

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

Е.В.Сальникова, Т.Г.Мишукова

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Рекомендовано ученым советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по программам высшего образования по направлениям подготовки 06.03.01 Биология, 06.03.02 Почвоведение, 05.03.06 Экология и природопользование, 04.03.01 Химия, специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

Оренбург
2017

УДК 543.24(075.8)
ББК 24.4 я 73
С 16

Рецензент - доктор биологических наук, профессор Г.В. Карпова

Сальникова, Е.В.
С 16 Инструментальные методы анализа. Теоретические основы и практическое применение: учебное пособие / Е.В. Сальникова, Т.Г. Мишукова; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2017. – 121 с.
ISBN 978-5-7410-1725-8

В учебном пособии приводится теоретический материал, рассматриваются основы и правила выполнения лабораторного эксперимента оптическими и электрохимическими методами анализа. Порядок изложения материала соответствует логике развития.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по программам ФГОС ВО по направлениям подготовки 06.03.01 Биология, 06.03.02 Почвоведение, 05.03.06 Экология и природопользование, 04.03.01 Химия, специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

УДК 543.24(075.8)
ББК 24.4 я 73

ISBN 978-5-7410-1725-8

© Сальникова Е.В.,
Мишукова Т.Г., 2017
© ОГУ, 2017

Содержание

Введение	5
1 Теоретические основы инструментальных методов анализа.....	6
1.1 Абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия).....	6
1.1.1 Характеристика светового потока.....	6
1.1.2 Закон Бугера–Ламберта – Бера.....	9
1.1.3 Спектр поглощения.....	11
1.1.4 Молярный коэффициент светопоглощения.....	13
1.1.5 Проверка подчинения растворов основному закону светопоглощения	14
1.1.6 Количественный анализ по светопоглощению.....	16
1.1.7 Методы измерения концентрации растворов.....	18
1.1.8 Спектрофотометрическое титрование.....	22
1.1.9 Нефелометрия и турбидиметрия.....	24
1.1.10 Взаимодействие света с дисперсной системой.....	26
1.1.11 Метод нефелометрии.....	27
1.1.12 Метод турбидиметрии.....	29
1.2 Эмиссионная спектроскопия.....	30
1.2.1 Пламенная спектрофотометрия.....	31
1.2.3 Люминесцентный анализ.....	32
1.2.4 Спектры поглощения и спектры люминесценции.....	35
1.3 Электрохимические методы анализа.....	39
1.3.1 Электролиз. Понятие о поляризации.....	40
1.3.2 Полярография и амперометрическое титрование.....	44
1.3.3 Индикаторные электроды, применяемые в полярографии.....	51
1.3.4 Амперометрическое титрование.....	53
1.3.5 Кондуктометрия. Теоретические основы метода.....	58
1.3.6 Классификация методов кондуктометрии.....	60
1.3.7 Кондуктометрическое титрование.....	60
1.3.8 Потенциометрический анализ. Ионметрия.....	63

1.3.9 Электроды сравнения.....	64
1.3.10 Потенциометрическое титрование.....	66
1.3.12 Химические реакции и электроды, применяемые в потенциометрии	68
1.3.13 Кулонометрический метод анализа. Теоретические основы метода...	70
2 Лабораторные работы по инструментальным методам анализа.....	73
2.1 Лабораторная работа № 1. Спектрофотометрическое определение железа (III) методом добавок.....	73
2.2 Лабораторная работа № 2. Определение молярных коэффициентов светопоглощения хрома и марганца при их совместном присутствии в растворе методом фотоколориметрии.....	75
2.3 Лабораторная работа № 3. Турбидиметрическое определение концентрации иона кальция методом градуировочного графика.....	78
2.4 Лабораторная работа № 4. Количественное определение Fe^{3+} методом фотометрического титрования.....	80
2.5 Лабораторная работа № 5. Потенциометрическое титрование смеси сильной и слабой кислоты.....	83
2.6 Лабораторная работа № 6. Определение малых количеств Na_2CO_3 или HCl в разбавленных растворах.....	86
2.7 Лабораторная работа № 7. Кондуктометрическое определение щелочи и карбоната натрия в их смеси.....	89
3 Задачи, тесты по инструментальным методам анализа.....	91
3.1 Примеры решения задач.....	91
3.2 Тесты по оптическим методам анализа.....	103
3.2 Тесты по электрохимическим методам анализ.....	109
Список использованных источников.....	116
Приложение А Общие указания при проведении лабораторных работ по спектрофотометрическому методу анализа.....	117
Приложение Б Значения предельной эквивалентной электропроводности ионов в водных растворах.....	121

Введение

Современная наука, техника и промышленность в своем постоянном развитии используют высокочувствительные методы анализа, а том числе абсорбционные (фотоколориметрические) и электрохимические. В различных материалах часто требуется быстрое количественное определение как основных компонентов, так и примесей. Эти методы успешно применяются для установления очень многих элементов периодической системы в широком диапазоне концентраций от 10^{-5} % до 90-100%.

В предлагаемом учебном пособии рассмотрены теоретические основы и практическое применение фотометрических и электрохимических методов анализа и рекомендуются лабораторные работы с использованием доступных приборов. Подробно изложены графические построения, позволяющие извлекать из рисунков нужные числовые показатели для расчетов результатов анализа. В основе расчетов лежат законы, приведенные в теоретическом материале. Для успешного освоения курса студентам необходимы ранее приобретенные знания из курсов математики, физики, компьютерной графики.

В настоящем учебном пособии рассматриваются абсорбционные методы (фотоколориметрия, турбидиметрия, нефелометрия), эмиссионная спектрофотометрия (люминесцентный анализ, фотометрия пламени), электрохимические методы (амперометрия и полярография; высокочастотное титрование и кондуктометрия; потенциометрия и потенциометрическое титрование).

