает лабораторию лаборантам.

### **Оформление лабораторных работ и составление отчета**

Лабораторные работы оформляются в отдельной тетради – рабочем журнале. Можно также использовать заранее подготовленные распечатки электронного рабочего журнала, которые после заполнения следует хранить в специальной папке. Записи в рабочем журнале надо выполнять аккуратно. Недопустимо вести их карандашом, а также на отдельных листочках или черновиках.

В отчет о лабораторной работе обязательно заносят результаты всех измерений (даже неудачных) и расчеты. Это необходимо для проверки правильности выполнения работы. Также это дает возможность внести необходимые изменения и уточнения в выполнение эксперимента или расчета.

По каждой выполненной работе отчет составляется студентом индивидуально и предоставляется преподавателю для проверки. В нем обязательно отражаются:

- 1) дата выполнения работы;
- 2) название и номер лабораторной работы;
- 3) цель лабораторной работы;
- 4) используемые реактивы и оборудование;
- 5) уравнения протекающих химических реакций;
- 6) экспериментальные данные и расчеты (очень подробно, с соблюдением правил записи результатов и единиц измерений);
- 7) на миллиметровой бумаге или с помощью компьютера строятся градуировочные графики либо кривые титрования (обязательно вклеиваются в лабораторный журнал);
- 8) оценка погрешности определения (после проверки результата преподавателем).

При ведении рабочего журнала необходимо уделять особое внимание точности измерений и записи их результатов (см. табл. 1).

Таблица 1

**Точность измеряемых величин**

Измеряемая величина	Средство измерения	Пример записи	Точность измерения
$V$ , мл (при использовании точной мерной посуды)	Пипетка, бюретка	25,00	$\pm 0,05$
	Мерная колба	100,0	$\pm 0,1$
$V$ , мл (при использовании мерной посуды с ориентировочными делениями)	Мерный стакан, мерный цилиндр, мензурка	15 3	$\pm 1$
	Аналитические весы	0,1235	$\pm 0,0001$
$m$ , г	Технические весы	0,17	$\pm 0,01$
	Приборы стрелочного типа	С точностью, не превышающей $1/2$ цены деления на конкретном участке шкалы	
Другие аналитические сигналы: $\chi$ , мСм/см; $E$ , мВ; pH; $I$ , мА, мкА; $A$ ; $A_{\text{каж}}$ ; $n_D^{20}$	Приборы с цифровым табло	С точностью, соответствующей минимально возможной дискретности показаний табло	

Соблюдение определенных правил, связанных с точностью расчета величин (см. табл. 2), и правил округления чисел является обязательным.

Таблица 2

**Точность расчета величин**

Рассчитываемые величины	Точность расчета	Пример записи
<i>m</i> , г	±0,0001	0,1278
ω, %	±0,01	8,65
ω, доли ед.	±0,0001	0,0865
Атомная масса, молярная масса, г/моль	С точностью, указанной в периодической таблице химических элементов или справочниках	15,9994
<i>C</i> , моль/л	4 значащие цифры	0,1025
ρ*, г/л		0,09 168
<i>n</i> , моль, ммоль		6,728
Другие величины	Должна соответствовать точности наименее точной величины, взятой для расчета	–

## ГЛАВА 2 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа основаны на измерении электрических параметров. Аналитическим сигналом могут служить электропроводность, сила тока, потенциал и другие величины, которые связаны с качественным или количественным составом анализируемых объектов.

### Раздел 1 КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Растворы способны проводить электрический ток за счет диссоциации молекул на ионы и миграции ионов под действием внешнего напряжения.

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении электропроводности раствора (способности проводить электрический ток). Аналитический сигнал формируется в пространстве между двумя идентичными электродами, подсоединенными к внешнему источнику напряжения.

Методом кондуктометрии можно анализировать только растворы электролитов. При этом электропроводность обусловлена наличием всех типов ионов в растворе, поэтому аналитический сигнал метода неселективен.

На практике возможно измерить величину так называемой удельной электропроводности ( $\chi$ ). На ее влияют: природа электролита (степень диссоциации и подвижности ионов); природа растворителя (диэлектрическая проницаемость и вязкость); температура и концентрация электролита.

Прямые кондуктометрические измерения применяются редко, что связано с малой селективностью метода. При этом для определения концентрации могут быть использованы метод градуировочного графика или расчетный метод.

Гораздо большее применение находят косвенные кондуктометрические определения – кондуктометрическое титрование, при котором измеряют электропроводность анализируемого раствора в ходе титрования и строят кривую титрования. Обычно такая кривая является линейной, а точки эквивалентности определяют по изломам на ней.

Чтобы получить надежные результаты, в кондуктометрическом титровании важно правильно подобрать тип реакции и титрант. Для точного оп-

ределения точки эквивалентности излом на кривой титрования должен быть четким. Этого можно добиться, если подвижности ионов, вступающих в реакцию и образующихся в ходе реакции, значительно различаются между собой.

### **Применение кондуктометрического метода в отраслевом анализе**

Малая селективность прямой кондуктометрии не позволяет широко применять этот метод в отраслевом анализе. Однако решаемые с помощью прямой кондуктометрии задачи достаточно важны. Данным методом определяют общее содержание электролитов в растворе, что имеет большое значение при оценке степени засоленности почв. Прямые кондуктометрические измерения используют для определения жесткости воды, а также содержания серы в почве.

Названный метод применяют при нахождении многих химических элементов в почвенных вытяжках, а также в образцах растительных тканей.

### **Техника экспериментальных работ в кондуктометрии**

При выполнении лабораторных работ используется цифровой кондуктометр «Наппа». Этот прибор снабжен измерительным датчиком из нержавеющей стали, который защищен съемным пластиковым кожухом. Перед использованием прибора необходимо снять защитный кожух и промыть датчик дистиллированной водой. После выполнения работы датчик также промывают и досуха протирают кусочком фильтровальной бумаги.

При работе с кондуктометром важно, чтобы датчик был погружен в раствор до нужного уровня (отверстия в пластиковом кожухе датчика полностью погружаются в раствор). При необходимости в стакан с анализируемым раствором добавляют дистиллированную воду.

### ***Лабораторная работа № 1***

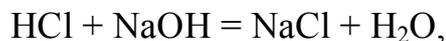
#### **Определение кислоты кондуктометрическим титрованием**

*Цель работы:* определить массу одноосновной кислоты (соляной или уксусной), используя метод кондуктометрического титрования.

*Сущность работы.* Электропроводность растворов обусловлена наличием заряженных частиц – ионов. Кондуктометрическое титрова-

ние основано на измерении электропроводности раствора ( $\chi$ ) в процессе титрования. Постепенное прибавление титранта приводит к изменению состава раствора из-за протекания химической реакции.

При титровании сильной одноосновной кислоты, например соляной, раствором щелочи NaOH протекает реакция



или в ионном виде



При этом высокоподвижные ионы  $\text{H}^+$  связываются в малодиссоциированные молекулы воды. Общее число ионов в растворе не меняется, так как в него вводится эквивалентное число ионов натрия  $\text{Na}^+$ . Однако ионы натрия имеют меньшую подвижность, чем ионы  $\text{H}^+$ .

При титровании до точки эквивалентности электропроводность уменьшается (рис. 1.1).

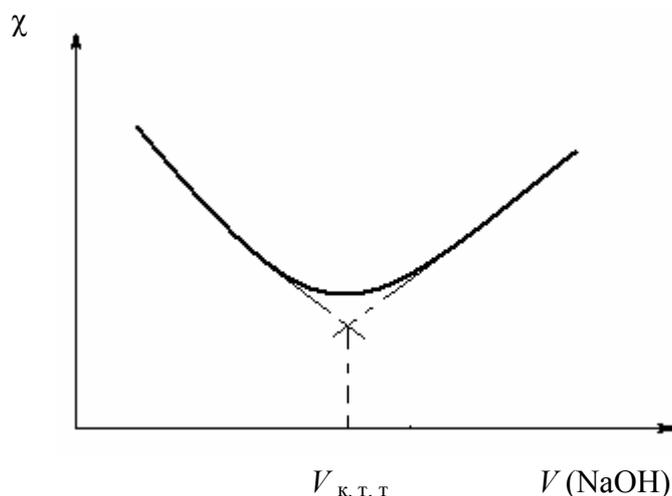
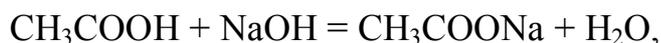


Рис. 1.1. Общий вид кривой кондуктометрического титрования соляной кислоты раствором щелочи

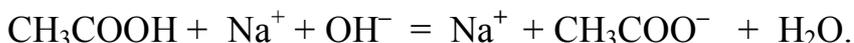
После точки эквивалентности (когда вся соляная кислота прореагировала со щелочью) электропроводность раствора возрастает, так как в него вводятся дополнительные ионы титранта ( $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$ ). На кривой титрования наблюдается резкий излом, по которому рассчитывают концентрацию и массу кислоты. Для этого графическим способом находят объем щелочи в конечной точке титрования ( $V_{\text{к.т.т}}$ ).

При определении уксусной кислоты кондуктометрическим титрованием щелочью необходимо учитывать, что определяемое веществ-

во – слабый электролит ( $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ). В данном случае протекает следующая реакция:



или в ионном виде



При постепенном добавлении титранта в растворе уменьшается концентрация слабого электролита – уксусной кислоты и увеличивается концентрация сильного электролита – ацетата натрия. За счет общего увеличения числа ионов до точки эквивалентности электропроводность раствора несколько увеличивается (рис. 1.2).

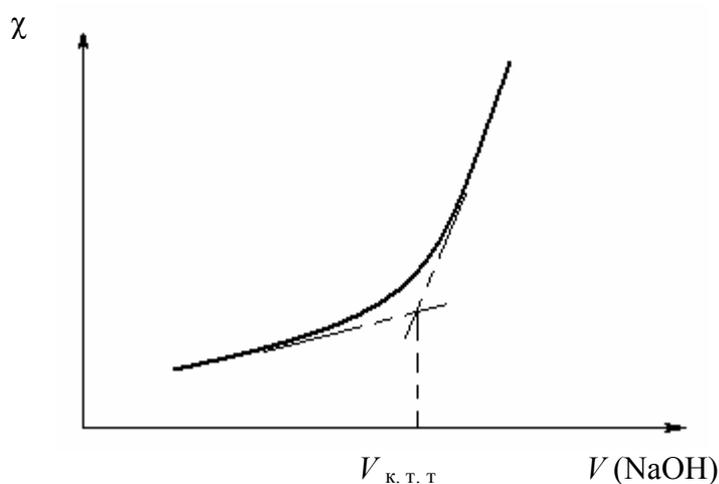


Рис. 1.2. Общий вид кривой кондуктометрического титрования уксусной кислоты раствором щелочи

После точки эквивалентности (когда вся уксусная кислота прореагировала со щелочью) электропроводность раствора резко возрастает, так как в него вводятся ионы титранта ( $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$ ). На кривой титрования наблюдается излом, по которому рассчитывают концентрацию и массу кислоты.

При титровании уксусной кислоты излом на кривой титрования будет менее четким, чем в случае титрования соляной кислоты. Это связано с тем, что уксусная кислота является слабой.

*Реактивы:* 0,1000 М стандартный раствор гидроксида натрия или калия (NaOH или KOH).

*Посуда и оборудование:* бюретка; стакан для титрования; цифровой кондуктометр «Нанпа»; магнитная мешалка.

## **Выполнение работы**

### **1. Подготовка бюретки к работе.**

Приступая к выполнению работы, необходимо подготовить бюретку к титрованию. Для этого ее промывают водой, а затем ополаскивают 0,1000 М раствором щелочи и заполняют этим раствором (точную концентрацию щелочи следует уточнить у преподавателя или лаборантов). Удаляют воздух из нижнего капилляра, уровень жидкости выставляют на нулевое деление.

### **2. Проведение кондуктометрического титрования.**

Получают у лаборантов анализируемый раствор соляной или уксусной кислоты в стакан вместимостью 150 мл.

В стакан с полученным раствором кислоты помещают стержень магнитной мешалки и датчик кондуктометра (опускают как можно ближе ко дну), при этом следят за тем, чтобы стержень мешалки вращался свободно.

В стакан для измерения доливают дистиллированную воду в таком количестве, чтобы отверстия в верхней части датчика кондуктометра оказались погруженными в раствор. Избегайте добавления большого избытка воды! Из отверстий в верхней части датчика удаляют воздух: датчик слегка поворачивают и покачивают в зажиме.

Включают магнитную мешалку. Включают кондуктометр кнопкой «ON», устанавливают необходимый диапазон измерения электропроводности нажатием кнопки «19,99 mS».

Проводят титрование, добавляя щелочь из бюретки порциями по 0,2–0,5 мл и фиксируя показания кондуктометра после добавления каждой порции титранта. Полученные экспериментальные данные записывают в таблицу.

Таблица

**Экспериментальные данные кондуктометрического титрования**

$V_{\text{NaOH}}$ , мл	0,2	0,4	0,6	0,8	1,2	1,4	и т. д.
$\chi$ , мСм / см							

*Примечание.*  $V_{\text{NaOH}}$  – объем прибавленной щелочи при титровании, мл;  $\chi$  – соответствующее показание кондуктометра, мСм/см.

### **3. Расчет результатов анализа.**

По полученным экспериментальным данным строят кривую титрования в координатах  $\chi$ , мСм / см –  $V(\text{NaOH})$ , мл.

По кривой определяют объем титранта, необходимый для достижения конечной точки титрования ( $V_{\text{к. т. т}}$ , мл). Используя полученное

значение, находят массу соляной кислоты  $m(\text{HCl})$ , мг, в выданной для анализа пробе следующим образом:

– из закона эквивалентности находят количество эквивалентов кислоты  $n(\text{HCl})$ :

$$n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH}) = C(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{к. т. т.}} \quad (1.1)$$

где  $C(\text{NaOH})$  – концентрация стандартного раствора щелочи (моль/л);

– рассчитывают массу HCl:

$$m(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}), \quad (1.2)$$

где  $M(\text{HCl})$  – молярная масса соляной кислоты, г/моль.

Для расчета массы уксусной кислоты  $m(\text{CH}_3\text{COOH})$ , мг, используют аналогичные формулы.

*Дополнительное задание.* По указанию преподавателя может быть выполнено кондуктометрическое титрование смеси соляной и уксусной кислот. В этом случае кривая титрования будет иметь два излома, по которым и определяют содержание каждого из веществ в смеси. Порядок выполнения всех операций и расчетов аналогичен приведенному выше.

### **Вопросы для защиты работы № 1**

1. Какая величина является аналитическим сигналом в кондуктометрическом титровании?
2. Как выглядят кривые титрования соляной и уксусной кислоты? Объясните различия в ходе кривых.
3. Каким образом по кривой кондуктометрического титрования находят количество титранта в конечной точке титрования и рассчитывают массу анализируемого вещества?

### **Вопросы для защиты темы «Кондуктометрический метод анализа»**

1. Электропроводность растворов электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводность. Подвижность ионов.
2. Факторы, влияющие на электропроводность.
3. Прямая кондуктометрия. Возможности, достоинства и недостатки метода.
4. Кондуктометрическое титрование. Принцип метода. Вид кривых кондуктометрического титрования. Факторы, влияющие на четкость излома кривых титрования.

## Раздел 2 ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Потенциометрический метод анализа основан на зависимости равновесного электродного потенциала ( $E$ ) от активности ( $a$ ) или концентрации ( $C$ ) вещества в растворе.

В данном методе для проведения измерений используют гальванический элемент, включающий два электрода. Электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемых ионов, называется *индикаторным*. Для измерения потенциала индикаторного электрода применяют второй электрод – *электрод сравнения*, потенциал которого постоянен и не зависит от состава анализируемого раствора. Для измерения потенциала электроды подключают к рН-метру или иономеру и измеряют ЭДС гальванического элемента.

В качестве индикаторных используют различные виды электродов: ионоселективные (мембранные) и металлические.

Металлические электроды подразделяют на электроды I и II рода, а также инертные металлические электроды.

Ионоселективные электроды (ИСЭ) – это электрохимические датчики, позволяющие избирательно установить содержание в растворе определяемых ионов в присутствии других. Они обычно представляют собой трубку из химически инертного материала, которая заканчивается ионообменной мембраной. В зависимости от материала мембраны ИСЭ подразделяют на стеклянные (с мембраной из особого сорта стекла), пленочные (с жидкой пластифицированной мембраной), твердотельные и др. Трубка заполнена раствором с постоянной активностью определяемых ионов, в который погружен внутренний электрод сравнения.

В качестве электрода сравнения чаще всего применяют хлоридсеребряный электрод.

Для определения неизвестной концентрации вещества в потенциометрии используют прямые и косвенные методы. Косвенное определение называют потенциометрическим титрованием.

### Применение потенциометрии в отраслевом анализе

Прямые потенциометрические измерения достаточно распространены при исследовании состава почв. Например, в почвенной вытяжке можно определить содержание нитратов, фторидов, хлоридов, сульфатов, сульфидов, ионов кальция, магния и др.

Важной характеристикой почв является их кислотность, которую принято выражать величиной рН водной или солевой вытяжек. При этом измерение рН растворов чаще всего проводят потенциометрически с использованием стеклянного электрода.

Прямые потенциометрические измерения незаменимы при определении окислительно-восстановительного состояния почв. Эта характеристика помогает оценивать протекающие в почве процессы, генезис и плодородие почв. Окислительно-восстановительное состояние почв характеризуется величиной окислительно-восстановительного потенциала, который в почвах определяют потенциометрически с использованием платинового электрода.

Ряд ионов, содержащихся в почве и в образцах растительных тканей, можно определить методом потенциометрического титрования. Такой вариант потенциометрии применяют при определении карбонатов, фосфатов, хлоридов, ионов цинка. Кислотность почв также можно установить потенциометрическим титрованием.

### **Техника экспериментальных работ в потенциометрии**

При проведении потенциометрических измерений особое внимание следует уделять подготовке электродов к работе. В качестве индикаторных электродов в лабораторных работах используют стеклянный, нитрат-селективный, платиновый и серебряный электроды. Электродом сравнения во всех случаях служит хлоридсеребряный электрод.

Стеклянный и нитрат-селективный электроды перед использованием необходимо промыть дистиллированной водой. Для этого наполняют стакан, опускают в него стержень магнитной мешалки и погружают электроды в воду на глубину, не менее 1–2 см. Включают магнитную мешалку и перемешивают 1–2 мин.

После промывки водой мембрану нитрат-селективного электрода нужно аккуратно промакнуть фильтровальной бумагой. При этом во избежание повреждений не следует интенсивно протирать поверхность мембраны.

Серебряный электрод используется для определения галогенид-ионов методом потенциометрического титрования. Поверхность электрода может быть покрыта слоем галогенидов серебра. Для подготовки электрода галогениды серебра следует удалить. Для этого электрод на 1–2 мин погружают в раствор тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и включают перемешивание магнитной мешалки. Затем электрод помещают

в стакан с дистиллированной водой и перемешивают в течение 2 мин магнитной мешалкой. Промывку водой следует выполнить 2 раза.

При использовании хлоридсеребряного электрода сравнения необходимо следить за тем, чтобы внутрь электрода был залит насыщенный раствор хлорида калия.

При проведении потенциометрических измерений уровень внутреннего раствора хлоридсеребряного электрода должен быть выше уровня анализируемого раствора.

### Прямая потенциометрия

Для определения неизвестной концентрации вещества в прямой потенциометрии необходимо с помощью пары подходящих электродов измерить разность потенциалов в растворе ( $E$ ). Полученная величина потенциала зависит от концентрации вещества ( $C$ ) в растворе. Эта зависимость в общем виде описывается уравнением Нернста.

Для проведения прямых потенциометрических определений в качестве индикаторных электродов чаще всего используют ионоселективные электроды. Для них уравнение Нернста имеет следующий вид:

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{z} \lg a, \quad (2.1)$$

где  $\text{const}$  – постоянная для данного электрода величина;  $z$  – заряд иона с учетом знака;  $a$  – активность определяемого иона.

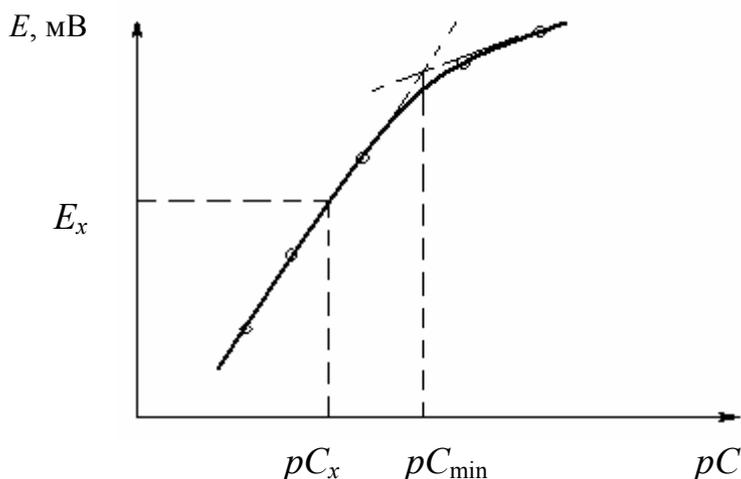


Рис. 2.1. Общий вид градуировочного графика в прямой потенциометрии

В прямой потенциометрии определение неизвестной концентрации проводится расчетным путем по уравнению Нернста, методом градуировочного графика (рис. 2.1) и методом добавок.

Для получения линейной зависимости градуировочный график строят в координатах  $E - \lg C$  (или  $E - pC$ , так как  $pC = -\lg C$ ). При этом в зависимости от знака заряда определяемого иона график может быть восходящим или нисходящим. Кроме того, в области малых и больших концентраций наблюдается отклонение от линейной зависимости.

Такое отклонение определяет важные характеристики ИСЭ: интервал выполнения Нернстовской функции (прямолинейный участок на графике) и предел определения концентрации  $C_{\min}$  с помощью данного электрода.

## **Лабораторная работа № 2**

### **Определение значения рН раствора с использованием стеклянного электрода**

*Цель работы:* определить значение рН раствора с использованием стеклянного электрода и по полученным данным рассчитать концентрацию ионов  $H^+$  в растворе.

*Сущность работы.* Определение кислотности раствора (рН) является важной задачей отраслевого анализа. Так, при изучении кислотности почв определяют величину рН почвенной вытяжки. Полученные сведения учитывают при внесении в почву необходимых удобрений и микроэлементов.

Количественное определение величины рН раствора может быть осуществлено различными способами. Предложенный метод определения включает прямое потенциометрическое измерение с использованием стеклянного электрода (индикаторный) и хлоридсеребряного электрода (электрод сравнения).

Стеклянный электрод относится к мембранным электродам и в растворах с величиной рН от 2 до 9 селективен к иону  $H^+$ . Для потенциометрического измерения используется специальный прибор – рН-метр. Это прибор позволяет измеренную величину потенциала сразу же преобразовывать в единицы рН.

*Посуда и оборудование:* стакан вместимостью 150 мл; электронный рН-метр; индикаторный электрод – стеклянный; электрод сравнения – хлоридсеребряный, магнитная мешалка.

### **Выполнение работы**

1. Подготовка электродов к работе.

Электроды промывают водой, как указано на с. 15.

2. Измерение величины рН и расчет концентрации ионов  $H^+$ .

В стакан заливают анализируемый раствор, опускают в него стержень магнитной мешалки и погружают электроды на 1–2 см. Включают перемешивание и рН-метр. Показания прибора записывают в лабораторный журнал.

По полученной величине рН рассчитывают концентрацию ионов  $H^+$  в анализируемом растворе.

Так как  $pH = -\lg C_{H^+}$ , то, следовательно,  $C_{H^+} = 10^{-pH}$  (моль/л).

### **Вопросы для защиты работы № 2**

1. К какому типу электродов относится стеклянный электрод? Опишите строение стеклянного электрода.

2. К каким ионам селективен стеклянный электрод?

3. Запишите уравнение Нернста для стеклянного электрода в кислых и сильнощелочных растворах.

### **Лабораторная работа № 3**

#### **Определение нитрат-иона методом прямой потенциометрии**

*Цель работы:* определить концентрацию и массу нитрат-иона ( $NO_3^-$ ) в растворе, моделирующем почвенную вытяжку.

*Сущность работы.* Многие химические элементы, находящиеся в почве, оказывают существенное влияние на растения. Таким ионом является, например, нитрат-ион.

Нитраты относятся к основным неорганическим формам азота, содержащегося в почве. Для оценки способности почв обеспечивать правильное минеральное питание растений важно знать содержание подвижных форм азота и, в частности, нитрат-иона. В данной работе содержание нитрат-иона в растворе, моделирующем почвенную вытяжку, определяется методом прямой потенциометрии. Для этого используют нитрат-селективный электрод. Концентрацию определяют методом градуировочного графика.

*Реактивы:* стандартный раствор нитрата калия или натрия ( $KNO_3$  или  $NaNO_3$ ), 0,1000 моль/л; раствор фоновго электролита.

*Посуда и оборудование:* мерные колбы вместимостью 50,0 мл; пипетки вместимостью 5,0–10,0 мл; стеклянные стаканы; фильтро-

вальная бумага; иономер; индикаторный электрод – нитрат-селективный; электрод сравнения – хлоридсеребряный; магнитная мешалка.

### ***Выполнение работы***

Перед началом работы преподаватель указывает, какой фоновый раствор используется при выполнении анализа: 0,5 М или 0,1 М раствор сульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

#### ***1. Приготовление градуировочных растворов.***

Для выполнения анализа необходимы градуировочные растворы с концентрацией нитратов  $1 \cdot 10^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Градуировочные растворы готовят методом последовательного разбавления, который позволяет точно приготовить очень разбавленные растворы.

Для этого используют стандартный раствор нитрата калия (или натрия) с концентрацией 0,1 моль/л. Отбирают 5,0 мл этого раствора мерной пипеткой и помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 мл. Доводят объем раствора в мерной колбе до метки фоновым раствором и тщательно перемешивают.

В результате приготовлен градуировочный раствор с концентрацией нитрат-иона  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Далее из колбы с приготовленным раствором отбирают мерной пипеткой 5,0 мл, переносят в мерную колбу (50,0 мл) и также доводят до метки фоновым раствором. В результате получается раствор с концентрацией нитрат-иона  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Дальнейшим последовательным разбавлением готовят растворы с концентрацией нитрат-иона  $1 \cdot 10^{-4}$  и  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

#### ***2. Измерение разности потенциалов градуировочных растворов.***

Электроды готовят к работе, как описано на с. 15.

Измерение разности потенциалов ( $E$ , мВ) проводят последовательно, переходя от растворов с меньшими концентрациями к растворам с большими концентрациями, всякий раз промакивая электроды фильтровальной бумагой.

Вначале в стакан заливают самый разбавленный градуировочный раствор. Погружают электроды, включают магнитную мешалку. На электронном иономере «Нанна» нажимают кнопку «ON». Затем нажимают кнопку «mV». Раствор перемешивают 1–2 мин (до постоянного значения на дисплее прибора). Полученное значение разности потенциалов записывают.

Все операции повторяют для остальных градуировочных растворов. Результаты записывают в табл. 2.1.

Таблица 2.1

## Результаты потенциметрических измерений

№ раствора	1	2	3	4
$C(\text{NO}_3^-)$ , моль/л				
pNO <sub>3</sub>				
$E$ , мВ				

Примечание.  $\text{pNO}_3 = -\lg C(\text{NO}_3^-)$ .

По данным табл. 2.1 строят градуировочный график в координатах  $E - \text{pNO}_3$ .

### 3. Определение массы нитратов в анализируемом растворе.

Получают анализируемый раствор в мерную колбу вместимостью 50,0 мл. Затем его разбавляют до метки мерной колбы выбранным фоновым раствором и перемешивают.

Электроды обязательно промывают дистиллированной водой.

Анализируемый раствор заливают в стакан для измерения. Проводят измерение разности потенциалов ( $E_{\text{пробы}}$ , мВ) аналогично тому, как это выполнялось для градуировочных растворов.

Используя измеренное значение  $E_{\text{пробы}}$ , по градуировочному графику находят величину pNO<sub>3</sub> для анализируемого раствора. Рассчитывают молярную концентрацию нитрат-иона в анализируемом растворе  $C(\text{NO}_3^-)$ , моль/л (2.2), а затем массу нитратов ( $m(\text{NO}_3^-)$ , мг) (2.3):

$$C(\text{NO}_3^-) = 10^{-\text{pNO}_3}; \quad (2.2)$$

$$m(\text{NO}_3^-) = C(\text{NO}_3^-) \cdot M(\text{NO}_3^-) \cdot V_{\text{мерн. колбы}}, \quad (2.3)$$

где  $M(\text{NO}_3^-)$  – молярная масса  $\text{NO}_3^-$ , г/моль;  $V_{\text{мерн. колбы}}$  – объем мерной колбы, мл.

*Дополнительные задания* (выполняются по указанию преподавателя). Используя построенный график зависимости потенциала  $E$ , мВ, от величины pNO<sub>3</sub>, можно определить характеристики нитрат-селективного электрода при измерениях с выбранным фоновым раствором.

По графику находят интервал выполнения электродной функции, а также нижний предел определения  $C_{\text{min}}(\text{NO}_3^-)$ , моль/л (см. рис. 2.1).

Находят угловой коэффициент наклона графика (крутизну электродной функции)  $\Theta$  как отношение  $\Delta E$  к  $\Delta \text{pNO}_3$  по формуле (2.4):

$$\Theta = \frac{\Delta E}{\Delta \text{pNO}_3}. \quad (2.4)$$

Также рассчитывают коэффициент селективности нитрат-селективного электрода по отношению к сульфат-ионам (2.5):

$$k_{\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}} = \frac{C_{\min}(\text{NO}_3^-)}{C(\text{SO}_4^{2-})^{1/2}}, \quad (2.5)$$

где  $C(\text{SO}_4^{2-})$  – концентрация сульфат-иона в фоновом электролите.

### Вопросы для защиты работы № 3

1. В чем суть прямых потенциометрических измерений?
2. Какие электроды используются для измерения разности потенциалов при определении концентрации нитрат-иона? Каково назначение каждого из этих электродов?
3. Устройство и принцип работы нитрат-селективного электрода. К какому типу электродов он относится?

### Потенциометрическое титрование

Косвенные потенциометрические определения основаны на измерении потенциала при титровании. Любая химическая реакция неизбежно приводит к изменению состава раствора: концентрация исходных веществ уменьшается, продуктов реакции – увеличивается. Если при этом в растворе находится пара подходящих электродов, то с их помощью можно фиксировать изменение потенциала, которое обусловлено изменением концентрации определяемого вещества. Таким образом, измерение потенциала электрода можно использовать для определения точки эквивалентности в титриметрическом анализе.

Для успешного проведения анализа важным является правильный выбор электродов. Его делают в зависимости от состава анализируемого раствора и протекающей при титровании реакции. Так, для кислотно-основного взаимодействия в качестве индикаторного используют стеклянный электрод. В данном случае реакция всегда сопровождается изменением концентрации ионов водорода  $\text{H}^+$ , к которым и селективен стеклянный электрод.

Реакции окисления-восстановления связаны с переносом электронов между реагирующими частицами. Подходящим индикаторным электродом будет инертный платиновый электрод.

Электрод сравнения в любом типе потенциометрического титрования должен иметь постоянный потенциал. В качестве электрода сравнения наиболее часто применяют хлоридсеребряный электрод.

Выполнение определений с помощью метода потенциометрического титрования требует построения интегральной кривой титрования (рис. 2.2). Интегральные кривые потенциометрического титрования – логарифмические, имеют S-образный вид и характеризуются наличием скачка титрования. Графики строят в координатах  $E$ , мВ, –  $V$ (титранта), мл.

Для нахождения точки эквивалентности (объема титранта в конечной точке титрования,  $V_{к.т.т}$ ) можно использовать графический метод трех касательных (рис. 2.2).

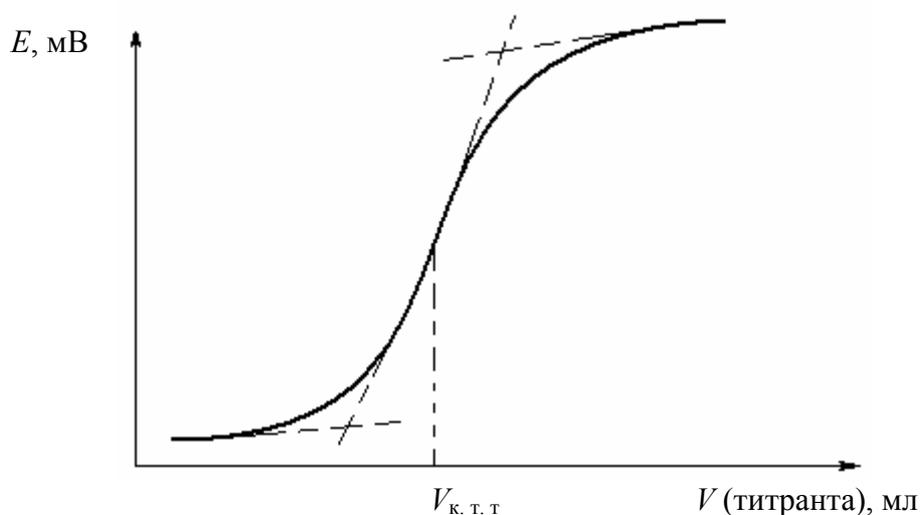


Рис. 2.2. Интегральная кривая потенциометрического титрования

Также для определения величины  $V_{к.т.т}$  можно построить дифференциальную кривую потенциометрического титрования (рис. 2.3). В этом случае находят максимум на графической зависимости.

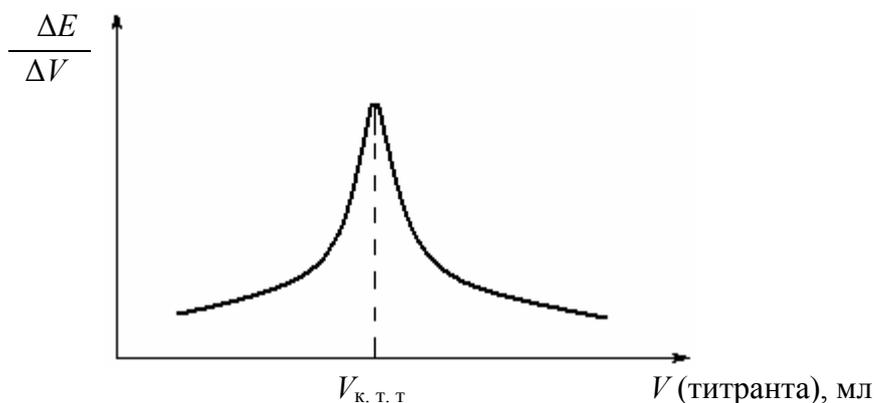


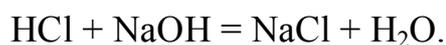
Рис. 2.3. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования

**Лабораторная работа № 4**  
**Кислотно-основное потенциометрическое титрование.**  
**Определение массы кислоты в растворе**

*Цель работы:* определить концентрацию и массу кислоты, используя метод потенциометрического титрования.

*Сущность работы.* Потенциометрическое титрование основано на измерении разности потенциалов при титровании. В качестве индикаторного в данном случае применяется стеклянный электрод (селективен к ионам  $H^+$ ). Электрод сравнения – хлоридсеребряный. При использовании для титрования реакции кислотно-основного взаимодействия в качестве измерительных приборов применяются рН-метры. Такие приборы способны величину разности потенциалов преобразовывать в величину рН и отображать ее изменение в ходе титрования.

При титровании сильной одноосновной кислоты, например соляной, раствором щелочи (NaOH) протекает реакция



До точки эквивалентности в растворе присутствует сильная кислота, поэтому величина рН раствора будет меньше 7. В точке эквивалентности вся кислота нейтрализуется ( $pH = 7$ ). Дальнейшее прибавление щелочи приводит к увеличению концентрации гидроксид-ионов, поэтому рН раствора становится больше 7. На кривой титрования наблюдается резкий скачок (рис. 2.4), по которому находят объем титранта в конечной точке титрования ( $V_{к. т. т}$ ) и рассчитывают концентрацию и массу кислоты.

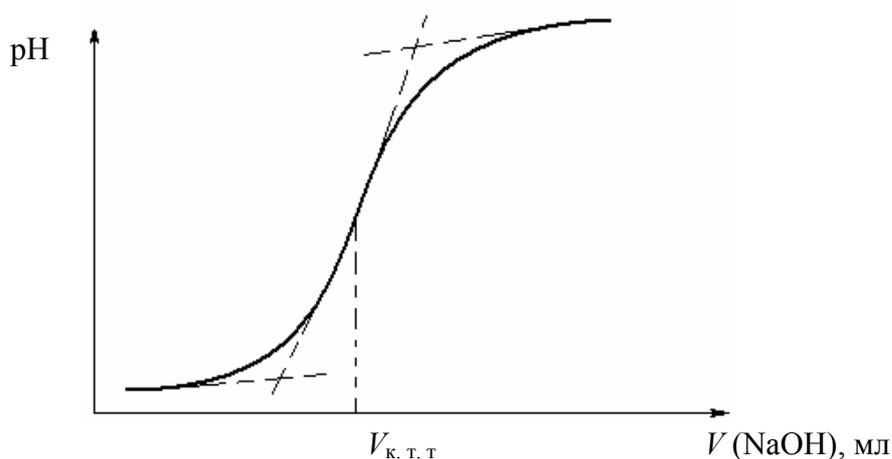


Рис. 2.4. Общий вид кривой титрования соляной кислоты раствором гидроксида натрия

Потенциометрическое титрование используют также для определения содержания многоосновных кислот или смеси кислот в растворе. От того, сколько скачков может наблюдаться на кривой титрования, зависит методика анализа и расчет результатов.