Часть 1 Теоретические основы инструментальных методов анализа

1.1 Абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия)

Метод абсорбционной спектроскопии (спектрофотометрия) относится к оптическим методам анализа, основанный на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением в ультрафиолетовой (УФ), видимой и инфракрасной (ИК) областях спектра, а именно на избирательном поглощении электромагнитного излучения однородными нерассеивающими системами.

1.1.1 Характеристика светового потока

Свет представляет собой электромагнитное излучение с различными длинами волн. Электромагнитное излучение может быть охарактеризовано следующими параметрами: длиной волны λ , частотой ν и соответствующей им энергией E (таблица 1.1)

Основными единицами измерения длин волн в УФ и видимой областях спектра служат нанометры, в ИК области - микрометры

$$1 \text{ нм} = 1 \text{ мкм} = 10^{-3} = 10^{-6} \text{ мм} = 10^{-9} \text{ м} = 10 \text{ \AA} \text{ (ангстрем)}$$

Набор длин волн представляет собой электромагнитный спектр излучения. Оптический спектр охватывает ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области.

Ультрафиолетовой области соответствуют электромагнитные колебания с длинами волн 200-400 нм, видимой области - 400-700 нм, инфракрасной – от 0,7 до 1000 мкм.

Таблица 1.1 – Электромагнитный спектр излучения (область оптических спектров)

Спектральная область	Длина волн λ , нм	Энергия E , эВ	Процессы, протекающие в результате поглощения (излучения)
Ультрафиолетовая: вакуумная	< 200		Электронные переходы
близкая	200-400	$10^2 - 10$	
Видимая	400-700	$10 - 1,0$	Электронные переходы
Инфракрасная: близкая	$700 - 1,5 \cdot 10^3$	$1 - 10^{-2}$	Колебания молекул Колебания молекул Вращение молекул
фундаментальная	$1,5 \cdot 10^3 - 7,5 \cdot 10^4$		
далекая	$7,5 \cdot 10^4 - 10^6$		

Вещества в зависимости от их природы и концентрации в растворе способны поглощать электромагнитные излучение в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. Это свойство веществ применяется в количественном химическом анализе, в частности, в спектрофотометрии и фотоколориметрии. Абсорбционная спектроскопия основана на избирательном поглощении световой энергии частицами, молекулами или ионами вещества в растворе (рисунок 1.1).

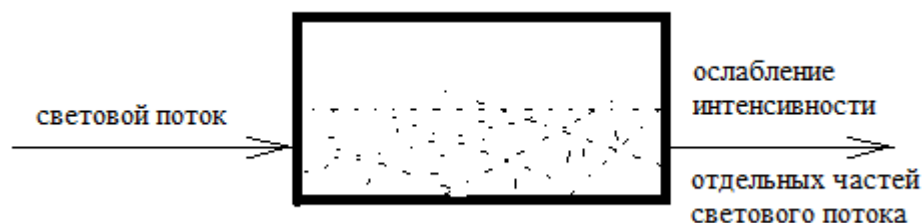


Рисунок 1.1 –Поглощение светового потока частицами вещества

Спектр, который в этом случае наблюдается, называется спектром поглощения (рисунок 1.2).

В видимой части спектра воспринимаемый цвет есть результат избирательного поглощения этим веществом определенного участка сплошного спектра электромагнитного излучения. Цвет раствора всегда является дополнительным к цвету поглощенного излучения (таблица 1.2)

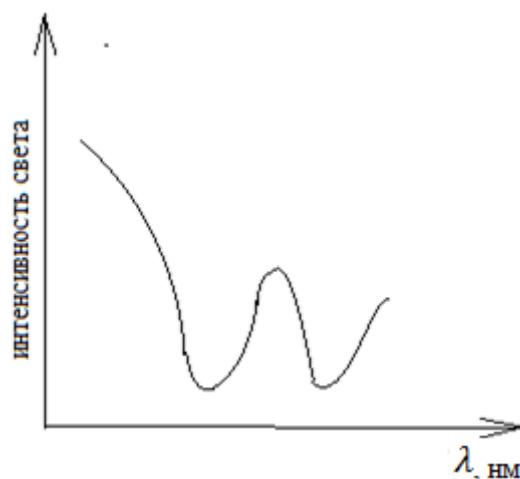


Рисунок 1.2 – Спектр поглощения

Таблица 1.2 – Наблюдаемые цвета и соответствующие им поглощенные участки спектра

Интервал длин волн поглощенного излучения λ , нм	Цвет поглощенного излучения	Наблюдаемый цвет (дополнительный цвет)
380 – 420	Фиолетовый	Желто – зеленый
420 – 440	Синий	Желтый
440 – 470	Голубой	Оранжевый
470 – 500	Голубовато – зеленый	Красный
500 – 520	Зеленый	Пурпурный
520 – 550	Желто – зеленый	Фиолетовый
550 – 580	Желтый	Синий
580 – 620	Оранжевый	Голубой
620 – 680	Красный	Голубовато – зеленый
680 - 780	Пурпурный	зеленый

1.1.2 Закон Бугера–Ламберта – Бера

Между количеством поглощенной световой энергии, толщиной слоя поглощающего вещества и его количеством существует определенная зависимость, выражаемая основным законом светопоглощения – законом Бугера – Ламберта-Бера. Основной закон светопоглощения выведен для монохроматического света.

$$I_l = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l C} \quad (1.1)$$

Или в логарифмической форме:

$$\lg \frac{I_0}{I_l} = \varepsilon l C \quad (1.2)$$

где C - концентрация вещества, поглощающего свет, моль/дм³, г/см³, др.;

l - толщина слоя раствора, поглощающего свет;

ε - постоянная величина, называемая молярным коэффициентом светопоглощения (индивидуальна для каждого вещества);

I_0 - интенсивность падающего на раствор светового потока;

I_l - интенсивность прошедшего через раствор светового потока.