В частности, при титровании фосфорной кислоты на кривой титрования (рис. 2.5) будет два скачка, которые соответствуют титрованию фосфорной кислоты по первой и второй ступеням:

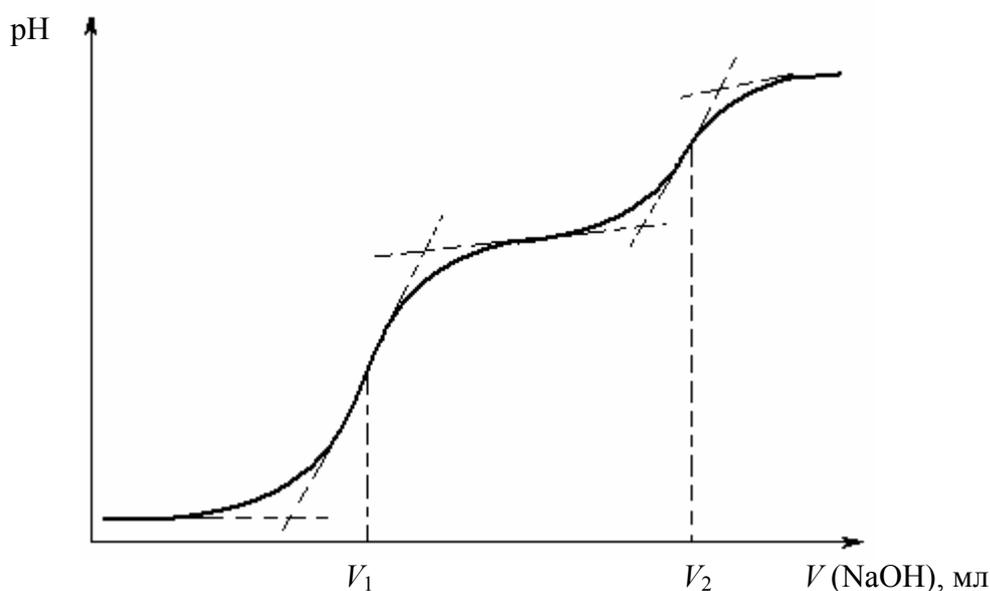
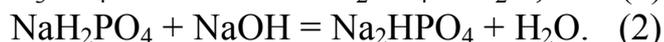


Рис. 2.5. Общий вид кривой потенциометрического титрования фосфорной кислоты раствором гидроксида натрия

Для полного завершения реакции (1) необходимый объем щелочи составит  $V_1$ . Для протекания двух реакций (1) и (2) следует прибавить объем щелочи  $V_2$ .

*Реактивы:* 0,1000 М стандартный раствор гидроксида натрия или калия (NaOH или KOH).

*Посуда и оборудование:* бюретка; стакан для титрования; электронный pH-метр любой марки; индикаторный электрод – стеклянный; электрод сравнения – хлоридсеребряный; магнитная мешалка.

### **Выполнение работы**

По указанию преподавателя в лабораторной работе для анализа может быть предложен раствор соляной или фосфорной кислоты. Порядок выполнения всех операций будет аналогичным для любой из кислот.

### 1. Подготовка электродов к работе.

Необходимо промыть электроды, как описано на с. 15.

### 2. Подготовка бюретки к титрованию.

Для подготовки бюретки ее промывают водой, а затем ополаскивают 0,1000 М раствором NaOH (точную концентрацию следует уточнить у преподавателя или лаборантов!). Далее бюретку заполняют указанным раствором NaOH, удаляют воздух из нижнего капилляра, уровень жидкости выставляют на нулевое деление.

### 3. Проведение потенциометрического титрования.

Получают анализируемый раствор соляной или фосфорной кислоты в стакан вместимостью 150 мл, в него помещают стержень магнитной мешалки и электроды. При необходимости в стакан для измерения доливают дистиллированную воду, чтобы электроды оказались погруженными в раствор на 1–2 см. Избегать добавления большого избытка воды!

Включают магнитную мешалку, затем электронный рН-метр и выбирают режим измерения «рН».

Проводят титрование, добавляя щелочь из бюретки порциями по 0,2–0,5 мл и фиксируя показания рН-метра после добавления каждой порции титранта.

Полученные экспериментальные данные записывают в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Данные для построения интегральной кривой титрования

$V(\text{NaOH}), \text{мл}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,2	1,4	и т. д.
рН								

По полученным экспериментальным данным строят кривую титрования в координатах рН –  $V(\text{NaOH})$ , мл. По данной кривой определяют объем титранта, необходимый для достижения конечной точки титрования ( $V_{\text{к.т.т}}$ ).

Далее рассчитывают массу определяемой кислоты ( $m_{\text{к-ты}}$ , мг) в выданной для анализа пробе.

Вначале из закона эквивалентности находят количество эквивалентов определяемой кислоты  $n\left(\frac{1}{z} \text{к-ты}\right)$ :

$$n\left(\frac{1}{z} \text{к-ты}\right) = n(\text{NaOH}) = C(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{к.т.т}}, \quad (2.6)$$

где  $C(\text{NaOH})$  – концентрация стандартного раствора щелочи (моль/л).

Затем рассчитывают массу определяемой кислоты ( $m_{\text{к-ты}}$ , мг):

$$m_{\text{к-ты}} = n\left(\frac{1}{z}\text{к-ты}\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}\text{к-ты}\right), \quad (2.7)$$

где  $M\left(\frac{1}{z}\text{к-ты}\right)$  – молярная масса эквивалента кислоты (г/моль экв).

*Дополнительные задания* (выполняются по указанию преподавателя).

Для определения объема щелочи в конечной точке титрования ( $V_{\text{к. т. т}}$ ) можно дополнительно построить дифференциальную кривую титрования.

Для этого таблицу с экспериментальными данными дополняют расчетными величинами:  $\Delta\text{pH}$ ,  $\Delta V$  и отношением  $\Delta\text{pH} / \Delta V$  (табл. 2.3)

Таблица 2.3

**Данные для построения дифференциальной кривой титрования**

$V(\text{NaOH})$ , мл	0,2	0,4	0,6	0,8	1,2	1,4	и т. д.
pH							
$\Delta\text{pH}$							
$\Delta V$							
$\Delta\text{pH} / \Delta V$							

По полученным данным строят дифференциальную кривую титрования в координатах  $(\Delta\text{pH} / \Delta V) - V$ . По положению максимума на графической зависимости (рис. 2.3) определяют объем щелочи в конечной точке титрования ( $V_{\text{к. т. т}}$ ).

#### Вопросы для защиты работы № 4

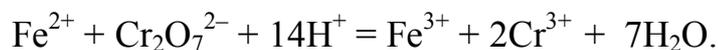
1. Почему для кислотно-основного титрования можно использовать стеклянный электрод в качестве индикаторного и хлоридсеребряный в качестве электрода сравнения?
2. Как устроен стеклянный электрод?
3. На чем основано определение pH с помощью стеклянного электрода?
4. Какие вещества можно определять с помощью кислотно-основного титрования?
5. Запишите уравнение Нернста для стеклянного электрода в кислой и щелочной среде.
6. Как находят объем титранта в конечной точке титрования?

**Лабораторная работа № 5**  
**Окислительно-восстановительное потенциометрическое**  
**титрование. Определение железа (II)**

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

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

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



Она протекает в присутствии серной кислоты при обычной температуре. В этих условиях двухвалентное железо окисляется до трехвалентного, а дихромат-ион превращается в ион хрома (III).

Потенциал платинового электрода зависит от соотношения концентраций окисленной и восстановленной формы вещества. До точки эквивалентности в растворе присутствует окислительно-восстановительная пара  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$ . В точке эквивалентности вся соль железа (II) прореагировала, поэтому после точки эквивалентности потенциал раствора будет определяться окислительно-восстановительной парой  $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ . На кривой титрования наблюдается резкий скачок, по которому находят объем титранта в конечной точке титрования, рассчитывают концентрацию и массу железа (III).

*Реактивы:* стандартный раствор дихромата калия ( $K_2Cr_2O_7$ ) 0,0500 моль экв/л; 2 н. раствор серной кислоты.

*Посуда и оборудование:* бюретка; мерная колба (100,0 мл); мерная пипетка (10,0 мл); стакан для титрования; цифровой иономер любой марки; индикаторный электрод – платиновый; электрод сравнения – хлоридсеребряный; магнитная мешалка.

***Выполнение работы***

***1. Подготовка бюретки к титрованию.***

Бюретку промывают дистиллированной водой, а затем ополаскивают 0,0500 моль экв/л раствором  $K_2Cr_2O_7$  (точную концентрацию

следует уточнить у преподавателя или лаборантов). Далее бюретку заполняют раствором  $K_2Cr_2O_7$ , удаляют воздух из нижнего капилляра, уровень жидкости выставляют на нулевое деление.

*2. Проведение потенциометрического титрования.*

В мерную колбу (100,0 мл) получают анализируемый раствор соли железа (II). Добавляют в нее 20 мл 2н.  $H_2SO_4$  и разбавляют раствор до метки дистиллированной водой.

В стакан для титрования отбирают аликвоту приготовленного раствора соли железа (II) (10,0 мл). Затем в него помещают стержень магнитной мешалки и электроды.

При необходимости в стакан для измерения доливают дистиллированную воду, чтобы электроды оказались погруженными в раствор. Избегайте добавления большого избытка воды!

Включают магнитную мешалку и иономер в режиме измерения потенциала. Проводят титрование, добавляя дихромат калия из бюретки порциями по 0,2–0,5 мл и фиксируя показания прибора ( $E$ , мВ) после добавления каждой порции титранта. Полученные экспериментальные данные записывают в табл. 2.4.

Таблица 2.4

**Данные для построения интегральной кривой титрования**

$V(K_2Cr_2O_7)$ , мл	0	0,3	0,6	0,8	1,2	1,4	и т. д.
$E$ , мВ							

По полученным данным строят кривую титрования в координатах  $E$ , мВ, –  $V(K_2Cr_2O_7)$ , мл. По построенной кривой определяют объем титранта, необходимый для достижения конечной точки титрования ( $V_{к.т.т}$ ). Используя полученное значение, находят массу железа  $m(Fe^{2+})$ , г, в выданной для анализа пробе следующим образом.

Вначале из закона эквивалентов (2.8) определяют концентрацию

соли железа  $C\left(\frac{1}{1}Fe^{2+}\right)$ :

$$C\left(\frac{1}{1}Fe^{2+}\right) \cdot V_{алик} = C\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) \cdot V_{к.т.т}, \quad (2.8)$$

где  $V_{алик}$  – отобранный объем аликвоты соли железа (II), мл;

$C\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)$  – концентрация титранта, моль экв/л.

Далее по формуле (2.9) рассчитывают массу железа:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = C\left(\frac{1}{1}\text{Fe}^{2+}\right) \cdot M\left(\frac{1}{1}\text{Fe}^{2+}\right) \cdot V_{\text{мерн. колбы}} \quad (2.9)$$

где  $M\left(\frac{1}{1}\text{Fe}^{2+}\right)$  – молярная масса эквивалента железа (II), г/моль;

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

### Вопросы для защиты работы № 5

1. Обоснуйте выбор системы электродов для окислительно-восстановительного титрования.
2. К какому типу электродов относится платиновый электрод? Запишите уравнение Нернста для платинового электрода работы № 5 до точки эквивалентности и после точки эквивалентности.
3. Какие вещества можно определять с помощью окислительно-восстановительного титрования?

### Лабораторная работа № 6

#### Осадительное потенциометрическое титрование.

#### Определение галогенид-ионов

*Цель работы:* определить массу галогенид-ионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), используя метод потенциометрического титрования.

*Сущность работы.* Определение хлорид-, бромид- и иодид-ионов в растворе основано на их титровании нитратом серебра  $\text{AgNO}_3$ . В качестве индикаторного используется серебряный электрод, в качестве электрода сравнения – хлоридсеребряный, заполненный раствором сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . В данном случае нельзя заполнять хлоридсеребряный электрод раствором хлорида калия, так как это мешает точному определению галогенид-ионов.

При добавлении титранта происходит осаждение труднорастворимых галогенидов серебра:



Потенциал индикаторного серебряного электрода связан с концентрацией ионов серебра в растворе. До точки эквивалентности ио-

нов  $\text{Ag}^+$  в растворе практически нет, так как они связываются в мало-растворимые соли галогенидов. После того, как реакция осаждения полностью завершится, концентрация ионов серебра в растворе начнет резко возрастать за счет добавления избыточных порций титранта. При этом резко изменяется потенциал серебряного электрода, что соответствует скачку на кривой титрования. Для нахождения объема титранта в конечной точке титрования и расчета массы галогенид-иона в растворе используют построение кривой титрования.

*Реактивы:* 0,0100 М раствор  $\text{AgNO}_3$ ; насыщенный раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; 2-пропанол.

*Посуда и оборудование:* бюретка; пипетка; стакан для титрования вместимостью 50 мл; емкость для отходов серебра; иономер; индикаторный электрод – серебряный; электрод сравнения – хлоридсеребряный (внутри заливают 1 М раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ); магнитная мешалка.

### **Выполнение работы**

1. *Подготовка электродов к работе.*

Серебряный электрод готовят к работе, как описано на с. 15.

2. *Подготовка бюретки к титрованию.*

Бюретку промывают водой, а затем ополаскивают 0,0100 М раствором  $\text{AgNO}_3$  (точную концентрацию следует уточнить у преподавателя или лаборантов). Далее ее заполняют раствором нитрата серебра, удаляют воздух из нижнего капилляра, уровень жидкости выставляют на нулевое деление.

3. *Проведение потенциометрического титрования.*

Получают анализируемый раствор в стакан для титрования. К пробе добавляют мерным цилиндром 25 мл дистиллированной воды, погружают электроды.

Включают иономер в режиме измерения потенциала и магнитную мешалку. Далее титруют стандартным раствором  $\text{AgNO}_3$ , добавляя титрант порциями по 0,2–0,5 мл. После добавления каждой порции нитрата серебра фиксируют величину потенциала ( $E$ , мВ).

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

Полученные данные записывают в табл. 2.5.

Таблица 2.5

**Данные для построения интегральной кривой титрования**

$V(\text{AgNO}_3)$ , мл	0	0,3	0,6	0,8	1,2	1,4	и т. д.
$E$ , мВ							

По полученным данным строят интегральную кривую титрования в координатах  $E$ , мВ, –  $V(\text{AgNO}_3)$ , мл. По ней определяют объем титранта, который необходим для достижения конечной точки титрования ( $V_{\text{к. т. т}}$ ). Используя полученное значение, рассчитывают массу определяемого галогенид-иона  $m(\text{Hal}^-)$ , мг, в выданной для анализа пробе следующим образом:

$$m(\text{Hal}^-) = C(\text{AgNO}_3) \cdot V_{\text{к. т. т}} \cdot M(\text{Hal}^-), \quad (2.10)$$

где  $m(\text{Hal}^-)$  – масса иодид-, бромид- или хлорид-иона, мг;  $C(\text{AgNO}_3)$  – концентрация титранта, моль экв/л;  $M(\text{Hal}^-)$  – молярная масса галогенид-иона, г/моль.

*Дополнительные задания* (по указанию преподавателя).

Используя данную методику, можно провести раздельное определение хлорид- и иодид-ионов при совместном присутствии. Это связано с тем, что растворимость  $\text{AgI}$  и  $\text{AgCl}$  существенно различается ( $\text{ПР}_{\text{AgI}} < \text{ПР}_{\text{AgCl}}$ ). Поэтому при титровании смеси ионов реакции осаждения иодида и хлорида серебра будут протекать последовательно. Как следствие, на кривой титрования будет два скачка и по объему титранта в каждой из точек эквивалентности можно определить содержание иодида и хлорида.

Повысить точность определения можно, проводя титрование в водно-спиртовом растворе (осадительное титрование в неводных средах). В данном случае растворимость галогенидов серебра по сравнению с растворимостью в воде уменьшится, а значит, скачок на кривой титрования возрастет.

Для анализа смеси  $\text{I}^-$  и  $\text{Cl}^-$  к анализируемому раствору добавляют 25 мл 2-пропанола. Далее выполняют титрование, как описано выше.

Чтобы определить объем нитрата серебра в конечной точке титрования ( $V_{\text{к. т. т}}$ ), можно также построить дифференциальную кривую. Для этого таблицу с экспериментальными данными дополняют расчетными величинами:  $\Delta E$ ,  $\Delta V$  и отношением  $\Delta E / \Delta V$  (табл. 2.6).

Таблица 2.6

**Данные для построения дифференциальной кривой титрования**

$V(\text{AgNO}_3)$ , мл	0	0,3	0,6	0,8	1,2	1,4	и т. д.
$E$ , мВ							
$\Delta E$							
$\Delta V$							
$\Delta E / \Delta V$							

По полученным данным строят дифференциальную кривую титрования в координатах  $\Delta E / \Delta V - V$ . По максимуму на графической зависимости (рис. 2.3) определяют объем щелочи в конечной точке титрования ( $V_{к.т.т}$ ).

### **Вопросы для защиты работы № 6**

1. Какие электроды можно использовать в качестве индикаторных для осадительного титрования?
2. Обоснуйте выбор системы электродов для осадительного титрования галогенид-ионов в лабораторной работе № 6.
3. К какому типу электродов относится серебряный электрод? Запишите уравнение Нернста для серебряного электрода.

### **Вопросы для защиты темы «Потенциометрический метод анализа»**

1. Сущность потенциометрического метода анализа. Разность потенциалов как аналитический сигнал. Уравнение Нернста.
2. Классификация электродов в потенциометрии.
3. Ионоселективные электроды (ИСЭ): строение и классификация. Природа возникновения мембранного потенциала.
4. Основные характеристики ИСЭ: интервал выполнения электродной функции (Нернстовская область), нижний предел определения, крутизна (наклон) электродной функции, коэффициент селективности, время отклика.
5. Потенциал ИСЭ в присутствии мешающих ионов. Уравнение Никольского.
6. Стекланный и нитрат-селективный электроды. Строение и применение в анализе.
7. Сущность метода прямой потенциометрии. Возможности метода, используемые электроды.
8. Потенциометрическое титрование. Сущность и аналитические возможности метода. Выбор системы электродов для потенциометрического титрования .
9. Способы определения объема титранта в конечной точке титрования (обработка интегральной кривой титрования, построение дифференциальной кривой титрования и др.).

# ГЛАВА 3 ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

## Раздел 3 МОЛЕКУЛЯРНАЯ АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ И ФОТОКОЛОРИМЕТРИЯ)

В основе абсорбционной спектроскопии лежит явление поглощения света атомами или молекулами. Количественной мерой способности поглощать свет служит оптическая плотность ( $A$ ), величина которой является аналитическим сигналом в данном методе (3.1):

$$A = \lg \frac{I_0}{I}, \quad (3.1)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего света;  $I$  – интенсивность света, прошедшего через раствор.

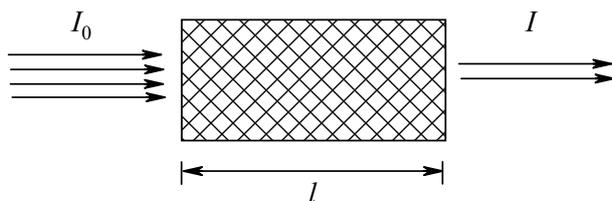


Рис. 3.1. Схема прохождения светового потока через слой раствора

Если свет поглощают молекулы вещества, то метод называется молекулярной абсорбционной спектроскопией. Количественное определение анализируемых веществ в молекулярной спектроскопии проводится с использованием основного закона светопоглощения.

Если на слой раствора толщиной  $l$  падает световой поток с интенсивностью  $I_0$  и в результате поглощения света веществом интенсивность прошедшего светового потока  $I$  уменьшается (рис. 3.1), то по закону Бугера – Ламберта – Бера (3.2)

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C, \quad (3.2)$$

где  $A$  – оптическая плотность (или светопоглощение);  $\varepsilon$  – молярный коэффициент светопоглощения;  $C$  – молярная концентрация вещества в растворе.

Если в растворе находится смесь светопоглощающих веществ, то соблюдается закон аддитивности светопоглощения – оптическая

плотность смеси веществ ( $A_{\text{смеси}}$ ) равна сумме оптических плотностей компонентов ( $A_i$ ):

$$A_{\text{смеси}} = \sum A_i. \quad (3.3)$$

Молекулы веществ способны поглощать свет различных спектральных областей: ультрафиолетовой (УФ, 200–400 нм), видимой (400–800 нм) и инфракрасной (ИК, 800–50 000 нм). В зависимости от области оптического диапазона, способа измерения и монохроматичности используемого света различают следующие методы молекулярного абсорбционного анализа:

1. Фотометрические – основаны на поглощении света веществом в УФ- и видимой областях. Включают в себя три метода:

– визуальная колориметрия (основана на сравнении окраски анализируемых и стандартных растворов визуальным способом);

– фотоколориметрия (основана на измерении интенсивности света, прошедшего через окрашенный раствор, фотоэлектрическим способом с помощью специальных приборов);

– спектрофотометрия (основана на измерении интенсивности строго монохроматического света, прошедшего через раствор, фотоэлектрическим способом).

2. ИК-спектроскопия – основана на поглощении света веществом в ИК-области.

Для целей отраслевого анализа наибольший интерес представляют фотометрические методы анализа, особенно в видимой области спектрального диапазона. Визуальный способ фиксирования интенсивности окраски раствора в настоящее время практически полностью вытеснен фотоэлектрическим. Однако простота визуального способа позволяет выполнять экспресс-анализ, а также проводить определения в полевых условиях.

В видимой области спектра свет поглощают только окрашенные растворы. Если анализируемое вещество не имеет интенсивной окраски, его предварительно переводят в окрашенное соединение – проводят *фотометрическую реакцию*.

Для количественного фотометрического анализа используются прямые и косвенные приемы установления концентрации. В прямой фотометрии применяют методы градуировочного графика, стандартов и добавок.

Данные приемы определения неизвестной концентрации могут быть использованы при линейной зависимости аналитического сигнала от концентрации вещества в растворе (рис. 3.2).

Косвенный метод называют фотометрическим титрованием. При этом измеряют величину оптической плотности раствора, которая меняется в ходе титрования.

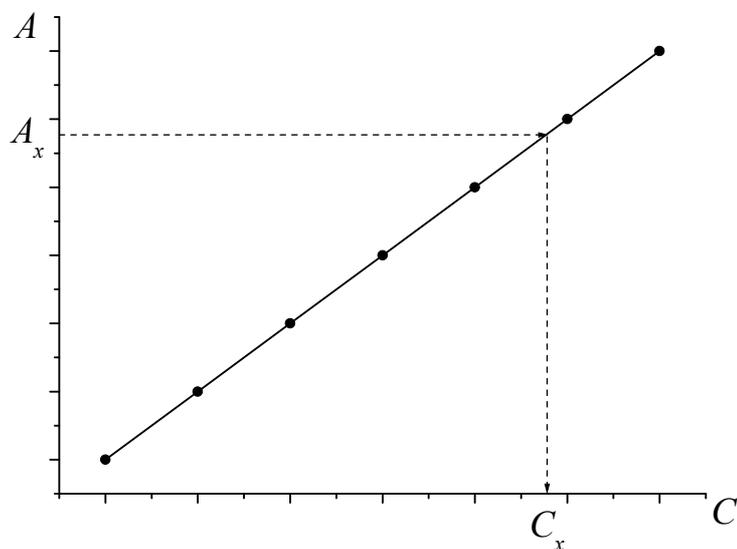


Рис. 3.2. Пример градуировочного графика в фотометрии

Поскольку в спектрофотометрии применяется свет высокой степени монохроматичности, то для количественного анализа можно использовать расчетный метод, выразив концентрацию из закона Бугера – Ламберта – Бера:

$$C = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} . \quad (3.4)$$

При этом необходимо знать величину молярного коэффициента поглощения ( $\varepsilon$ ).

### **Применение фотометрических методов в отраслевом анализе**

Фотометрический анализ находит широкое применение при установлении содержания макро- и микроэлементов в почве. Среди возможных разновидностей фотометрического анализа наибольшее использование в почвоведении находит фотоколориметрия. Этим методом определяют содержание азота, фосфора, железа, меди, марганца, цинка, алюминия, серы и других элементов.

В большинстве используемых методик определение этих элементов проводят после фотометрических реакций, в результате которых анализируемые вещества переводят в интенсивно окрашенные соединения.



Соединения Fe (III) такого комплекса не образуют и поэтому не мешают определению Fe (II). Сульфосалициловая кислота, наоборот, в кислой среде образует окрашенный комплекс только с соединениями Fe (III).

Метод ИК-спектроскопии используют для идентификации органических гуминовых и фульвокислот, выделяемых из почв различных типов.

Большое число определяемых макро- и микроэлементов делает фотометрический метод анализа незаменимым при физиолого-биохимических исследованиях, особенно для определения в растительных тканях различных химических элементов – калия, фосфора, кальция, серы, цинка, меди, железа, молибдена, бора и марганца.

## **Техника экспериментальных работ и выбор оптимальных условий фотометрических измерений**

### *Правила работы с кюветами*

При выполнении лабораторных работ по фотоколориметрии и спектрофотометрии используют специальные пластмассовые или стеклянные кюветы. Работая с ними, необходимо выполнять следующие правила.

1. Грани кювет, через которые будет проходить световой поток, называют рабочими гранями. На них указана длина кюветы (мм) и нанесена отметка уровня жидкости.

2. Кюветы следует держать за боковые грани, через которые не будет проходить световой поток.

3. Перед работой кюветы необходимо тщательно вымыть и обязательно несколько раз ополоснуть дистиллированной водой.

4. Перед наполнением кювет их следует изнутри ополоснуть заливаемыми растворами. При этом удаляются остатки воды.

5. Растворы в кюветы нужно наливать до специальной горизонтальной отметки на грани кюветы. Нельзя наливать растворы выше этого уровня, так как раствор может пролиться в кюветном отсеке.

6. Перед помещением кювет в кюветодержатель рабочие грани следует протереть фильтровальной бумагой. На них не должно остаться капелек раствора, ворсинок, отпечатков пальцев.

7. Для предотвращения проливания растворов, находящихся в кюветах, перемещение каретки фотоколориметра или спектрофотометра надо осуществлять медленно и плавно.

### Выбор оптимальной длины волны света $\lambda$

Оптимальной длиной волны света является та длина  $\lambda_{\max}$ , при которой наблюдается максимальное светопоглощение  $A_{\max}$ . При этом величина коэффициента поглощения будет наибольшей, поэтому возможны определения при низких концентрациях. Это, в свою очередь, важно для соблюдения закона Бугера – Ламберта – Бера.

Для выбора длины волны или светофильтра следует использовать самый концентрированный из градуировочных растворов и раствор сравнения, который содержит все компоненты пробы, кроме определяемого. Если длина кюветы не указана в описании лабораторной работы, то из набора кювет выбирают две одинаковые: длиной 0,5 или 1,0 см. Одну кювету заполняют раствором сравнения, а другую – раствором определяемого компонента.

С помощью спектрофотометра или фотоколориметра измеряют оптическую плотность раствора при различных длинах волн, начиная с 350 нм и заканчивая 700 нм.

Если в фотоколориметре используются светофильтры, то необходимо последовательно измерить оптическую плотность раствора со всеми светофильтрами. Результаты записывают в табл. 3.1.

Таблица 3.1

**Данные для выбора длины волны**

Длина волны $\lambda$ , нм						
Оптическая плотность $A$						

По полученным данным строят график зависимости оптической плотности от длины волны – спектр поглощения или кривая поглощения. Для дальнейших измерений выбирают ту длину волны (светофильтр), при которой оптическая плотность максимальна.

### Спектрофотометрия

Спектрофотометрия основана на измерении интенсивности строго монохроматического света, прошедшего через раствор. В качестве монохроматоров в спектрофотометрах используют призмы и дифракционные решетки, которые позволяют проводить измерения со светом высокой степени монохроматичности. Спектрофотометрические измерения проводят в видимой и УФ-областях спектрального диапазона. Для работы в УФ-области используют кварцевые кюветы, а для работы в видимой области – кюветы из пластмассы или стекла.

## **Лабораторная работа № 7**

### **Спектрофотометрическое определение перманганат-иона**

*Цель работы:* определить концентрацию  $\text{MnO}_4^-$  в анализируемом растворе спектрофотометрическим методом по величине коэффициента молярного поглощения.

*Сущность работы.* Количественный анализ содержания перманганат-иона является ключевым этапом определения ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в растительных тканях или в почве. Для этого водную вытяжку из анализируемого объекта, содержащего  $\text{Mn}^{2+}$ , подвергают окислению персульфатом аммония. В результате получается водный раствор перманганат-иона. Так как максимум поглощения этого раствора находится в видимой области спектрального диапазона, то можно проводить определение любым фотометрическим методом анализа.

В лабораторной работе содержание перманганат-иона определяют спектрофотометрически.

Так как для спектрофотометрических измерений используется свет высокой степени монохроматичности, то определение концентрации вещества можно выполнить по закону Бугера – Ламберта – Бера. При этом необходимо знать величину коэффициента молярного поглощения  $\epsilon$  при длине волны максимального поглощения. Для расчета коэффициента молярного поглощения в лабораторной работе измеряют оптическую плотность стандартного раствора  $\text{KMnO}_4$ .

*Реактивы:* стандартный 0,0100 М раствор  $\text{KMnO}_4$ ; 2 н. раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

*Посуда и оборудование:* мерные колбы вместимостью 100,0 мл; пипетки градуированные вместимостью 5,0 мл; мерный цилиндр вместимостью 5 мл; спектрофотометр; кюветы длиной 1,0 см.

#### ***Выполнение работы***

1. *Подготовка спектрофотометра к работе.*

Спектрофотометр включают в сеть и прогревают 30 мин.

2. *Приготовление разбавленного стандартного раствора  $\text{KMnO}_4$ .*

В мерную колбу вместимостью 100,0 мл пипеткой вносят 5,0 мл исходного 0,0100 М раствора перманганата калия и с помощью мерного цилиндра добавляют 5 мл раствора серной кислоты. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Рассчитывают молярную концентрацию приготовленного раствора перманганата калия  $C(\text{MnO}_4^-)$ , моль/л, по формуле (3.5):

(3.5)

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

где  $C_{\text{ст. р-ра}}$  – концентрация стандартного раствора  $\text{KMnO}_4$  (моль/л);  $V_{\text{ст. р-ра}}$  – объем стандартного раствора  $\text{KMnO}_4$  (мл);  $V_{\text{мерн. колбы}}$  – объем мерной колбы (мл).

### 3. Приготовление раствора сравнения.

Для приготовления раствора сравнения в мерную колбу вместимостью 100,0 мл добавляют 5 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

### 4. Получение спектров поглощения.

Готовят кюветы к работе, как описано на с. 37. Далее заполняют одну кювету раствором сравнения, вторую – приготовленным стандартным раствором  $\text{KMnO}_4$ .

Кюветы помещают в кюветное отделение спектрофотометра, крышку плотно закрывают.

Рукояткой выбора длин волн устанавливают длину волны 400 нм. Вращать рукоятку следует в сторону увеличения длин волн. Если при этом шкала повернется на большую величину, то следует вернуть ее назад на 3–5 нм и снова подвести к требуемому делению.

Пользуясь инструкцией к прибору или указаниями преподавателя, измеряют величину оптической плотности. Результат измерения записывают в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Данные для построения спектра поглощения  $\text{KMnO}_4$ 

$\lambda$ , нм	400	410	420	430	и т. д.
A					

Рукояткой выбора длин волн устанавливают длину волны 410 нм и снова определяют величину оптической плотности.

Аналогичным образом проводят измерения оптической плотности в диапазоне длин волн 400–600 нм, изменяя длину волны каждый раз на 10 нм. Вблизи 550 нм измерения оптической плотности следует проводить, изменяя длину волны на 5 нм. Все данные заносят в табл. 3.2.

### 5. Расчет коэффициента молярного поглощения при $\lambda_{\text{max}}$ .

По полученным данным строят график в координатах  $A - \lambda$ , нм. По графику выбирают длину волны, соответствующую максимальному поглощению  $\lambda_{\text{max}}$  и рассчитывают значение коэффициента поглощения  $\epsilon$  по формуле (3.6):

$$\varepsilon = \frac{A}{C(\text{MnO}_4^-) \cdot l}, \quad (3.6)$$

где  $A$  – оптическая плотность при выбранной длине волны  $\lambda_{\text{max}}$ ;  $C(\text{MnO}_4^-)$  – концентрация стандартного раствора  $\text{KMnO}_4$  (моль/л);  $l$  – длина кюветы (см).

#### 6. Проведение анализа.

Получают анализируемый раствор  $\text{KMnO}_4$  в мерную колбу (100,0 мл). К полученному раствору добавляют 5 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и доводят до метки дистиллированной водой.

Заполняют кювету анализируемым раствором и измеряют его оптическую плотность  $A_x$  при выбранной длине волны  $\lambda_{\text{max}}$  относительно раствора сравнения.

Используя измеренную величину оптической плотности и рассчитанное значение коэффициента поглощения, находят концентрацию перманганат-иона в анализируемом растворе  $C_x(\text{MnO}_4^-)$ , моль/л:

$$C_x(\text{MnO}_4^-) = \frac{A_x}{\varepsilon \cdot l}, \quad (3.7)$$

где  $A_x$  – оптическая плотность анализируемого раствора при длине волны  $\lambda_{\text{max}}$ ;  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения  $\text{KMnO}_4$  при длине волны  $\lambda_{\text{max}}$ ;  $l$  – длина кюветы (см).

### Вопросы для защиты работы № 7

1. Назовите основные узлы спектрофотометра. Какие монохроматоры используют в спектрофотометрах?
2. Аналитические возможности метода спектрофотометрии.
3. Какие приемы определения неизвестной концентрации можно использовать в спектрофотометрии?

### Фотоколориметрия

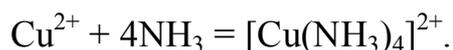
Фотоколориметрическое определение оптической плотности проводят с использованием специальных приборов – фотоколориметров. Монохроматорами в этих приборах чаще всего служат стеклянные светофильтры, которые позволяют выделять световой поток меньшей степени монохроматичности, чем при спектрофотометрических измерениях.

Фотоколориметрическому анализу можно подвергать только окрашенные растворы. При выполнении данного анализа используют стеклянные кюветы.

### **Лабораторная работа № 8** **Определение меди (II) в виде аммиачного комплекса**

*Цель работы:* определить концентрацию и массу меди в анализируемом растворе, используя метод фотоколориметрии.

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



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

*Реактивы:* стандартный раствор  $\text{CuSO}_4$ , содержащий 1 мг/мл меди (II); 5%-ный водный раствор аммиака.

*Посуда и оборудование:* мерные колбы вместимостью 100,0 мл; градуированные пипетки вместимостью 10,00 мл; мерный цилиндр 25 мл; фотоколориметр, стеклянные кюветы длиной 30,0 – 50,0 мм.

#### ***Выполнение работы***

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

##### ***1. Приготовление градуировочных растворов.***

В мерную колбу (100,0 мл) отбирают мерной пипеткой 3,00 мл стандартного раствора  $\text{CuSO}_4$  ( $T(\text{Cu}^{2+}) = 1$  мг/мл). В эту же колбу добавляют 20 мл 5%-ного водного раствора аммиака, который отмеряют мерным цилиндром. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Аналогичным образом готовят еще четыре градуировочных раствора. Для их приготовления надо отбирать в мерные колбы объемом 100,0 мл соответственно 5,00; 7,00; 10,00 и 15,00 мл стандартного рас-

творы  $\text{CuSO}_4$ . В каждую колбу добавляют 20 мл раствора аммиака и затем разбавляют водой до метки.

Далее необходимо рассчитать концентрацию каждого из полученных градуировочных растворов  $T(\text{Cu}^{2+})$ , мг/мл, по формуле (3.8):

$$T(\text{Cu}^{2+}) = \frac{T_{\text{ст. р-ра}} \cdot V_{\text{ст. р-ра}}}{V_{\text{мерн. колбы}}}, \quad (3.8)$$

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

### 2. Приготовление раствора сравнения.

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

### 3. Выбор условий проведения анализа.

Кюветы с самым концентрированным градуировочным раствором и раствором сравнения помещают в кюветный отсек прибора.

В соответствии с указаниями, приведенными на с. 38, проводят выбор длины волны или подбирают светофильтр, который используют для анализа. Выбранную длину волны (или светофильтр) записывают в лабораторный журнал. Все дальнейшие измерения проводят, не меняя светофильтр.

### 4. Измерение оптических плотностей приготовленных градуировочных растворов.

Пользуясь инструкцией к прибору или указаниями преподавателя, последовательно определяют величину оптической плотности ( $A$ ) для каждого градуировочного раствора относительно раствора сравнения.

При этом раствор сравнения из кюветы выливать не следует. Один и тот же раствор используется при всех измерениях.

Результаты измерений записывают в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Данные для построения градуировочного графика

№ р-ра	1	2	3	4	5
$T(\text{Cu}^{2+})$ , мг/мл					
$A$					

По полученным данным строят градуировочный график в координатах  $A - T(\text{Cu}^{2+})$ , мг/мл.

### 5. Проведение анализа.

Получают анализируемый раствор в мерную колбу (100,0 мл).

В колбу добавляют 20 мл раствора аммиака. Объем раствора доводят до метки колбы дистиллированной водой.

Измеряют оптическую плотность анализируемого раствора  $A_x$ . Далее по градуировочному графику находят титр анализируемого раствора  $T_x(\text{Cu}^{2+})$ , мг/мл, и рассчитывают массу меди в пробе  $m(\text{Cu}^{2+})$ , мг:

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

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

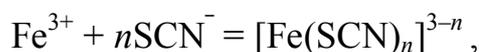
### Лабораторная работа № 9

#### Определение железа (III) в виде тиоцианатного комплекса

*Цель работы:* фотоколориметрическое определение концентрации катиона  $\text{Fe}^{3+}$  и массы железа в исследуемом растворе.

*Сущность работы.* Для фотометрического определения железа (III) используют различные фотометрические реакции. В данной работе анализ основан на получении окрашенного комплекса железа (III) с тиоцианата-ионами, интенсивность окраски которого находится в прямой зависимости от концентрации  $\text{Fe}^{3+}$ . Такая методика анализа используется при определении соединений железа в почве.

В зависимости от концентрации тиоцианат-иона в растворе образуется ряд комплексов красного цвета:



где  $n = 1-6$ .

При выполнении анализа необходимо создавать в растворах избыток  $\text{SCN}^-$  ионов, так как тиоцианатный комплекс железа (III) мало устойчив. Красная окраска раствора также неустойчива. Раствор быстро бледнеет вследствие восстановления  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  тиоцианат-ионами, поэтому необходимо фотометрировать раствор сразу же после приготовления в присутствии азотной кислоты  $\text{HNO}_3$ .