Величина $\lg \frac{I_0}{I_l}$ является важной характеристикой раствора, поглощающего свет, и называется оптической плотностью и обозначается буквой A .

$$A = \lg \frac{I_0}{I_l} \quad (1.3)$$

Таким образом,

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (1.4)$$

Оптическая плотность раствора прямопропорциональна произведению молярной концентрации поглощающего свет вещества и толщине слоя раствора.

Физический смысл этого закона заключается в следующем: растворы одного и того же вещества при одинаковой концентрации и толщине слоя поглощают равное количество световой энергии, т.е. светопоглощение таких растворов одинаково. Если молярную концентрацию C выражают в моль/дм³, толщину поглощающего слоя l в см, то ε - называется молярным коэффициентом

светопоглощения, который показывает величину оптической плотности одномолярного раствора при толщине слоя 1 см. Эта величина характеризует интенсивность окраски данного вещества в растворе. Значение ε для различных веществ колеблется в широких пределах: от единиц (например, для хлоридов редкоземельных металлов) до сотен тысяч (например, для дитизонатов металлов, красителей и т.п.)

Для одного и того же вещества величина коэффициента светопоглощения зависит от длины волны излучения. В связи с этим в количественном анализе по светопоглощению после выбора реакции, дающей соединение с возможно большей величиной ε , необходимо экспериментально установить зависимость $\varepsilon = f(\lambda)$. На основании этой зависимости для количественных определений выбирают такую длину волны, при которой данное соединение будет иметь максимальное значение коэффициента светопоглощения.

Отношение интенсивности светового потока, прошедшего через раствор, к интенсивности потока, падающего на раствор $\frac{I}{I_0}$, называют светопропусканием и обозначают T , выражают в долях или процентах.

Таким образом,

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1.5)$$

Или

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% \quad (1.6)$$

Отрицательный десятичный логарифм светопропускания называют оптической плотностью и обозначают буквой A

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = -\lg T \quad (1.7)$$

Чаще коэффициент светопропускания T выражают в процентах

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% \quad (1.8)$$

Величина T , отнесенная к толщине слоя в 1 см, называется коэффициентом светопропускания.

Закон Бугера – Ламберта – Бера справедлив только для монохроматического излучения в средах с постоянным коэффициентом преломления.

1.1.3 Спектр поглощения

Растворы поглощают световые потоки с различными длинами волн неодинаково. Спектр поглощения – это индивидуальная характеристика вещества, т.к. зависит от оптических свойств молекул и ионов данного вещества. Его обычно представляют в виде графика (рисунок 1.3), на котором по оси абсцисс откладывают длины волн или волновые числа (величины, обратные длинам волн, выраженные в обратных сантиметрах – см^{-1}). На ординате откладывают оптическую плотность (A) или коэффициент светопропускания (T), допускается также молярный коэффициент поглощения (ϵ), или логарифмы молярных коэффициентов поглощения (рисунок 1.3).

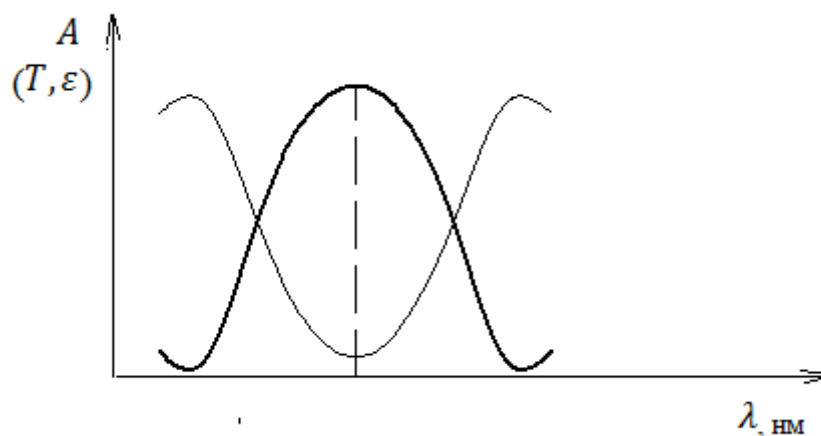
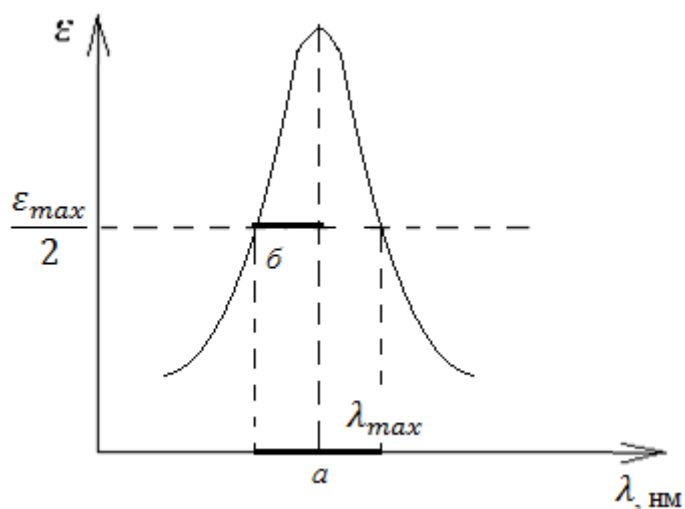


Рисунок 1.3 – Кривая светопоглощения окрашенного соединения (спектральная характеристика)

Основной характеристикой спектральной линии или участка спектра является их положение в спектре. Оно определяется длиной волны или частотой. Полоса поглощения характеризуется тремя основными параметрами: максимальным значением коэффициента поглощения ϵ , длиной волны λ , соответствующей ϵ_{max} и эффективной шириной полосы 2δ (рисунок 1.4). Чем

больше значение $2b$, тем труднее анализировать смесь соединений из-за наложения полос поглощения, соответствующих отдельным компонентам смеси.