*Реактивы:* стандартный раствор соли  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , содержащий 0,1 мг/мл железа (III); 10%-ный раствор тиоцианата аммония или калия ( $\text{NH}_4\text{SCN}$  или  $\text{KSCN}$ ); разбавленный раствор азотной кислоты 1 : 1.

*Посуда и оборудование:* мерные колбы вместимостью 50,0 мл; пипетки вместимостью 5,00 мл; мерный цилиндр вместимостью 10 мл; фотоколориметр, стеклянные кюветы 2,0 – 5,0 мм.

### **Выполнение работы**

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

#### **1. Приготовление градуировочных растворов.**

Для приготовления градуировочных растворов в мерную колбу (50,0 мл) мерной пипеткой отбирают 1,00 мл стандартного раствора соли железа с  $T(\text{Fe}^{3+}) = 0,1$  мг/мл. В эту же колбу добавляют 1 мл раствора азотной кислоты и 5 мл раствора тиоцианата аммония, которые отмеряют мерным цилиндром.

Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Аналогичным образом готовят остальные градуировочные растворы. Для их приготовления в мерные колбы (50,0 мл) отбирают соответственно 2,00; 3,00; 4,00 и 5,00 мл стандартного раствора соли железа (III). В каждую колбу добавляют 1 мл раствора азотной кислоты и 5 мл раствора тиоцианата.

Далее рассчитывают титр каждого из полученных градуировочных растворов  $T(\text{Fe}^{3+})$ , мг/мл:

$$T(\text{Fe}^{3+}) = \frac{T_{\text{ст. р-ра}} \cdot V_{\text{ст. р-ра}}}{V_{\text{мерн. колбы}}}, \quad (3.10)$$

где  $T_{\text{ст. р-ра}}$  – титр исходного стандартного раствора железа (III), мг/мл;  
 $V_{\text{ст. р-ра}}$  – отобранный объем стандартного раствора железа (III), мл;  
 $V_{\text{мерн. колбы}}$  – объем мерной колбы, мл.

#### **2. Приготовление раствора сравнения.**

В качестве раствора сравнения используют раствор, содержащий все компоненты, кроме соли железа (III).

Для его приготовления в мерную колбу (50,0 мл) мерным цилиндром отбирают 1 мл азотной кислоты и 5 мл тиоцианата. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

#### **3. Выбор условий проведения анализа.**

Кюветы с самым концентрированным градуировочным раствором и раствором сравнения помещают в кюветный отсек прибора.

В соответствии с указаниями, приведенными на с. 38, проводят выбор длины волны или подбирают светофильтр, который используют для анализа. Выбранную длину волны (или светофильтр) записывают в лабораторный журнал. Все дальнейшие измерения проводят, не меняя светофильтр.

4. Измерение оптических плотностей приготовленных градуировочных растворов.

Пользуясь инструкцией к прибору или указаниями преподавателя, последовательно определяют величину оптической плотности ( $A$ ) для каждого градуировочного раствора относительно раствора сравнения.

При этом раствор сравнения из кюветы выливать не следует. Один и тот же раствор используется при всех измерениях.

Результаты измерений записывают в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Данные для построения градуировочного графика

№ р-ра	1	2	3	4	5
$T(\text{Fe}^{3+})$ , мг/мл					
$A$					

По полученным данным строят градуировочный график в координатах  $A - T(\text{Fe}^{3+})$ , мг/мл.

5. Проведение анализа.

Получают анализируемый раствор в мерную колбу (50,0 мл). В эту же колбу добавляют 1 мл раствора азотной кислоты и 5 мл раствора тиоционата аммония. Далее до метки колбы добавляют дистиллированную воду.

Используя фотоколориметр, измеряют оптическую плотность анализируемого раствора  $A_x$ . Далее по градуировочному графику находят титр  $T_x(\text{Fe}^{3+})$ , мг/мл, и рассчитывают массу железа в анализируемой пробе  $m(\text{Fe}^{3+})$ , мг:

$$m(\text{Fe}^{3+}) = T_x(\text{Fe}^{3+}) \cdot V_{\text{мерн. колбы}}, \quad (3.11)$$

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

### Лабораторная работа № 10

#### Фотоколориметрический анализ окрашенных веществ по собственному поглощению

*Цель работы:* провести фотоколориметрическое определение концентрации окрашенных анионов – перманганат-иона  $\text{MnO}_4^-$  или дихромат-иона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

*Сущность работы.* Перманганат- и дихромат-ионы обладают собственной окраской. Их растворы интенсивно поглощают свет в видимой области спектра, поэтому для фотомет-

рического определения этих ионов не требуется проведение фотометрических реакций.

В спектре поглощения водного раствора перманганат-иона  $\text{MnO}_4^-$  максимальное поглощение наблюдается при длине волны  $\lambda \sim 550$  нм. Для дихромат-иона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  максимум поглощения соответствует длине волны  $\lambda \sim 430$  нм. Определение неизвестной концентрации проводится методом двух стандартов.

*Реактивы:* стандартный раствор перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ , содержащий 0,1 мг/мл марганца; стандартный раствор дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , содержащий 0,2 мг/мл хрома; разбавленный раствор серной кислоты (1:1).

*Посуда и оборудование:* мерные колбы вместимостью 50,0 мл; пипетки вместимостью 10,00 мл; мерный цилиндр вместимостью 10 мл; фотоколориметр, стеклянные кюветы длиной 5,0 – 10,0 мм.

### ***Выполнение работы***

По указанию преподавателя в работе проводится определение только одного из ионов: иона  $\text{MnO}_4^-$  или иона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Вне зависимости от выбранного иона ход работы и порядок действий будут одинаковыми.

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

#### ***1. Приготовление градуировочных растворов.***

Для выполнения определения нужно приготовить градуировочные растворы. Для этого в мерную колбу объемом 50,0 мл мерной пипеткой отбирают 5,00 мл стандартного раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  или 5,00 мл стандартного раствора дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . В эту же колбу добавляют 5 мл раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1), которую отмеряют мерным цилиндром. Раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Аналогично готовят остальные градуировочные растворы. Для этого следует отбирать в мерные колбы (50,0 мл) соответственно 7,50; 10,00; 12,00 и 15,00 мл стандартного раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  или такие же объемы стандартного раствора дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . В каждую колбу добавляют 5 мл серной кислоты и разбавляют до метки водой.

Далее рассчитывают концентрацию марганца или хрома в каждом из полученных градуировочных растворов  $T(\text{Mn})$  или  $T(\text{Cr})$ , мг/мл по формуле (3.12):

$$T(\text{Me}) = \frac{T_{\text{ст. р-ра}} \cdot V_{\text{ст. р-ра}}}{V_{\text{мерн. колбы}}}, \quad (3.12)$$

где  $T(\text{Me})$  – титр марганца или хрома, мг/мл;  $T_{\text{ст. р-ра}}$  – концентрация стандартного раствора  $\text{KMnO}_4$  или  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , мг/мл;  $V_{\text{ст. р-ра}}$  – отобраный объем стандартного раствора  $\text{KMnO}_4$  или  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , мл;  $V_{\text{мерн. колбы}}$  – объем мерной колбы, мл.

### 2. Приготовление раствора сравнения.

В качестве раствора сравнения используют разбавленную серную кислоту. Для приготовления этого раствора в мерную колбу (50,0 мл) мерным цилиндром отбирают 5 мл раствора серной кислоты (1 : 1). Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

### 3. Выбор условий проведения анализа.

В соответствии с указаниями, приведенными на с. 38, проводят выбор длины волны или подбирают светофильтр, который используют для анализа. Все измерения проводят, не меняя светофильтр.

### 4. Измерение оптических плотностей приготовленных градуировочных растворов.

Определяют величину оптической плотности ( $A$ ) для каждого градуировочного раствора относительно раствора сравнения.

Результаты измерений записывают в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Данные для построения градуировочного графика

№ р-ра	1	2	3	4	5
$T(\text{Me})$ , мг/мл					
$A$					

По полученным данным строят градуировочный график в координатах  $A - T(\text{Me})$ , мг/мл. Если график линейен, то для определения концентрации анализируемого раствора может быть использован метод двух стандартов.

### 5. Проведение анализа.

Получают анализируемый раствор в мерную колбу (50,0 мл). В эту же колбу добавляют 5 мл раствора серной кислоты, объем которой отмеряют мерным цилиндром. Доводят объем раствора до метки колбы дистиллированной водой.

Определяют оптическую плотность анализируемого раствора  $A_x(\text{Me})$ , а затем по расчетной формуле метода двух стандартов находят концентрацию марганца или хрома  $T_x(\text{Me})$ , мг/мл.

Для этого из использованных градуировочных растворов необходимо выбрать два ограничивающих раствора. Это делается по полученным величинам оптических плотностей градуировочных растворов в соответствии с неравенством:

$$A_1 < A_x(\text{Me}) < A_2.$$

Титр металла в растворе  $T_x(\text{Me})$  рассчитывают по формуле (3.13).

$$T_x(\text{Me}) = T_1 + \frac{(T_2 - T_1) \cdot (A_x(\text{Me}) - A_1)}{A_2 - A_1}, \quad (3.13)$$

где  $T_1$  и  $T_2$  – концентрации марганца или хрома в ограничивающих растворах, мг/мл;  $A_1$  и  $A_2$  – измеренные оптические плотности ограничивающих растворов.

Далее находят массу марганца  $m(\text{Mn})$ , мг, или хрома  $m(\text{Cr})$ , мг, в анализируемом растворе:

$$m(\text{Me}) = T_x(\text{Me}) \cdot V_{\text{мерн. колбы}}, \quad (3.14)$$

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

### Вопросы для защиты работ № 8–10

1. Назовите основные узлы фотоэлектроколориметра.
2. Какие вещества можно анализировать методом фотоколориметрии? Что такое фотометрические реакции?

### Вопросы для защиты темы «Молекулярная абсорбционная спектроскопия» (Спектрофотометрия и фотоколориметрия)

1. Спектры поглощения и их происхождение. Особенности молекулярных спектров поглощения.
2. Основные законы светопоглощения: закон Бугера – Ламберта – Бера и закон аддитивности. Условия выполнения закона Бугера – Ламберта – Бера и причины отклонения от него.
3. Классификация методов молекулярной абсорбционной спектроскопии. Спектрофотометрия и фотоколориметрия: особенности и аналитические возможности методов.
4. Спектральные приборы: устройство и принцип работы.
5. Условия и этапы фотометрических измерений.
6. Приемы установления неизвестной концентрации в спектрофотометрии и фотоколориметрии.

## Раздел 4 ТУРБИДИМЕТРИЯ И НЕФЕЛОМЕТРИЯ

В основе нефелометрии и турбидиметрии лежат оптические явления, которые возникают при прохождении светового потока через суспензию. Суспензия (взвесь) образуется при равномерном распределении мельчайших частиц нерастворимых веществ в каком-либо растворителе по всему объему.

В названных методах анализа определяемый компонент сначала переводят в малорастворимое соединение, затем измеряют интенсивность света  $I_p$ , рассеянного суспензией (нефелометрия), или интенсивность света, прошедшего через нее  $I_t$  (турбидиметрия) (рис.4.1).

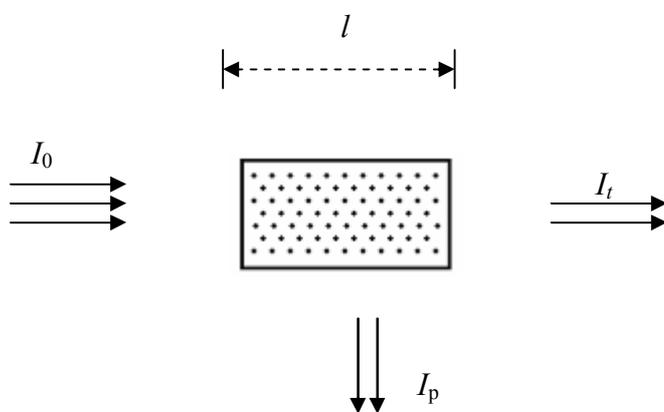


Рис. 4.1. Схема световых потоков при нефелометрических и турбидиметрических измерениях

С помощью методов нефелометрии и турбидиметрии можно определить малые концентрации анионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) и катионов ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и др.), которые образуют белые или бесцветные осадки. Окрашенные нерастворимые вещества не подходят для турбидиметрического и нефелометрического анализа из-за возможного частичного поглощения светового потока.

Явление рассеивания света, на котором основан нефелометрический анализ, подчиняется закону Рэлея.

Для аналитических целей уравнение Рэлея приводят к простой линейной зависимости интенсивности рассеянного света от концентрации:

$$I_p = k \cdot C, \quad (4.1)$$

где  $k$  объединяет все постоянные величины, входящие в закон Рэлея.

В турбидиметрии аналитическим сигналом служит не сама интенсивность прошедшего через суспензию света  $I_t$ , а кажущаяся оптическая плотность  $A_{\text{каж}}$ :

$$A_{\text{каж}} = \lg \frac{I_0}{I_t} . \quad (4.2)$$

При проведении измерений на одном и том же приборе, с одним и тем же светофильтром и при условиях, обеспечивающих одинаковые размеры частиц, зависимость кажущейся оптической плотности от концентрации имеет вид

$$A_{\text{каж}} = k \cdot l \cdot C, \quad (4.3)$$

где  $k$  – молярный коэффициент мутности;  $l$  – толщина поглощающего слоя.

Для определения неизвестной концентрации в турбидиметрии и нефелометрии чаще всего используют метод градуировочного графика (рис. 4.2).

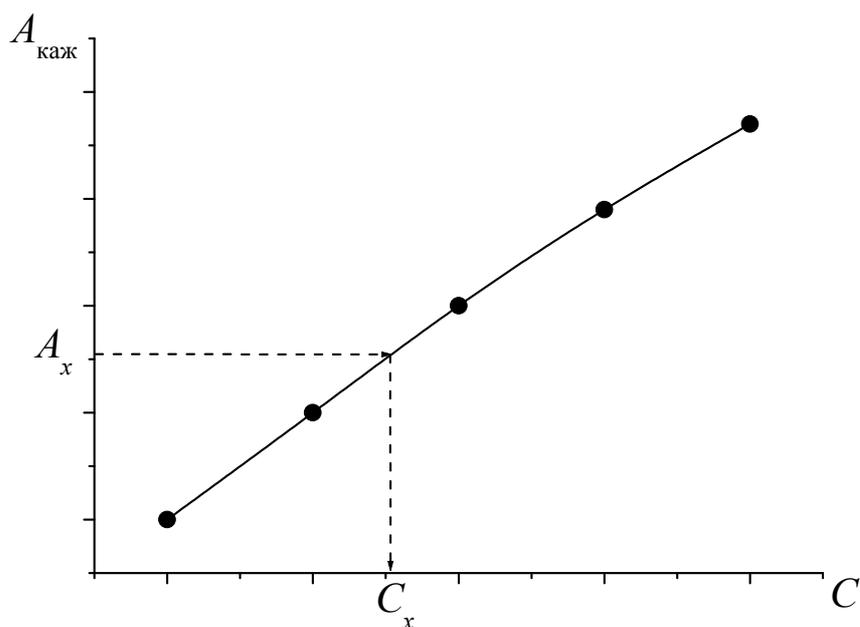


Рис. 4.2. Пример градуировочного графика в турбидиметрии

Применяются также и косвенные методы – нефелометрическое и турбидиметрическое титрование. Для титрования используют реакции осаждения, а все расчеты проводят по закону эквивалентов. Для нахождения объема титранта в конечной точке титрования ( $V_{\text{к. т. т}}$ ) строят линейные кривые титрования (рис. 4.3):

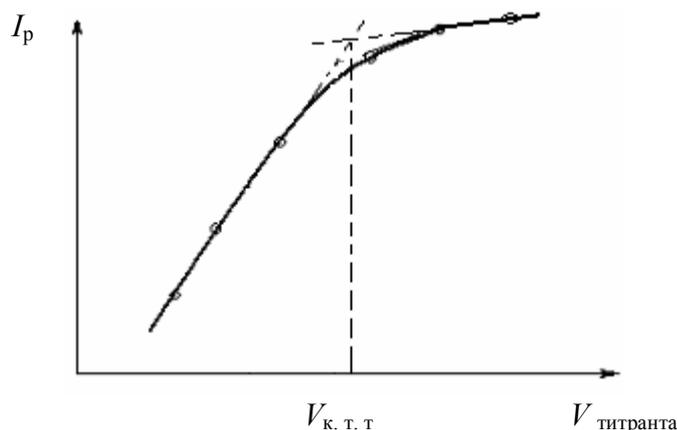


Рис. 4.3. Общий вид кривой нефелометрического титрования

### Применение турбидиметрии и нефелометрии в отраслевом анализе

Методами турбидиметрии и нефелометрии можно определять концентрацию ионов, которые не образуют окрашенные продукты реакций. Поэтому эти оптические методы анализа хорошо дополняют фотоколориметрический метод при определении различных катионов и анионов в почвах, образцах растительных тканей и водах из природных источников. Важны турбидиметрический и нефелометрический анализ сульфатов  $\text{SO}_4^{2-}$  и хлоридов  $\text{Cl}^-$  в указанных объектах.

### Техника экспериментальных работ в турбидиметрии и нефелометрии

Для получения хороших результатов анализа в турбидиметрии и нефелометрии важным является приготовление устойчивых суспензий с одинаковыми размерами частиц. При этом частицы нерастворимого вещества обязательно должны находиться во взвешенном состоянии, а не в виде осадка.

Суспензии с одинаковыми размерами частиц могут быть получены при соблюдении одинаковых условий их приготовления. Следует также обеспечить одинаковые условия измерений.

Для получения надежных экспериментальных результатов необходимо придерживаться следующих правил:

1) смешение реагентов нужно проводить в одинаковой последовательности и с одинаковой скоростью;

2) концентрации всех вспомогательных реагентов должны быть постоянными;

3) температура должна быть постоянной;

4) для повышения устойчивости суспензий следует добавлять стабилизаторы (агар, желатин и т. п.);

5) время выдержки приготовленных суспензий от момента смешения реагентов до момента измерения должно быть одинаковым.

При проведении турбидиметрического и нефелометрического титрования важным является хорошее перемешивание анализируемого раствора.

Для прямых турбидиметрических измерений обычно используют те же приборы, что и для фотометрического анализа.

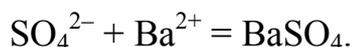
Суспензию анализируемого вещества помещают в стеклянные кюветы, техника работы с которыми описана в соответствующем разделе фотометрического метода анализа (с. 37).

### ***Лабораторная работа № 11***

#### **Турбидиметрическое определение сульфатов**

*Цель работы:* определить концентрацию и массу сульфат-иона  $\text{SO}_4^{2-}$  с использованием метода прямой турбидиметрии.

*Сущность работы.* В работе используют образование суспензии малорастворимым сульфатом бария ( $\text{ПР} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ), который получается при реакции



Для увеличения скорости выпадения осадка сульфата бария и обеспечения устойчивой во времени суспензии реакцию проводят в присутствии стабилизаторов (агар).

Чтобы определить концентрацию сульфат-иона, в лабораторной работе используется метод градуировочного графика.