Количественный анализ по светопоглощению следует проводить при длине волны λ_{max} , отвечающей ϵ_{max} , т.к. ошибка определения концентраций в этом случае будет наименьшая. Если длина волны максимума поглощения по каким-либо причинам недоступна для использования, то измерения производят при длине волны, возможно более близкой к максимуму.



a - участок максимального значения ϵ ; b – полуширина полосы поглощения на высоте $a/2$

Рисунок 1.4 – Параметры, характеризующие полосу поглощения в спектре

Выделение участка спектра с λ_{max} на практике производят с помощью монохроматоров. В качестве монохроматоров в фотоколориметрических и спектрофотометрических приборах чаще всего применяют диспергирующие призмы и узкополосные светофильтры. Диспергирующие призмы используются в фотоэлектроколориметрах и фотометрах и позволяют выделять участок спектра с шириной от одного до пяти нм. Обычно цвет светофильтра соответствует тому участку спектра, который этим светофильтром пропускается.

Чувствительность определения повышается с увеличением степени монохроматизации потока лучистой энергии.

В зависимости от ширины полосы выделяемого спектра (другими словами – монохроматизации применяемого света) в методах анализа по светопоглощению различают фотоколориметрию и спектрофотометрию.

Спектрофотометрический анализ отличается от фотоколориметрического не только большими возможностями в связи с широким диапазоном длин волн, но и большей точностью, так как в этом случае используется монохроматическое излучение.

Приборы, применяемы в фотоколориметрии: фотоэлектроколориметры, фотометры; в спектрофотометрии – различные типы спектрофотометров.

1.1.4 Молярный коэффициент светопоглощения

Молярный коэффициент поглощения ϵ характеризует степень поглощения электромагнитного излучения каким-либо веществом.

Молярный коэффициент поглощения зависит от природы проходящего света, от температуры и не зависит от концентрации и толщины слоя раствора, т.е. при определенной длине волны и температуре молярный коэффициент поглощения представляет собой постоянную для данного соединения величину и является индивидуальной характеристикой вещества, по которой можно судить о природе исследуемого вещества, чувствительности реакции, применяемой для его определения, что можно видеть из уравнения (1.4). Чем больше ϵ , тем меньшие количества вещества могут быть определены, исходя из того, что A можно измерить достаточно надежно, если $A \geq 0,05$.

Таким образом, для повышения чувствительности определения необходимо выбирать такие реакции, в результате которых образуются соединения, обладающие большими значениями ϵ .

В практической работе иногда необходимо рассчитать значение ϵ для данного случая. Измерение $A = \epsilon$ невозможно, так как оптическая плотность 1 М растворов намного превышают те значения, которые доступны измерению. Наиболее просто получить представление о значении ϵ путем расчета по формуле:

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{A_{\lambda}}{C \cdot l} \quad (1.9)$$

где A_{λ} – оптическая плотность раствора с концентрацией 1 моль/дм³.

Однако расчет по формуле (1.9) не всегда дает представление об истинном значении ε , т.е. такой величине, которая характеризует поглощение излучения с длиной волны λ одним молем вещества. Чаще всего по формуле (1.9) вычисляют лишь среднюю величину $\bar{\varepsilon}$. Это происходит потому, что для расчета истинного значения ε_{λ} по формуле необходимо соблюдать ряд условий:

- 1) излучение, падающее на исследуемый объект, должно быть строго монохроматичным;
- 2) при данной длине волны должен поглощать только один тип частиц;
- 3) истинная концентрация поглощающих частиц в растворе должна быть известна;
- 4) данный индивидуальный тип частиц не должен взаимодействовать ни с какими другими компонентами раствора, в том числе и с растворителем;
- 5) на поглощение данных частиц не должна влиять ионная сила раствора.

На практике каждое из этих условий сложно выполнить.

При измерении концентрации реагирующих веществ в широких пределах, а также при изменении концентрации других веществ в растворе наблюдается отклонения от закона поглощения, и средний молярный коэффициент поглощения не остается постоянным. Значение среднего молярного коэффициента поглощения сохраняет постоянство в определенном интервале концентраций, т.е. зависимость $A = f(C)$ остается прямолинейной, что очень существенно при количественном анализе.

1.1.5 Проверка подчинения растворов основному закону светопоглощения

- 1) Построить график зависимости A от C при данной длине волны. Если раствор подчиняется основному закону светопоглощения, то график в

координатах $A = f(C)$ будет представлять прямую линию, идущую через начало координат (рисунок 1.5)

Если графическая зависимость оптической плотности растворов от их концентрации отклоняется от прямолинейной (рисунок 1.5, кривая 2), то раствор в каком-то интервале концентраций не подчиняется основному закону светопоглощения. Основные причины отклонения от закона Бугера–Ламберта – Бера обусловлены изменением величины молярного коэффициента поглощения под влиянием различных факторов, связанных как с изменением природы поглощающего вещества, так и с недостаточной монохроматизацией света.

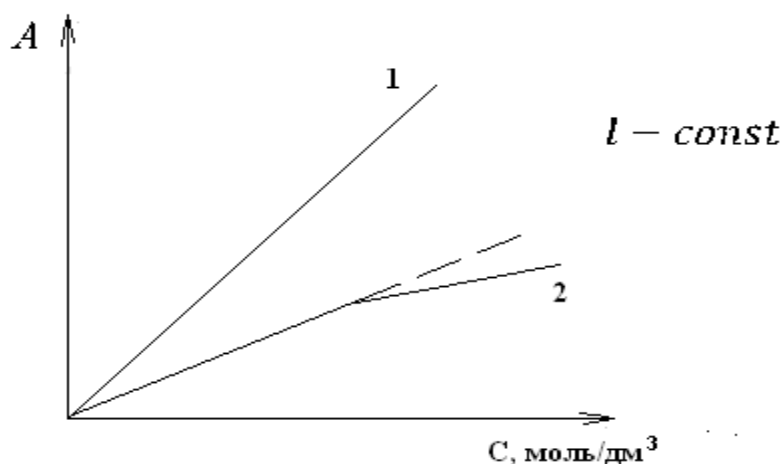


Рисунок 1.5 – Проверка подчинения основному закону светопоглощения:

1 – раствор подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера, 2 – раствор не подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера

2) Взять несколько растворов одного и того же вещества с различной концентрацией, определить A при постоянной толщине светопоглощающего слоя и рассчитать $\varepsilon = \frac{A}{lc}$. Построить график зависимости ε от C . При подчинении раствора закону Бугера – Ламберта – Бера получим прямую, параллельную оси абсцисс(рисунок 1.6).

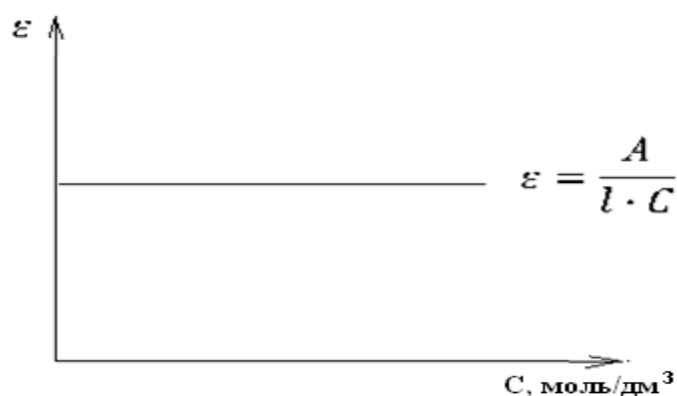


Рисунок 1.6 – Проверка подчинения основному закону светопоглощения

3) Определить оптическую плотность растворов различных концентраций при разных длинах волн. Если раствор подчиняется основному закону светопоглощения, то получают серию кривых одной и той же формы независимо от толщины слоя раствора или концентрации вещества в растворе, сохраняющих положение максимума поглощения при одной и той же длине волны (рисунок 1.7)

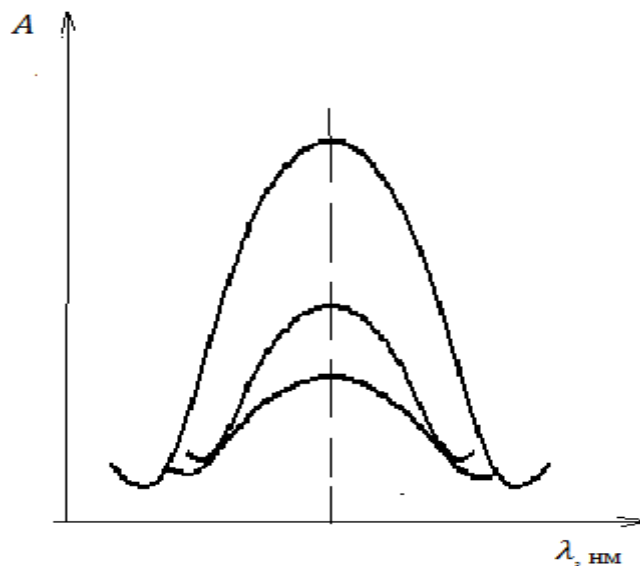


Рисунок 1.7 – Проверка подчинения основному закону светопоглощения

1.1.6 Количественный анализ по светопоглощению

Количественное определение веществ по светопоглощению основано на применении закона Бугера – Ламберта – Бера. Для определения концентрации

раствора обычно используют уравнение $A = \varepsilon \cdot l \cdot C$. Оптическую плотность исследуемого раствора измеряют на фотоколориметре или спектрофотометре и затем расчетным или графическим путем определяют концентрацию.

В основе любого метода измерения интенсивности светопоглощения лежит определение ослабления светового потока после прохождения через раствор поглощающего вещества. Обычно сравнивают два потока: один, проходящий через исследуемый раствор, другой – через раствор сравнения (раствор, содержащий все реактивы, кроме определяемого вещества) или растворитель.

При определении концентрации исследуемого вещества работают в такой последовательности:

- 1) выбирают длину волны поглощаемого излучения (λ_{max}), при которой измеряют оптическую плотность;
- 2) строят градуировочный (калибровочный) график;
- 3) определяют оптическую плотность исследуемого раствора.
- 4) по градуировочному графику определяют концентрацию исследуемого вещества.

Для определения λ_{max} снимают спектр поглощения, т.е. определяют оптическую плотность раствора при различных длинах волн, строят график зависимости оптической плотности от длины волны.

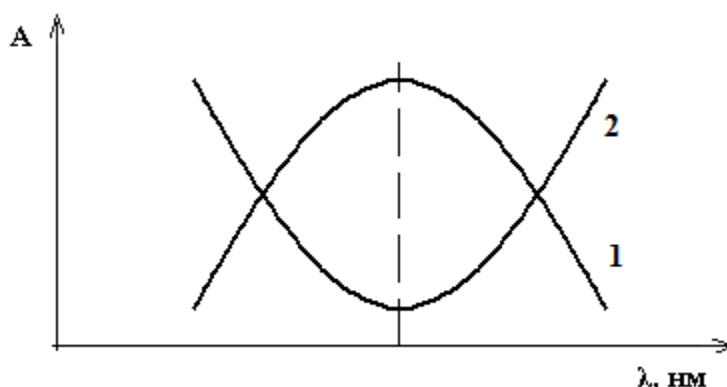


Рисунок 1.8 – Поглощение света: 1 – веществом; 2 - светофильтром

Исходя из полученной спектральной характеристики (рисунок 1.8), выбирают такой светофильтр, при котором максимуму поглощения раствора соответствует минимуму поглощения светофильтра.