*Реактивы:* стандартный 0,0005 М раствор серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; насыщенный раствор хлорида бария  $\text{BaCl}_2$ ; 0,5%-ный раствор агара.

*Посуда и оборудование:* мерные колбы вместимостью 100,0 мл; градуированные пипетки вместимостью 5,0–20,0 мл; фотоколориметр; стеклянные кюветы длиной 50,0 мм.

#### ***Выполнение работы***

Для получения хороших результатов в лабораторной работе все измерения надо проводить быстро. Поэтому до начала измерений не-

обходимо, пользуясь инструкцией к прибору или указаниями преподавателя, освоить работы с фотоколориметром. Прибор перед выполнением анализа следует включить и прогреть 30 мин.

1. *Приготовление раствора сравнения и суспензий из стандартных растворов сульфата бария.*

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить раствор сравнения и суспензии из стандартных растворов, содержащих сульфат-ион. В шесть мерных колб (100,0 мл) прибавляют по 2 мл насыщенного раствора хлорида бария  $BaCl_2$  и 20 мл дистиллированной воды в каждую. Затем в каждую колбу добавляют по 3 мл 0,5%-ного раствора агара. Указанные реактивы и воду отмеряют мерным цилиндром.

Вначале готовят *раствор сравнения*. Для этого в одну из приготовленных мерных колб (100,0 мл) с раствором хлорида бария и агара добавляют дистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают. Раствором сравнения заполняют кювету и помещают ее в кюветный отсек фотоколориметра. Один и тот же раствор используют при всех измерениях.

Далее приступают к приготовлению пяти суспензий сульфата бария. Суспензии с различным содержанием  $BaSO_4$  готовят *поочередно*. К приготовлению новой суспензии приступают только после проведения необходимых измерений с предыдущей.

Для приготовления первой суспензии в заготовленную мерную колбу с растворами хлорида бария и агара прибавляют 5,00 мл стандартного раствора  $H_2SO_4$ , которую отмеряют мерной пипеткой. Объем раствора в колбе быстро доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

2. *Измерение кажущихся оптических плотностей.*

Через 3 мин суспензию в колбе снова перемешивают. Заполняют содержимым колбы кювету и помещают в фотоколориметр.

Измеряют кажущуюся оптическую плотность  $A_{\text{каж}}$  приготовленной суспензии сульфата бария относительно раствора сравнения. Измерение надо проводить достаточно быстро для предотвращения оседания частиц  $BaSO_4$  на дне кюветы.

Остальные четыре суспензии готовят аналогичным образом. Для их приготовления надо добавлять в оставшиеся мерные колбы (100,0 мл) соответственно 7,00; 10,00; 15,00 и 20,00 мл стандартного раствора серной кислоты.

Объем раствора во всех колбах доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Приготовленные растворы выдерживают в течение 3 мин, дополнительно перемешивают, а затем сразу же проводят измерение кажущихся оптических плотностей.

Полученные результаты измерений записывают в табл. 4.1

Таблица 4.1

Данные для построения градуировочного графика

№ суспензии	1	2	3	4	5
$C(\text{SO}_4^{2-})$ , моль/л					
$A_{\text{каж}}$					

Молярную концентрацию сульфат-иона  $C(\text{SO}_4^{2-})$ , моль/л, в каждой из мерных колб рассчитывают по формуле (4.4):

$$C(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{C_{\text{ст. р-ра}} \cdot V_{\text{ст. р-ра}}}{V_{\text{мерн. колбы}}}, \quad (4.4)$$

где  $C_{\text{ст. р-ра}}$  – концентрация стандартного раствора серной кислоты, моль/л;  $V_{\text{ст. р-ра}}$  – объем стандартного раствора серной кислоты, прошедший на приготовление суспензии, мл;  $V_{\text{мерн. колбы}}$  – объем мерной колбы, мл.

По полученным результатам строят градуировочный график в координатах  $A_{\text{каж}} - C(\text{SO}_4^{2-})$ , моль/л.

## 2. Проведение анализа.

В мерную колбу (100,0 мл) добавляют 2 мл насыщенного раствора  $\text{BaCl}_2$ , 20 мл дистиллированной воды и 3 мл 0,5%-ного раствора агар-агара. В эту мерную колбу получают определенное количество анализируемого раствора. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Суспензию сульфата бария, полученную из анализируемой пробы, выдерживают 3 мин, после чего определяют кажущуюся оптическую плотность  $A_{\text{каж}}$ . По градуировочному графику находят концентрацию сульфат-иона  $C_x(\text{SO}_4^{2-})$ , моль/л, в анализируемом растворе и рассчитывают массу сульфат иона  $m(\text{SO}_4^{2-})$ , мг, в выданной пробе:

$$m(\text{SO}_4^{2-}) = C_x(\text{SO}_4^{2-}) \cdot V_{\text{мерн. колбы}} \cdot M(\text{SO}_4^{2-}), \quad (4.5)$$

где  $M(\text{SO}_4^{2-})$  – молярная масса сульфат иона.

## Вопросы для защиты работы № 11

1. Почему содержание сульфат-иона можно определить методом турбидиметрии?
2. Какие условия надо соблюдать для приготовления устойчивых суспензий и получения надежных результатов измерений?
3. Что такое кажущаяся оптическая плотность?
4. Каким образом кажущаяся оптическая связана с концентрацией определяемого вещества?

## Лабораторная работа № 12

### Определение сульфатов методом нефелометрического титрования

*Цель работы:* определить массу сульфат-иона  $\text{SO}_4^{2-}$  с использованием метода нефелометрического титрования.

*Сущность работы.* Прямые нефелометрические измерения применяются в аналитической химии и техническом анализе довольно редко из-за трудности получения стабильных взвесей с постоянным размером частиц.

Более широкое применение получил метод нефелометрического титрования. Метод используется, если определяемое вещество образует малорастворимое соединение с титрантом.

Прибавление каждой порции титранта вызывает появление осадка. При этом мутность раствора ( $I_r$ , %) увеличивается и в точке эквивалентности достигает максимума. Дальнейшее прибавление титранта не изменяет степени мутности. По результатам анализа строят кривую титрования, по излому которой устанавливают конечную точку титрования (см. рис. 4.2).

Для нефелометрического титрования используются реакции, которые протекают быстро, например, реакции образования  $\text{AgCl}$  или  $\text{BaSO}_4$ :



В лабораторной работе проводят определение сульфат-иона методом нефелометрического титрования.

*Реактивы:* стандартный 0,02 н. раствор  $\text{BaCl}_2$ .

*Посуда и оборудование:* мерная колба вместимостью 100,0 мл; пипетка Мора вместимостью 20,00 мл; бюретка; воронка; стакан вместимостью 50 мл; нефелометр; стержень магнитной мешалки.

### **Выполнение работы**

Нефелометр включают в сеть и прогревают в течение ~30 мин.

#### **1. Подготовка раствора к анализу.**

Получают анализируемый раствор  $H_2SO_4$  в колбу вместимостью 100,0 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Отбирают аликвоту анализируемого раствора 20,00 мл в стакан для титрования и добавляют 20 мл дистиллированной воды.

#### **2. Проведение нефелометрического титрования.**

Необходимо подготовить бюретку к титрованию. Для этого ее промывают дистиллированной водой, ополаскивают 0,02 н. раствором хлорида бария  $BaCl_2$  и заполняют этим раствором.

Стакан с разбавленным раствором помещают в нефелометр, опускают в него стержень магнитной мешалки. Пользуясь инструкцией, устанавливают необходимый режим измерения и включают перемешивание. В специальное отверстие на крышке прибора вставляют капилляр бюретки. Проводят титрование анализируемого раствора. Титрант добавляют порциями по 0,20–0,50 мл и записывают показания прибора  $I$ , мА, после прибавления каждой порции. Результаты полученных измерений записывают в табл. 4.2.

Таблица 4.2

**Данные для построения кривой титрования**

$V(BaCl_2)$ , мл	0,2	0,4	0,6	и т. д.
$I$ , мА				

По результатам титрования строят кривую в координатах  $I$ , мА, –  $V(BaCl_2)$ , мл. По данной кривой определяют объем титранта в конечной точке титрования  $V_{к. т. т}$ . Затем рассчитывают массу сульфатов  $m(SO_4^{2-})$ , мг, в пробе.

Для этого вначале рассчитывают концентрацию сульфат-иона ( $C(\frac{1}{2}SO_4^{2-})$ , моль экв/л) в анализируемом растворе:

$$C\left(\frac{1}{2}SO_4^{2-}\right) = \frac{C\left(\frac{1}{2}BaCl_2\right) \cdot V_{к. т. т}}{V_{аликв}}, \quad (4.6)$$

где  $C(\frac{1}{2} BaCl_2)$  – концентрация стандартного раствора хлорида бария, моль экв/л;  $V_{аликв}$  – объем отобранной аликвоты  $H_2SO_4$ , мл.

Затем находят массу сульфата в анализируемой пробе:

$$m(\text{SO}_4^{2-}) = c\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right) \cdot V_{\text{мерн. колбы}} \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right), \quad (4.7)$$

где  $V_{\text{мерн. колбы}}$  – объем мерной колбы, мл;  $M\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right)$  – молярная масса эквивалента сульфат-иона.

### Вопросы для защиты работы № 12

1. Сущность нефелометрического титрования. Какие вещества можно определять данным методом?
2. Как выглядят кривые нефелометрического титрования? Как находят объем титранта в точке эквивалентности?

### Вопросы для защиты темы «Турбидиметрия и нефелометрия»

1. Теоретические основы методов турбидиметрии и нефелометрии. Явления, возникающие при прохождении света через суспензии.
2. Основной закон светорассеяния (закон Рэлея). Уравнения связи, используемые в турбидиметрии и нефелометрии.
3. Аналитические возможности турбидиметрии и нефелометрии.
4. Условия проведения турбидиметрических и нефелометрических измерений. Факторы, влияющие на устойчивость суспензий.
5. Сущность нефелометрического и турбидиметрического титрования. Вид кривых титрования.

## Раздел 5 ЭМИССИОННАЯ ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ

Метод эмиссионной фотометрии пламени основан на измерении интенсивности света, излучаемого возбужденными атомами при введении какого-либо вещества в пламя горелки.

Анализируемый раствор в виде аэрозоля распыляется в пламя горелки (рис. 5.1). Растворитель и соли определяемых металлов испаряются. Под воздействием тепловой энергии пламени молекулы вещества распадаются на свободные атомы. Атомы металлов поглощают дополнительную энергию и переходят в возбужденное состояние.

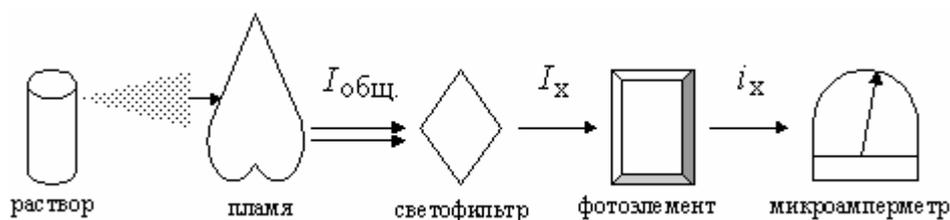


Рис. 5.1. Принципиальная схема получения аналитического сигнала в методе эмиссионной фотометрии пламени

Возбужденное состояние атомов нестабильно. Поэтому атомы самопроизвольно возвращаются в основное состояние. При этом переходе атомы излучают избыточную энергию в виде квантов света с определенными длинами волн, характерными для данного элемента. С помощью светофильтра из всего спектра испускания (эмиссионного спектра) выделяется характерная для определяемого элемента аналитическая линия. Выделенное излучение попадает на фотоэлемент, который преобразует излучение в электрический сигнал – фототок. Величина фототока измеряется с помощью микроамперметра. Таким образом, в фотометрии пламени аналитическим сигналом служит интенсивность излучения возбужденных атомов, о величине которой судят по силе фототока.

Температура пламени достаточна для атомизации большинства элементов, но ее не хватает для возбуждения многих из них. Поэтому метод эмиссионной фотометрии пламени применяют в основном для наиболее легко возбудимых элементов – щелочных и щелочноземельных металлов.

В определенном диапазоне концентраций интенсивность излучения пропорциональна количеству вещества, введенного в пламя, т. е. интенсивность излучения пропорциональна содержанию опре-

деляемого элемента в пробе. При малых концентрациях зависимость интенсивности излучения  $I$  от концентрации анализируемого вещества в растворе  $C$  выражается уравнением

$$I = a \cdot C, \quad (5.1)$$

где  $a$  – коэффициент, зависящий от свойств источника излучения и пробы.

На основании этой зависимости определение можно проводить методом градуировочного графика, методом стандартов и добавок. Метод добавок имеет ряд преимуществ для анализа сложных объектов, особенно природного происхождения, так как этот прием установления концентрации позволяет устранить влияние посторонних катионов и анионов пробы.

### **Применение метода эмиссионной фотометрии пламени в отраслевом анализе**

Аналитические возможности метода фотометрии пламени позволяют применять его для определения содержания в почве и образцах растительных тканей важных элементов – калия и натрия. Определение этих элементов другими методами включает ряд трудоемких операций или вовсе невозможно. Кроме того, методом фотометрии пламени можно определить и другие элементы, играющие важную роль в жизни растений, например магний и кальций. При использовании высокотемпературной горючей смеси из ацетилена и кислорода возможен анализ железа, что иногда используют в почвоведении.

В физиолого-биохимических определениях используют косвенный метод определения серы. Методика анализа включает превращение серосодержащих веществ растительных тканей в сульфат-ион. Далее сульфат-ион выделяют в осадок в виде сульфата бария  $BaSO_4$ . Содержание серы вычисляют по результатам пламенно-фотометрического определения бария.

### **Техника экспериментальных работ при проведении анализа методом фотометрии пламени**

В качестве источника энергии для атомизации вещества и возбуждения атомов используется тепловая энергия пламени. Рабочая температура пламени колеблется в интервале 1700–3000 °С. Она зависит от природы горючего газа и газа-окислителя, а так же от их количеств

венного соотношения в смеси. Часто используется пламя, имеющее состав природный газ – воздух. В связи с тем, что использование природного газа требует повышенных мер предосторожности, важно знать и неукоснительно соблюдать правила работы на пламенном фотометре.

1. К работе на пламенном фотометре допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности. Во время работы в лаборатории должно находиться не менее двух человек. Нельзя оставлять работающий прибор без присмотра.

2. До начала работы необходимо удостовериться по запаху, что воздух в лаборатории не содержит горючего газа, проникающего через незакрытый или неисправный кран газопровода. При обнаружении утечки газа следует немедленно сообщить об этом преподавателю, закрыть кран газовой сети, а помещение быстро проветрить, открыв окна и двери. Вентиляцию можно включать только в том случае, если кнопка включения находится вне загазованной лаборатории. До полного проветривания не включать нагревательные и осветительные приборы.

3. Включение прибора, подготовку его к работе и отключение должен выполнять только преподаватель, так как газ в смеси с воздухом взрывоопасен.

4. При обнаружении неисправности в работе прибора или утечки газа из коммуникаций необходимо немедленно прекратить доступ газа в прибор, отключить напряжение и проветрить помещение, как указано выше.

### ***Лабораторная работа № 13***

#### **Определение натрия и калия в растворе методом фотометрии пламени**

*Цель работы:* определить концентрацию и массу натрия и калия в растворе, используя методы градуировочного графика, стандартов или добавок.

*Сущность работы.* В лабораторной работе проводится количественный анализ катионов натрия и калия в растворе методом эмиссионной фотометрии пламени.

Атомы натрия и калия легко переводятся в возбужденное состояние. Для этого достаточна энергия, которая выделяется при сгорании природного газа в кислороде воздуха. Самопроизвольное возвращение возбужденных атомов в основное состояние сопровождается выделением световой энергии, которая преобразуется в фототок детектором

прибора. По силе фототока и судят о концентрации натрия и калия в анализируемом растворе.

Так как излучаемая атомами натрия и калия световая энергия находится в различных областях спектрального диапазона, то определение этих элементов может быть выполнено при их совместном присутствии. Для этого прибор снабжен набором светофильтров, позволяющих из потока испускаемого излучения отдельно выделять излучение атомов натрия и калия.

По указанию преподавателя определение калия и натрия в работе может быть выполнено методом градуировочного графика, двух стандартов или двух добавок. При этом для использования каждого из этих приемов установления концентрации щелочных металлов необходимо соблюдение линейной зависимости между силой фототока и концентрацией определяемого элемента в растворе. Это следует предварительно проверить по серии градуировочных растворов.

*Реактивы:* стандартный раствор NaCl, 0,01 моль/л; стандартный раствор KCl, 0,01 моль/л.

*Посуда и оборудование:* мерные колбы вместимостью 100,0 мл; пипетки вместимостью 5,00 мл; пламенный фотометр.

### **Выполнение работы**

Приступая к работе, необходимо внимательно ознакомиться с мерами предосторожности, предусмотренными при работе на пламенном фотометре.

#### *1. Приготовление градуировочных растворов.*

В пять мерных колб вместимостью 100,0 мл с помощью пипетки помещают 1,00; 2,00; 3,00; 4,00 и 5,00 мл стандартных растворов NaCl и KCl. Так как определение натрия и калия возможно при их совместном присутствии, то одинаковые объемы растворов солей калия и натрия помещают в одну и ту же мерную колбу. Растворы разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Рассчитывают по формуле (5.2) массовую концентрацию натрия ( $\rho^*(\text{Na}^+)$ , мг/л) и калия ( $\rho^*(\text{K}^+)$ , мг/л) во всех приготовленных градуировочных растворах:

$$\rho^*(\text{Na}^+) = \frac{C(\text{Na}^+) \cdot V(\text{Na}^+) \cdot M(\text{Na}^+) \cdot 1000}{V_{\text{мерн. колбы}}}, \quad (5.2)$$

где  $C(\text{Na}^+)$  – концентрация стандартного раствора соли натрия, моль/л;  $V(\text{Na}^+)$  – отобранный объем стандартного раствора соли натрия, мл;  $M(\text{Na}^+)$  – молярная масса натрия, г/моль;  $V_{\text{мерн. колбы}}$  – объем мерной колбы, мл.

Массовую концентрацию калия в разбавленных растворах  $\rho^*(K^+)$ , мг/л, находят аналогично, используя соответствующие значения  $S(K^+)$ ,  $V(K^+)$  и  $M(K^+)$ .

2. *Подготовка стандартных градуировочных растворов к измерению на пламенном фотометре.*

Градуировочные растворы наливают в специальные пластиковые стаканчики. Эти стаканчики необходимо промыть дистиллированной водой, а затем обязательно ополоснуть соответствующим градуировочным раствором.

В отдельный стаканчик заливают дистиллированную воду.

3. *Подготовка анализируемого раствора к измерению.*

Получают анализируемый раствор в мерную колбу (100,0 мл) и разбавляют его дистиллированной водой до метки колбы. Этот раствор также наливают в специальный стаканчик, который моют дистиллированной водой и ополаскивают анализируемым раствором.

4. *Выполнение измерений на пламенном фотометре.*

Пользуясь инструкцией к прибору, фотометрируют градуировочные растворы. При этом использование светофильтров для натрия и калия позволяет отдельно определить силу фототока для натрия  $i(Na)$ , мкА, и калия  $i(K)$ , мкА.