1.1.7 Методы измерения концентрации растворов

А) Графический метод

Построение градуировочного (калибровочного) графика.

Для получения калибровочного графика строят зависимость $A = f(C)$. Для этого измеряют оптическую плотность растворов с различной концентрацией (так называемых стандартных) при длине волны, соответствующей максимуму оптической плотности (т.е. при выбранном светофильтре). Результаты измерений наносят на график (рисунок 1.9): по оси ординат откладывают значения A , а по оси абсцисс – концентрации растворов. При этом должны получить прямую, проходящую через начало координат. Определив затем оптическую плотность исследуемого раствора (A_x), по градуировочному графику находят его концентрацию (C_x). Следует иметь в виду, что построение градуировочного графика является одновременно и проверкой подчинения закону Бугера – Ламберта – Бера. При этом, если построение дает прямолинейную зависимость, то закон выполняется.

Отклонение от прямой будет свидетельствовать о невыполнении этого закона. В этом случае для решения аналитической задачи можно перейти к более низким концентрациям растворов или к более узким интервалам концентраций.

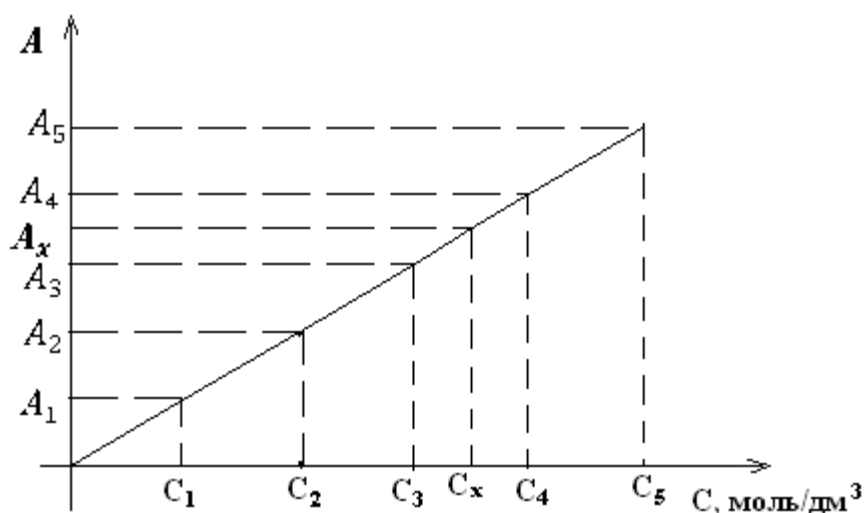


Рисунок 1.9 – Определение концентрации анализируемого вещества по градуировочному графику

Б) *Определение концентрации вещества в растворе дифференциальным методом*

Дифференциальный спектрофотометрический метод анализа применяется главным образом в тех случаях, когда необходимо:

- 1) определить большие концентрации вещества, при которых начинает нарушаться закон Бугера-Ламберта-Бера или когда оптическая плотность выходит за пределы шкалы прибора;
- 2) устранить мешающее влияние посторонних компонентов;
- 3) исключить влияние поглощающего свет реактива.

В этом методе оптическую плотность исследуемого и эталонного растворов измеряют не относительно чистого растворителя или реактивов с нулевым поглощением, а относительно некоторого стандартного раствора определяемого вещества с концентрацией C_0 .

Готовят серию эталонных растворов определяемого вещества различных концентраций C_1, C_2, C_3, C_4 и т.д. и раствор сравнения с концентрацией C_0 . Определяют оптическую плотность эталонных растворов относительно раствора сравнения A'_1, A'_2, A'_3, A'_4 и т.п. Строят калибровочный график, принимая за начало отсчета концентрацию раствора сравнения C_0 . Затем определяют A'_x исследуемого раствора относительно раствора сравнения и находят по градуировочному графику концентрацию C_x .

Можно определить концентрацию исследуемого раствора расчетным способом. Для этого готовят раствор сравнения (C_0), эталонный раствор ($C_{эт}$) и измеряют $A'_{эт}$ и A'_x по отношению к раствору сравнения. Интенсивность светового потока I_1 , проходящего через раствор сравнения, рассчитывают по основному закону светопоглощения:

$$I_1 = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l C_0}$$

где I_0 - интенсивность падающего света.

Интенсивность светового потока, прошедшего через эталонный раствор:

$$I_{эт} = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l C_{эт}}$$

Интенсивность светового потока, прошедшего через исследуемый раствор:

$$I_x = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l C_x}$$

Отсюда находят, что

$$\frac{I_1}{I_x} = 10^{\varepsilon l (C_x - C_0)}$$
$$\lg \frac{I_1}{I_x} = A'_x = \varepsilon l (C_x - C_0)$$

Аналогично

$$A'_{\text{эт}} = \varepsilon l (C_{\text{эт}} - C_0)$$

Тогда

$$\frac{A'_x}{A'_{\text{эт}}} = \frac{(C_x - C_0)}{(C_{\text{эт}} - C_0)} \quad (1.10)$$

$$C_x = \frac{A'_x}{A'_{\text{эт}}} \cdot (C_{\text{эт}} - C_0) + C_0$$

Обозначив $\frac{(C_{\text{эт}} - C_0)}{A'_{\text{эт}}} = F$ (фактор пересчета),

Получают

$$C_x = F \cdot A'_x + C_0$$

Обычно величину F находят как среднее арифметическое из пяти-семи определений. Ошибка определения будет тем меньше, чем ближе к единице отношение $\frac{A'_x}{A'_{\text{эт}}}$.

В) Определение концентрации веществ при их совместном присутствии в растворе

Количественный анализ смеси нескольких компонентов основан на аддитивности оптической плотности, т.е. оптическая плотность смеси компонентов, не взаимодействующих друг с другом, равна сумме оптических плотностей каждого компонента смеси при той же длине волны. Так, суммарная оптическая плотность $\sum A_{\lambda_1}$ трехкомпонентного раствора выражается формулой:

$$\sum A_{\lambda_1} = A_{1\lambda_1} + A_{2\lambda_1} + A_{3\lambda_1}$$

Или в общем виде

$$\sum A_{n\lambda_1} = A_{1\lambda_1} + A_{2\lambda_1} + A_{3\lambda_1} + \dots + A_{n\lambda_1} \quad 1.11$$

Это свойство оптической плотности и дает возможность проводить количественное определение веществ при их совместном присутствии в растворе. При этом каждая из парциальных плотностей A равна произведению $A = \varepsilon l C$.

С целью лучшего уяснения этого метода рассмотрим случай, когда нужно определить концентрацию компонентов смеси, состоящей из двух веществ, обозначенных 1 и 2. Спектральные характеристики каждого из веществ в отдельности и их смеси представлены на рисунке 1.10.

Согласно вышеприведенному свойству оптической плотности, спектральная характеристика смеси при графическом ее изображении будет получена путем суммирования величин оптической плотности отдельных компонентов (в нашем случае 1 и 2) при одной и той же длине волны. Так, при λ_1 , отрезок АД равен сумме отрезков СД и ВД. Для определения концентраций компонентов 1 и 2 в смеси измеряют оптическую плотность смеси ($A_{см\lambda_1}$ и $A_{см\lambda_2}$) при двух длинах волн λ_1 и λ_2 , соответствующих максимумам поглощения света веществами 1 и 2.

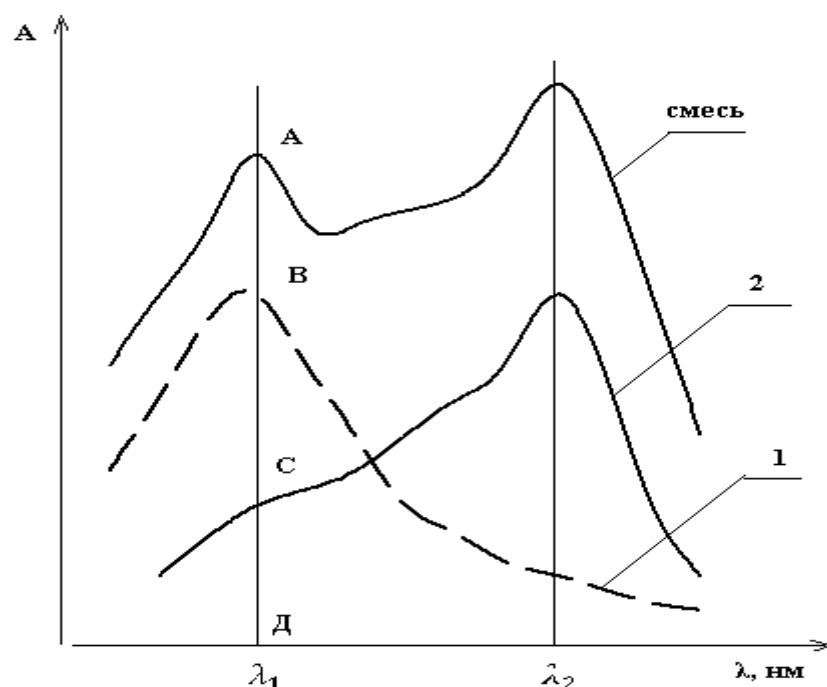


Рисунок 1.10 – Кривые светопоглощения двух веществ (1 и 2) и их смеси

Найденные величины можно записать в виде уравнений:

$$A_{\text{см}\lambda_1} = A_{1\lambda_1} + A_{2\lambda_1} = \varepsilon_{1\lambda_1} \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_{2\lambda_1} \cdot C_2 \cdot l \quad (1.12)$$

$$A_{\text{см}\lambda_2} = A_{1\lambda_2} + A_{2\lambda_2} = \varepsilon_{1\lambda_2} \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_{2\lambda_2} \cdot C_2 \cdot l \quad (1.13)$$

где l – толщина слоя, см;

C_1 и C_2 - концентрации определяемых веществ, моль/дм³;

$\varepsilon_{1\lambda_1}, \varepsilon_{1\lambda_2}$ - молярные коэффициенты поглощения первого компонента при длинах волн λ_1 и λ_2 ;

$\varepsilon_{2\lambda_1}, \varepsilon_{2\lambda_2}$ - молярные коэффициенты поглощения второго компонента при длинах волн λ_1 и λ_2 .

Величины $\varepsilon_{1\lambda_1}; \varepsilon_{2\lambda_1}; \varepsilon_{1\lambda_2}; \varepsilon_{2\lambda_2}$ определяют предварительно для отдельных веществ или берут из таблиц. Величина l , т.е. толщина слоя, известна. Подставив эти величины в выражение 1.12, 1.13 и решая их как два уравнения с двумя неизвестными C_1 и C_2 , получим:

$$C_1 = \frac{\varepsilon_{2\lambda_2} \frac{A_{\text{см}\lambda_1}}{l} - \varepsilon_{2\lambda_1} \frac{A_{\text{см}\lambda_2}}{l}}{\varepsilon_{1\lambda_1} \cdot \varepsilon_{2\lambda_2} - \varepsilon_{2\lambda_1} \cdot \varepsilon_{1\lambda_2}} \quad (1.14)$$

$$C_2 = \frac{\varepsilon_{1\lambda_2} \frac{A_{\text{см}\lambda_1}}{l} - \varepsilon_{1\lambda_1} \frac{A_{\text{см}\lambda_2}}{l}}{\varepsilon_{2\lambda_1} \cdot \varepsilon_{1\lambda_2} - \varepsilon_{1\lambda_1} \cdot \varepsilon_{2\lambda_2}} \quad (1.15)$$

Подобным образом определяют концентрации окрашенных веществ в многокомпонентных системах.