Проводят фотометрирование анализируемого раствора со светофильтром для натрия и калия. Полученные величины силы фототоков анализируемого раствора  $i_x(Na^+)$  и  $i_x(K^+)$  используют для определения концентрации натрия и калия.

Полученные данные записывают в табл. 5.1.

Таблица 5.1

**Данные для построения градуировочного графика**

№ р-ра	1	2	3	4	5	Анализируемый р-р
$\rho^*(Na^+)$ , мг/л						
$i(Na^+)$ , мкА						
$\rho^*(K^+)$ , мг/л						
$i(K^+)$ , мкА						

Строят градуировочный график зависимости силы фототока от массовой концентрации раствора для каждого из определяемых элементов:  $i(Na^+)$ , мкА, –  $\rho^*(Na^+)$ , мг/л, и соответственно  $i(K^+)$ , мкА, –  $\rho^*(K^+)$ , мг/л.

Если полученная зависимость линейная, то приступают к определению натрия и калия в анализируемом растворе.

### 5. Расчет результатов анализа.

По указанию преподавателя находят концентрацию  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  методом градуировочного графика, двух стандартов или двух добавок.

#### Вариант А. Использование метода градуировочного графика.

Используют построенный градуировочный график зависимости силы фототока от массовой концентрации раствора. По градуировочному графику для находят концентрацию натрия и калия в анализируемом растворе.

*Примечание.* Если работа по пламенно-фотометрическому определению натрия и калия методом градуировочного графика выполняется с использованием прибора ФПА-2 со встроенной микропроцессорной системой, то нет необходимости строить градуировочный график. Прибор не выдает величин силы фототока, а записывает их в память компьютера. Градуировка происходит в автоматическом режиме. После проведения всех измерений на дисплее прибора высвечивается концентрация анализируемого раствора. Для выполнения лабораторной работы № 13 с использованием фотометра ФПА-2 необходимо приготовить градуировочные растворы, как описано в пунктах 1–3, и рассчитать концентрацию элементов в каждом растворе (5.2). В соответствии с инструкцией к прибору далее определяют концентрации натрия и калия в анализируемом растворе.

#### Вариант Б. Использование метода двух стандартов.

Для работы по методу двух стандартов выбирают два градуировочных раствора, величины фототока для которых отличаются от анализируемого раствора один в большую, другой – в меньшую сторону в соответствии с неравенством  $i_1 < i_x < i_2$ . Содержание элемента рассчитывают по формуле

$$\rho^*_x = \rho^*_1 + \frac{(\rho^*_2 - \rho^*_1) \cdot (i_x - i_1)}{(i_2 - i_1)}, \quad (5.3)$$

где  $\rho^*_x$  – искомая концентрация натрия или калия в анализируемом растворе (мг/л);  $\rho^*_1$  и  $\rho^*_2$  – концентрации натрия или калия в выбранных ограничивающих растворах (мг/л);  $i_1$  и  $i_2$  – измеренные величины силы фототока для ограничивающих растворов, мкА;  $i_x$  – сила фототока анализируемого раствора, мкА.

#### Вариант В. Использование метода двух добавок.

В данном варианте работы необходимо провести дополнительные измерения. Для этого в две мерные колбы (100,0 мл) получают анализируемый раствор. В одну колбу с анализируемым раствором добавляют по 2,50 мл

стандартного раствора NaCl и KCl, а во вторую добавляют по 5,00 мл стандартного раствора соли натрия и калия. Объемы растворов доводят до метки дистиллированной водой. Получают два раствора с добавками стандартного раствора. Рассчитывают концентрацию добавок натрия ( $\rho^*_{\text{доб}}(\text{Na})$ , мг/л) и калия ( $\rho^*_{\text{доб}}(\text{K})$ , мг/л) в полученных растворах по приведенной выше формуле (5.2). При этом в указанную формулу для объемов стандартных растворов солей натрия и калия  $V(\text{Na}^+)$  и  $V(\text{K}^+)$  следует подставлять объемы соответствующих добавок.

Анализируемые растворы с добавками стандартов помещают в пластиковые стаканчики и фотометрируют со светофильтрами для натрия и калия. Данные заносят в табл. 5.2.

Таблица 5.2

**Данные для определения концентрации по методу двух добавок**

Элемент	Фототок $i$ , мкА		
	Анализируемый р-р	Р-р с первой добавкой	Р-р со второй добавкой
Натрий			
Калий			
	Концентрация добавок элементов ( $\rho^*_{\text{доб}}$ ), мг/л		
Натрий	—		
Калий	—		

По полученным данным строят два графика (отдельно для натрия и для калия) в координатах  $i$ , мкА, –  $\rho^*_{\text{доб}}$ , мг/л. По отрезкам, отсекаемым прямой на оси абсцисс, находят концентрацию элементов в анализируемом растворе  $\rho^*_x(\text{Na})$  и  $\rho^*_x(\text{K})$  (рис. 5.2).

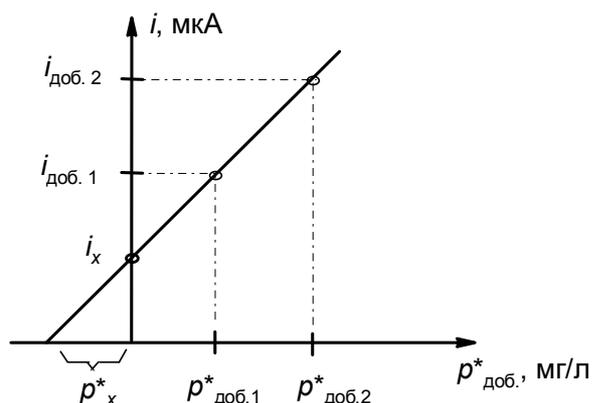


Рис. 5.2. График для определения концентрации по методу двух добавок

*Дополнительные задания.*

Пользуясь указаниями преподавателя, определить содержание натрия и калия в питьевой воде или в воде из какого-либо природного источника.

### **Вопросы для защиты работы № 13**

1. Содержание каких элементов можно определять методом эмиссионной фотометрии пламени?
2. Какие процессы протекают при попадании раствора солей натрия и калия в пламя газовой горелки?
3. Какие приемы установления неизвестной концентрации можно использовать в методе фотометрии пламени?
4. В чем заключается преимущество метода двух добавок при анализе объектов сложного состава?

### **Вопросы для защиты темы «Эмиссионная фотометрия пламени»**

1. Эмиссионные спектры и их происхождение. Спектральные линии и их характеристики.
2. Сущность и аналитические возможности метода фотометрии пламени.
3. Устройство и принцип работы пламенного фотометра.
4. Процессы, протекающие при распылении исследуемого раствора в пламени.
5. Зависимость интенсивности излучения от концентрации элемента в растворе. Причины отклонений от прямолинейной зависимости для разбавленных и концентрированных растворов.
6. Приемы установления неизвестной концентрации.

## Раздел 6 РЕФРАКТОМЕТРИЯ

В основе рефрактометрического метода анализа лежит определение показателя преломления света на границе раздела различных сред. Преломление света на границе двух сред – это изменение направления и скорости распространения светового луча при переходе из одной среды в другую (рис. 6.1).

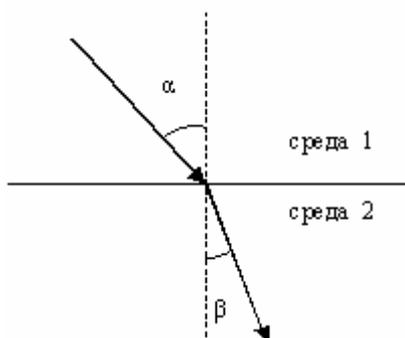


Рис. 6.1. Преломление светового луча на границе раздела сред

Показатель преломления  $n$  среды 2 по отношению к среде 1 можно выразить как отношение синуса угла падения ( $\alpha$ ) к синусу угла преломления ( $\beta$ ) светового луча. Также относительный показатель преломления может быть выражен как отношение скоростей света  $v$  в средах 1 и 2:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2}. \quad (6.1)$$

На величину показателя преломления влияют природа вещества, длина волны света, температура и концентрация (для растворов).

При прочих постоянных условиях показатель преломления линейно зависит от концентрации:

$$n_p = n_0 + F \cdot \omega, \quad (6.2)$$

где  $n_p$  – показатель преломления раствора;  $n_0$  – показатель преломления растворителя;  $F$  – аналитический рефрактометрический фактор;  $\omega$  – массовая доля вещества в растворе, %.

Измерение показателя преломления можно использовать в качественном анализе для идентификации индивидуальных веществ, а также в количественном анализе. В количественном анализе используют зависимость показателя преломления от концентрации вещества

в растворе (6.2). Наилучшие результаты с использованием этой зависимости получаются при анализе двухкомпонентных систем. Для более сложных объектов анализа используют различные эмпирические уравнения.

### **Применение рефрактометрии в отраслевом анализе**

Рефрактометрическое определение концентрации растворов является достаточно точным и экспрессным анализом. Хорошие результаты количественных определений в рефрактометрии могут быть получены только при высоких концентрациях анализируемого вещества – 1% и более. Низкая селективность накладывает определенные ограничения в применении данного метода анализа. Тем не менее простота оборудования и методик анализа позволяют использовать рефрактометрию при установлении содержания сахаров в соке растений и меде, определении различных спиртов и жиров в сырье растительного и животного происхождения, анализе продуктов канифольно-скипидарного производства и удобрений. Кроме того, метод рефрактометрии используется при определении влажности семян растений и древесины.

### **Техника экспериментальных работ в рефрактометрии**

Основные операции в рефрактометрическом методе анализа связаны с подготовкой рефрактометра к работе.

Рефрактометр устанавливают на рабочем месте. Открывают заслонку верхней (осветительной) призмы рефрактометра. При этом окошко нижней (измерительной) призмы должно быть закрыто. Поднимают верхнюю призму рефрактометра и проверяют, чтобы на призмах рефрактометра отсутствовали пылинки и возможные загрязнения.

Для предварительного промывания призм рефрактометра следует чистой капельной пипеткой равномерно нанести на нижнюю призму несколько капель дистиллированной воды и аккуратно распределить ее по поверхности, не касаясь пипеткой. Опустить и снова поднять верхнюю призму, аккуратно осушить обе призмы фильтровальной бумагой или ватой. Не следует интенсивно протирать призмы, чтобы не поцарапать их поверхность. Достаточно аккуратно промокнуть.

Для измерения показателя преломления следует равномерно нанести на нижнюю призму рефрактометра несколько капель анализируемой жидкости и аккуратно распределить их по поверхности. Опустить верхнюю призму и прижать специальным зажимом.

Осветительное окошко на левой стенке рефрактометра открывают. Наблюдая в окуляр рефрактометра, поворачивают зеркало осветительного окошка таким образом, чтобы добиться наилучшей освещенности шкалы. При наблюдении в окуляре должны быть видны: внизу поля зрения – шкала для измерения показателя преломления, выше шкалы – полукруглое поле с перекрестием в центре и с границей света и тени (рис. 6.2).

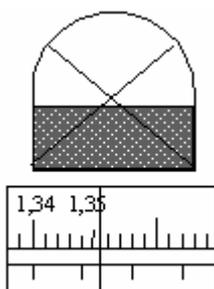


Рис. 6.2. Схема поля зрения в рефрактометре

Вращением окуляра необходимо добиться отчетливой видимости перекрестия. Если граница светотени не видна в поле зрения, найти ее путем поворота нижнего маховика на правой стенке рефрактометра. Вследствие рассеивания света граница светотени может быть радужной или расплывчатой. Вращая верхний маховик, необходимо добиться исчезновения окраски границы светотени, при этом граница будет видна наиболее четко.

Чтобы измерить показатель преломления, следует с помощью нижнего маховика переместить границу светотени до совпадения с перекрестием.

По совпадению вертикального штриха с одним из делений шкалы рефрактометра определяют показатель преломления  $n$  исследуемой жидкости, который записывают в лабораторный журнал.

После определения показателя преломления необходимо очистить призмы рефрактометра. Для этого верхнюю призму рефрактометра поднимают и аккуратно промакивают обе призмы фильтровальной бумагой или ватой.

### **Лабораторная работа № 14**

#### **Идентификация органических веществ методом рефрактометрии**

*Цель работы:* освоить навыки работы с рефрактометром и провести идентификацию жидких веществ методом рефрактометрии.

*Сущность работы.* Если вещество существует в жидком агрегатном состоянии, то его можно идентифицировать по величине показателя преломления.

Анализ основан на том, что различные по природе жидкости имеют различные величины показателя преломления. Сравнив измеренный показатель преломления жидкого вещества со справочными данными, можно сделать вывод о том, какая жидкость подвергается анализу.

*Реактивы:* образцы анализируемых жидкостей.

*Посуда и оборудование:* рефрактометр; стеклянная палочка; капельная пипетка; вата.

### **Выполнение работы**

#### **1. Подготовка рефрактометра к работе.**

Рефрактометр готовят к работе, как указано на с. 67.

#### **2. Измерение показателя преломления анализируемой жидкости.**

Несколько капель анализируемой жидкости наносят на подготовленную призму рефрактометра и равномерно распределяют по поверхности стеклянной палочкой или капельной пипеткой. Определяют показатель преломления исследуемого вещества.

#### **3. Идентификация исследуемых соединений.**

Используя справочные данные, узнают, что за жидкость предложена для анализа. При этом следует иметь в виду, что справочные данные по показателям преломления обычно приводятся для величин, измеренных при 20°C.

Небольшое различие между измеренным показателем преломления и справочной величиной может быть вызвано различием в температуре опытов.

Результаты измерений записывают в табл. 6.1.

Таблица 6.1

### **Экспериментальные данные**

№ пробы	Измеренный показатель преломления $n$	$n_D^{20}$ (справочные данные)	Название и формула вещества

Анализ повторяют для каждой предложенной пробы. После определения показателя преломления важно каждый раз очищать призмы рефрактометра.

## **Лабораторная работа № 15**

### **Рефрактометрическое определение водорастворимых органических веществ**

*Цель работы:* определение концентрации органических веществ в растворе методом рефрактометрии.

*Сущность работы.* Для водных растворов некоторых органических веществ (сахара, мочевины, глицерин и т. д.) показатель преломления линейно зависит от концентрации. Выполнив измерение показателя преломления для серии эталонных растворов и показателя преломления для анализируемого раствора, можно найти содержание органического вещества в растворе. При использовании стандартных растворов с концентрациями вещества 1–20% могут быть применены метод градуировочного графика и расчетный.

В лабораторной работе используется расчетный метод. Определение основано на применении линейного уравнения (6.2), которое связывает показатель преломления и концентрацию анализируемого вещества.

При этом вначале необходимо определить величину  $F$  для анализируемого вещества. Рефрактометрический фактор равен увеличению показателя преломления при увеличении концентрации на 1%.

*Реагенты:* концентрированные стандартные растворы или кристаллические водорастворимые органические соединения (сахара, мочевины, глицерин и т. д.).

*Посуда и приборы:* рефрактометр, технические весы, мерные пипетки, стеклянные стаканчики, стеклянная палочка, капельная пипетка, вата или фильтровальная бумага.

#### **Выполнение работы**

##### **1. Подготовка рефрактометра к работе.**

Рефрактометр готовят к работе, как указано на с. 67.

##### **2. Определение рефрактометрического фактора $F$ .**

Для установления величины  $F$  необходимо приготовить серию эталонных растворов анализируемого вещества с концентрацией 2–20% (по указанию преподавателя).

Далее измеряют показатель преломления приготовленных растворов и растворителя. Для каждого раствора рассчитывают величину  $F$ :

$$F = \frac{n_p - n_0}{\omega}, \quad (6.3)$$

где  $n_p$  – показатель преломления раствора;  $n_0$  – показатель преломления растворителя;  $\omega$  – массовая доля растворенного вещества, %.

Полученные данные записывают в табл. 6.2. Рассчитанные значения рефрактометрического фактора  $F$  усредняют.

Таблица 6.2

**Результаты измерений стандартных растворов**

Концентрация эталонного р-ра $\omega_{\text{эт. р-р}}, \%$	2	4	6	8	10	и т. д.
$n_{\text{р-р}}$						
$n_{\text{р-р}} - n_0$						
$F$						

Приготовление эталонных растворов может быть осуществлено как с использованием твердого органического вещества (взвешиванием необходимой навески), так и разбавлением концентрированного стандартного раствора.

*Использование твердого органического вещества.*

Рассчитывают по формуле (6.4) массу навески вещества  $m_{\text{нав}}$ , г, которую необходимо взвесить для приготовления 10 г эталонного раствора с заданной концентрацией  $\omega_{\text{эт. р-р}}, \%$ :

$$m_{\text{нав}} = \frac{\omega_{\text{эт. р-р}}}{10}. \quad (6.4)$$

Необходимую навеску взвешивают на весах в стеклянном стаканчике или бюксе. Затем мерной пипеткой или цилиндром добавляют воду, объем которой, мл, рассчитывают по формуле (6.5):

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 10 - \frac{\omega_{\text{эт. р-р}}}{10}. \quad (6.5)$$

Полученную смесь перемешивают для растворения стеклянной палочкой и измеряют показатель преломления.

*Использование концентрированного стандартного раствора органического вещества.*

Рассчитывают объем концентрированного раствора органического вещества ( $V_{\text{конц. р-р}}$ , мл), который необходим для приготовления 10 г эталонного раствора с заданной концентрацией  $\omega_{\text{эт. р-р}}, \%$ :

$$V_{\text{конц. р-р}} = \frac{10 \cdot \omega_{\text{эт. р-р}}}{\omega_{\text{конц. р-р}} \cdot \rho_{\text{конц. р-р}}}, \quad (6.6)$$

где  $\omega_{\text{конц. р-р}}$  – массовая доля вещества в концентрированном растворе, %;  $\rho_{\text{конц. р-р}}$  – плотность концентрированного раствора, г/мл.

Необходимый объем концентрированного раствора отмеряют мерной пипеткой или бюреткой в стеклянный стаканчик. Затем мерной пипеткой или цилиндром добавляют воду, объем которой ( $V(\text{H}_2\text{O})$ , мл) рассчитывают по следующей формуле:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 10 - \frac{\omega_{\text{эт. р-р}}}{\omega_{\text{конц. р-р}}}. \quad (6.6)$$

Полученную смесь перемешивают для получения однородного раствора стеклянной палочкой и измеряют показатель преломления.

### 3. Проведение анализа.

Получают анализируемый раствор, измеряют его показатель преломления  $n_x$  и, используя усредненную величину  $F$ , рассчитывают процентную концентрацию органического вещества в растворе:

$$\omega = \frac{n_x - n_0}{F}. \quad (6.7)$$

## Вопросы для защиты работ № 14–15

1. На чем основан качественный и количественный рефрактометрический анализ?
2. Назовите основные достоинства и недостатки метода рефрактометрии.

## Вопросы для защиты темы «Рефрактометрия»

1. Сущность рефрактометрического анализа. Закон преломления.
2. Факторы, влияющие на величину показателя преломления. Условия рефрактометрических измерений.
3. Метрологические характеристики и аналитические возможности метода.
4. Использование рефрактометрии в отраслевом анализе.
5. Качественный и количественный рефрактометрический анализ.

## **ГЛАВА 4**

### **МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ**

В практике аналитических определений часто приходится работать с пробами сложного состава. Также часто бывает важным установить содержание микрокомпонентов в пробе. В этих случаях не обойтись без методов разделения и концентрирования.

Среди разнообразных методов разделения и концентрирования для анализа почв, растительного сырья и продуктов его переработки наибольшее значение имеют методы экстракции, ионного обмена и хроматографии.

Экстракция в переводе с латыни обозначает «извлечение», «вытяжка». Этот прием применяется для перевода анализируемого вещества из большого объема растворителя в другой растворитель, объем которого меньше. Чаще всего используется извлечение вещества из водного раствора в органический растворитель, который не смешивается с водой. При этом достигается концентрирование анализируемого вещества. Применение специальных реагентов и растворителей позволяет селективно извлекать какое-либо одно вещество при экстракции. В данном случае экстракция используется для разделения смеси веществ или удаления мешающих анализу примесей.

#### **Раздел 7**

#### **ИОННЫЙ ОБМЕН**

Ионный обмен – это обратимый стехиометрический процесс, который происходит на границе раздела фаз ионит – раствор электролита. Иониты – это высокомолекулярные полиэлектролиты различного строения и состава.

Существует большое количество самых разнообразных ионитов. Они классифицируются по происхождению и знаку заряда обменивающихся ионов. Так, в зависимости от происхождения различают природные и синтетические иониты. В аналитической химии чаще всего используются синтетические органические иониты.

В зависимости от знака заряда обменивающихся ионов их подразделяют на катиониты (обменивают катионы), аниониты (обменивают анионы) и амфолиты (обменивают и катионы, и анионы).

Синтетические органические иониты имеют трехмерную цепную структуру. Они состоят из полимерной матрицы, в которой закреплены ионогенные группы. Катиониты в качестве ионогенных групп со-

держат группы  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{COOH}$  или  $-\text{OH}$ . Аниониты содержат группы  $(-\text{NR}_3)^+$ ,  $-(\text{NH}_3)^+$ ,  $=(\text{NH}_2)^+$ ,  $\equiv(\text{NH})^+$ .

Принцип действия ионитов легко пояснить на примере реакций ионного обмена. Например, можно привести процесс, который протекает при пропускании солей через катионит и анионит. При пропускании нитрата натрия  $\text{NaNO}_3$  через колонку с катионитом в водородной форме  $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$  катион соли  $\text{Na}^+$  будет обмениваться с ионом водорода  $\text{H}^+$ . При этом катион натрия «задерживается» в колонке, а ион водорода будет выходить с раствором. Таким образом, на выходе из колонки будет собираться раствор азотной кислоты:



Если раствор нитрата натрия пропускать через анионит в гидроксидной форме  $\text{R}-(\text{NR}_3)\text{OH}$ , то нитрат-ион  $\text{NO}_3^-$  будет обмениваться с ионом гидроксила  $\text{OH}^-$ . При этом в колонке задерживается анион, а на выходе из колонки получается раствор гидроксида натрия:



В аналитической химии ионный обмен применяют для разделения и концентрирования веществ, определения «неудобных» катионов и анионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  и др.).

Ионообменные свойства характерны также для некоторых природных материалов, в частности, для почв. Обменные свойства почв обусловлены функциональными группами гуминовых и фульвокислот. Благодаря наличию специфических ионообменных свойств почвы способны удерживать различные неорганические ионы и тем самым обеспечивать минеральное питание растений.

### **Применение ионного обмена в отраслевом анализе**

Катионный обмен в отраслевом анализе используется при выделении природных фульвокислот. Чтобы определить содержание гумусовых веществ в почве, выделяют водную вытяжку аммонийных солей фульвокислот. Для выделения свободных фульвокислот используют процесс катионного обмена с сильнокислотным катионитом.

Разделение на катионите также применяют и в физиолого-биохимических исследованиях, например, на одной из стадий выделения растительных фитогормонов – цитокининов. Концентрирование с использованием ионитов применяется при определении микроэлементов в образцах растительных тканей.

## Техника работы с ионитами

В лабораторной работе используется сильнокислотный катионит КУ-2. Этот материал необходимо подготовить к работе. Для этого катионит сутки выдерживают в воде для набухания, заправляют в специальную стеклянную колонку и при необходимости промывают различными реактивами. Названные этапы подготовки выполняются заранее.

Колонка с набухшим катионитом КУ-2 снабжена металлическим винтовым зажимом, позволяющим регулировать скорость протекания раствора через слой катионита. При работе с колонкой необходимо следить за тем, чтобы воздух не попадал в слой катионита. Для предотвращения этого явления поверхность ионита всегда должна быть покрыта водой или раствором не менее чем на 1–3 см. При выполнении всех операций важно поддерживать скорость вытекания растворов из колонки 1 капля/с.

Перед выполнением определения необходимо перевести катионит в водородную форму. Для этого в верхнюю часть колонки через стеклянную воронку заливают ~100 мл 3 М соляной кислоты. Под колонку подставляют стакан. Винтовой зажим открывают так, чтобы раствор кислоты вытекал со скоростью 1 капля/с.

Затем необходимо отмыть катионит от избытка соляной кислоты. Для этого через слой катионита пропускают ~40 мл дистиллированной воды. Воду в колонку заливают порциями по 5–10 мл. Полноту отмывки от избытка кислоты контролируют, поднося к капле вытекающей из колонки жидкости полоску индикаторной бумаги. При достижении достаточной степени отмывки индикаторная бумага перестает окрашиваться в интенсивный красный цвет.

После выполнения лабораторной работы в колонку с катионитом следует залить ~10 мл дистиллированной воды.

### *Лабораторная работа № 16*

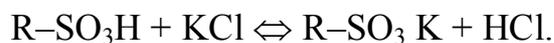
#### **Определение хлорида калия с применением ионного обмена**

*Цель работы:* определить массу хлорида калия, используя методы ионного обмена, кондуктометрического или потенциометрического титрования.

*Сущность работы.* Хлорид калия является одним из основных видов калийных удобрений. Кроме того, это вещество достаточно распространено в практике химического синтеза и анализа.

Количественный анализ хлорида калия может быть осуществлен разными способами. Предложенный метод определения включает ионный обмен и инструментальное кислотнo-основное титрование.

Раствор, содержащий хлорид калия, пропускают через колонку с сильнокислотным катионитом в водородной форме. В результате ионного обмена получается соляная кислота:



Далее концентрацию соляной кислоты определяют, титруя полученный раствор щелочью. Поскольку ионный обмен протекает строго стехиометрично, то количество вещества эквивалента кислоты равно количеству вещества эквивалента соли.

Кислотно-основное титрование проводится кондуктометрически или потенциометрически. Раствор, собранный после проведения реакции ионного обмена, титруют с использованием рН-метра со стеклянным и хлоридсеребряным электродами или кондуктометра.

Предложенная методика позволяет легко, достаточно быстро и точно провести определение ионов щелочных металлов. Также возможно определение общей солевой концентрации раствора, что важно, например, при оценке засоленности почв.

*Реактивы:* 3 М раствор соляной кислоты; 0,1000 М стандартный раствор щелочи NaOH или KOH.

*Посуда и оборудование:* колонка с катионитом КУ-2; мерная колба вместимостью 100,0 мл; мерная пипетка 10,00 мл; бюретка; мерный цилиндр; стакан для титрования; рН-метр со стеклянным и хлоридсеребряным электродами или кондуктометр; магнитная мешалка.

### ***Выполнение работы***

#### ***1. Подготовка катионита к работе.***

Катионит готовят к работе, как описано на с. 76.

#### ***2. Проведение ионного обмена.***

Получают анализируемый раствор хлорида калия в мерную колбу (100,0 мл). Дистиллированной водой заполняют колбу до метки и перемешивают. Мерной пипеткой отбирают аликвотную часть раствора (10,0 мл), переносят ее в колонку с катионитом, винтовой зажим открывают и собирают вытекающий из колонки раствор в чистый стакан (150 мл). При этом протекает превращение KCl в соляную кислоту. После пропуска анализа раствора катионит промывают 40 мл воды. Промывную жидкость собирают в тот же стакан, что и анализируемый раствор.

В конце работы винтовой зажим закрывают и в колонку заливают дистиллированную воду.

### 3. Титрование раствора соляной кислоты.

По указанию преподавателя титрование кислоты проводится кондуктометрически или потенциометрически. Дальнейшее выполнение работы осуществляется в соответствии с указаниями к лабораторным работам № 1 или 4 соответственно.

По полученным результатам строят кривую кондуктометрического или потенциометрического титрования. По кривой определяют объем титранта, необходимый для достижения конечной точки титрования ( $V_{к. т. т.}$ ). Используя полученное значение, находят массу хлорида калия ( $m_{(KCl)}$ , г) в выданной для анализа пробе следующим образом.

Вначале из закона эквивалентов находят концентрацию хлорида калия  $C(KCl)$ , моль/л, в анализируемом растворе:

$$C(KCl) \cdot V_{\text{аликв}} = C(NaOH) \cdot V_{к. т. т.}, \quad (7.1)$$

где  $V_{\text{аликв}}$  – объем аликвотной части анализируемого раствора, мл;  $C(NaOH)$  – концентрация стандартного раствора щелочи, моль/л.

Полученную величину концентрации используют для расчета массы хлорида калия в анализируемой пробе:

$$m(KCl) = C(KCl) \cdot V_{\text{мерн. колбы}} \cdot M(KCl), \quad (7.2)$$

где  $C(KCl)$  – молярная концентрация раствора хлорида калия, моль/л;  $V_{\text{мерн. колбы}}$  – объем мерной колбы, л;  $M(KCl)$  – молярная масса хлорида калия, г/моль.

### Вопросы для защиты работы № 16

1. В чем заключается сущность ионного обмена?
2. Как подготовить катионит к работе?

### Вопросы для защиты темы «Ионный обмен»

1. Классификация методов концентрирования и разделения.
2. Ионный обмен и иониты. Классификация и строение ионитов.
3. Основные закономерности ионного обмена.
4. Применение ионитов в аналитической химии.

## Раздел 8 ОСНОВЫ ХРОМАТОГРАФИИ

В основе метода хроматографии лежат процессы сорбции. Сорбция подразумевает специфическое физико-химическое взаимодействие анализируемого вещества с так называемыми сорбентами. В качестве сорбентов могут использоваться твердые вещества и жидкости: активированный уголь, оксиды кремния и алюминия, целлюлоза и др. Сорбент в хроматографическом анализе называют неподвижной фазой, а растворитель или газ, в котором содержится анализируемое вещество, – подвижной фазой.

Анализируемое вещество может «улавливаться» сорбентом. Это происходит за счет электростатического взаимодействия или межмолекулярных связей, которые возникают между молекулами вещества и молекулами сорбента. Такое «улавливание» и называется сорбцией. Важным является то, что каждое вещество по-своему взаимодействует с сорбентом, т. е. с различной силой сорбируется. Именно специфичность взаимодействия веществ с сорбентом используется для их разделения в методе хроматографии.

Для проведения хроматографического разделения через слой сорбента пропускают анализируемую смесь веществ. При этом каждый компонент смеси вступает в специфическое взаимодействие с сорбентом. Через слой сорбента постоянно пропускают жидкий растворитель или газ. Так как компоненты анализируемой смеси с различной силой взаимодействуют с сорбентом, то через слой сорбента пройдет не смесь веществ, а разделенные отдельные компоненты. Вещества, которые слабо сорбируются, будут быстрее проходить через сорбент. Компоненты смеси, которые способны к образованию более прочных связей с сорбентом, будут дольше находиться в слое сорбента.

Хроматография подразделяется на множество видов. В зависимости от типа подвижной фазы выделяют газовую и жидкостную хроматографию. По способу хроматографирования разделяют колоночную хроматографию и плоскостную. В колоночной сорбент помещают в специальную колонку. В плоскостной хроматографии слой сорбента закрепляют на пластинке или используют в качестве сорбента специальную бумагу.

Хроматографию используют для разделения сложных смесей, качественного анализа компонентов смеси и для определения количественного состава смеси. Наибольшее значение хроматография имеет для анализа органических веществ.

## Применение хроматографии в отраслевом анализе

Хроматографические методы применяют в анализе почв и образцов растительных тканей. Например, бумажная хроматография используется для разделения гумусовых веществ почвы, идентификации свободных аминокислот и сахаров в растительной ткани. Метод тонкослойной хроматографии – для определения природных фитогормонов – ауксинов. Колоночная хроматография используется при выделении гумусовых веществ почвы, количественном определении растительных пигментов – хлорофилла, каротина, ликопина и др. Для анализа большинства продуктов лесохимической переработки – скипидара, канифоли, камфары и др. – может быть применен метод газовой или жидкостной хроматографии.

### *Лабораторная работа № 17*

#### **Газохроматографическое определение органических веществ в смеси**

*Цель работы:* ознакомиться с основами газовой хроматографии, определить содержание органических веществ в смеси.

*Сущность работы.* В методе газовой хроматографии в качестве подвижной фазы используются различные газы-носители: азот, гелий, водород и др. В качестве неподвижной фазы могут быть применены твердые или жидкие сорбенты. В соответствии с этим выделяют газ-адсорбционную и газо-жидкостную хроматографию.

Для проведения газохроматографического анализа используют специальный прибор – хроматограф, основными узлами которого являются колонка с сорбентом и детектор, который позволяет фиксировать анализируемые вещества на выходе из колонки с сорбентом.

Анализируемая смесь веществ в потоке газа-носителя вводится в колонку с сорбентом. Вследствие различной сорбционной способности компонентов смеси в колонке происходит ее разделение. Выходящие из колонки вещества фиксируются детектором. Чем лучше вещества удерживаются сорбентом, тем больше времени они находятся в колонке. Результат хроматографирования графически представляется хроматограммой, на которой каждому компоненту смеси соответствуют отдельные пики. Компоненты смеси идентифицируют по времени нахождения в колонке – время удерживания ( $t_R$ ).

Содержание вещества в смеси пропорционально площади пика на хроматограмме.

Современные хроматографы снабжены компьютерами, которые позволяют проводить качественный и количественный анализ смесей в автоматическом режиме.

С помощью метода газовой хроматографии возможен анализ углеводов, аминокислот, эфирных масел. В лабораторной работе проводится анализ смеси гептана, октана, нонана и ацетона методом внутренней нормализации в автоматическом режиме.

*Реактивы:* стандартная и анализируемая смесь углеводов.

*Посуда и оборудование:* газовый хроматограф с компьютеризированным блоком обработки результатов анализа, микрошприц.

### ***Выполнение работы***

По указанию преподавателя работа может быть выполнена бригадой студентов как демонстрационная.

1. В соответствии с инструкцией включают хроматограф. Прибору дают прогреться в течение 30 мин.

2. Включают компьютер и запускают программу UniChrom. В соответствии с инструкцией к программе в нужное поле вводят состав стандартной смеси гептана, октана, нонана и ацетона. Прибор готовят к вводу пробы в колонку.

3. В хроматографическую колонку микрошприцем вводят стандартную смесь веществ. Регистрируют и автоматически обрабатывают хроматограмму стандартной смеси, после чего повторяют еще два раза.

4. В колонку прибора вводят анализируемую смесь веществ и регистрируют хроматограмму. Для увеличения точности анализа этот процесс необходимо выполнить три раза.

5. Используя запрограммированные возможности приложения UniChrom, осуществляют расчет содержания каждого компонента в анализируемой смеси.

### **Вопросы для защиты работы № 17 и темы «Основы хроматографии»**

1. Явление сорбции и его использование в хроматографии.
2. Классификация хроматографических методов анализа.
3. Качественный и количественный хроматографический анализ.
4. Основы газовой хроматографии. Основные узлы газового хроматографа. Типы неподвижной и подвижной фаз.
5. Аналитические возможности хроматографии.

## ЛИТЕРАТУРА

### *Основная*

1. Цитович, И. К. Курс аналитической химии: учебник / И. К. Цитович. – 8-е. изд. – СПб.: Лань, 2004. – 496 с.
2. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: учебник / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 256 с.
3. Мечковский, С. А. Аналитическая химия / С. А. Мечковский. – Минск: Университетское, 1991. – 333 с.

### *Дополнительная*

1. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: учебник для вузов / под ред. О. М. Петрухина. – М.: Химия, 2001. – 496 с.
2. Васильев, В. П. Аналитическая химия: учебник. В 2-х кн. Кн. 2%: Физико-химические методы анализа / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2002. – 384 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА.....	4
Общие требования.....	4
Работа в лаборатории и организация рабочего места .....	4
Оформление лабораторных работ и составление отчета.....	5
ГЛАВА 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	8
Раздел 1. Кондуктометрический метод анализа.....	8
Лабораторная работа № 1. Определение кислоты кондуктометрическим титрованием.....	9
Раздел 2. Потенциометрический метод анализа.....	14
Лабораторная работа № 2. Определение значения рН раствора с использованием стеклянного электрода.....	17
Лабораторная работа № 3. Определение нитрат-иона методом прямой потенциометрии.....	18
Лабораторная работа № 4. Кислотно-основное потенциометрическое титрование. Определение массы кислоты в растворе.....	23
Лабораторная работа № 5. Окислительно-восстановительное потенциометрическое титрование. Определение железа (II).....	27
Лабораторная работа № 6. Осадительное потенциометрическое титрование. Определение галогенид-ионов...	29
ГЛАВА 3. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	33
Раздел 3. Молекулярная абсорбционная спектроскопия (Спектрофотометрия и фотоколориметрия).....	33
Лабораторная работа № 7. Спектрофотометрическое определение перманганат-иона.....	39
Лабораторная работа № 8. Определение меди (II) в виде аммиачного комплекса.....	42
Лабораторная работа № 9. Определение железа (III) в виде тиоцианатного комплекса.....	44

Лабораторная работа № 10. Фотоколориметрический анализ окрашенных веществ по собственному поглощению.....	46
Раздел 4. Турбидиметрия и нефелометрия.....	50
Лабораторная работа № 11. Турбидиметрическое определение сульфатов.....	53
Лабораторная работа № 12. Определение сульфатов методом нефелометрического титрования.....	56
Раздел 5. Эмиссионная фотометрия пламени.....	59
Лабораторная работа № 13. Определение натрия и калия в растворе методом фотометрии пламени.....	61
Раздел 6. Рефрактометрия .....	67
Лабораторная работа № 14. Идентификация органических веществ методом рефрактометрии .....	69
Лабораторная работа № 15. Рефрактометрическое определение водорастворимых органических веществ.....	71
ГЛАВА 4. Методы разделения и концентрирования.....	74
Раздел 7. Ионный обмен.....	74
Лабораторная работа № 16. Определение хлорида калия с применением ионного обмена .....	76
Раздел 8. Основы хроматографии .....	79
Лабораторная работа №17. Газохроматографическое определение органических веществ в смеси .....	80
ЛИТЕРАТУРА.....	82

Учебное издание

**Ковганко Владимир Николаевич**

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

Учебно-методическое пособие

Редактор *Е. И. Гоман*  
Компьютерная верстка *В. Н. Ковганко*

Подписано в печать . формат 60×86  $\frac{1}{16}$  .  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 4,8. Уч.-изд. л. 5,1.  
Тираж экз. Заказ .

Отпечатано в Центре издательско-полиграфических  
и информационных технологий учреждения образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220006. Минск, Свердлова, 13а.  
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.  
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.