1.1.8 Спектрофотометрическое титрование

Оптические методы могут служить не только для непосредственного определения концентрации вещества, но и для определения точки эквивалентности в процессе титрования при условии, что существует линейная зависимость между величинами светопоглощения и концентрацией вещества в исследуемого растворе.

Таким образом, спектрофотометрическое титрование основано на измерении изменяющейся оптической плотности титруемого раствора при титровании.

Аликвоту анализируемого раствора помещают в кювету, через которую проходит монохроматический поток света, попадающий затем на фотоэлемент, и приступают к титрованию. В процессе титрования измеряют оптическую плотность титруемого раствора. По полученным результатам строят график фотометрического титрования, откладывая по оси ординат оптическую плотность A , а по оси абсцисс – объемы титранта (см^3).

Метод спектрофотометрического титрования имеет ряд преимуществ перед визуальными методами: он более избирателен, позволяет проводить последовательное определение нескольких компонентов из одной пробы, дает возможность анализировать окрашенные растворы с низкой концентрацией определяемого вещества (10^{-1} - 10^{-8} г/дм³).

На рисунке 1.11 представлены кривые спектрофотометрического титрования раствора вещества A раствором B при определенной длине волны:

- 1) A и AB не поглощают, B – поглощает;
- 2) A поглощает, B и AB – не поглощают;
- 3) A и B не поглощают, AB – поглощает;
- 4) A и B поглощают, AB не поглощает;
- 5) B не поглощает; в одном случае AB поглощает больше, чем A ; во втором случае AB поглощает меньше, чем A .

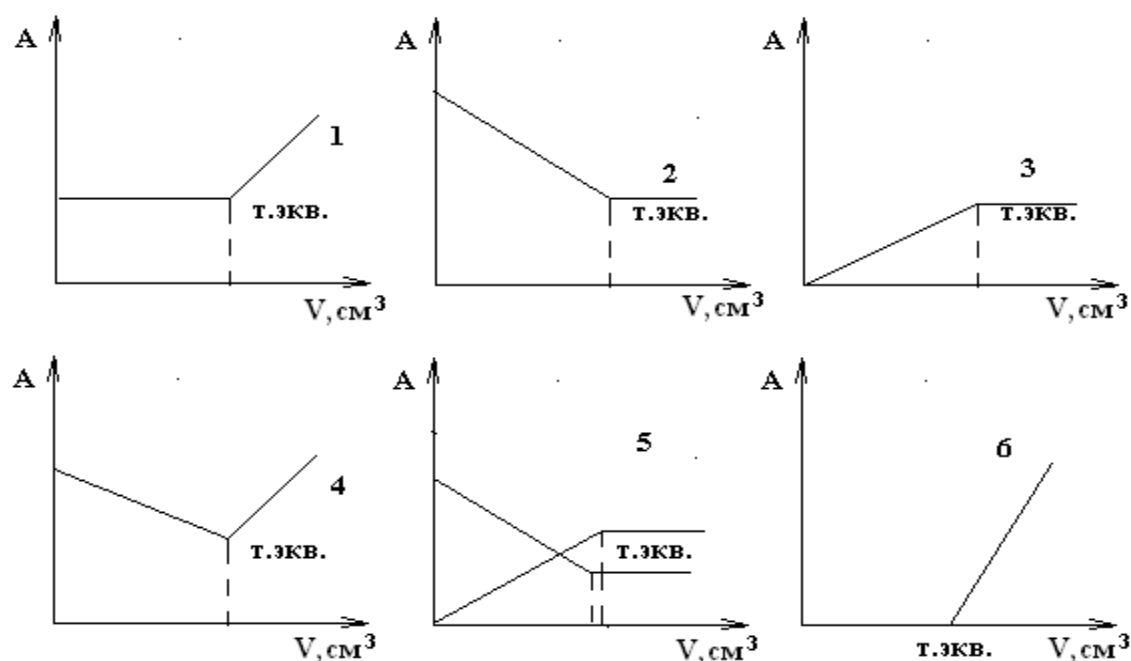


Рисунок 1.11 – Кривые спектрофотометрического титрования

Спектрофотометрическое титрование может быть использовано и тогда, когда ни А, ни В, ни АВ не поглощают. В этом случае используют индикаторы. В качестве последних берут вещества, которые при данной длине волны не поглощают, а образуют поглощающие свет соединения с определяемым веществом, реагентом или продуктом реакции. Например, в случае б: А – не поглощает, В – не поглощает, АВ – не поглощает) (рисунок 1.11).

1.1.9 Нефелометрия и турбидиметрия

Нефелометрия и турбидиметрия – это методы количественного физико-химического анализа, основанные на измерении интенсивности света, рассеянного взвешенными частицами мутной среды или пропущенного этими же средами. При этом мутность во всем объеме фотометрируемой системы должна быть одинаковой, а сама мутная анализируемая система (дисперсная) представляет собой суспензию, эмульсию или взвесь.

Суспензия – дисперсная система, состоящая из двух фаз – жидкой и твердой, где мелкие твердые частицы взвешены в жидкости (например, мутная меловая или глинистая вода). Это грубодисперсные системы, в которых твердые частицы сравнительно быстро оседают на дно или всплывают (система расслаивается).

Дисперсные системы состоят из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью между ними. В дисперсных системах одна из фаз (дисперсная фаза) распределена в виде мелких частиц (кристалликов, капель, пузырьков) в другой фазе (дисперсионной среде). Например, дым, облака, осадки, горные породы, растительные и животные ткани, краски, моющие средства и др.)

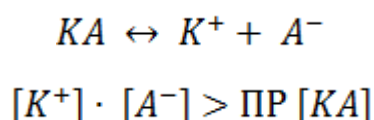
Эмульсия – дисперсная система, состоящая из двух нерастворяющихся друг в друге жидкостей, одна из которых (дисперсная фаза) равномерно распределена в другой (дисперсионная среда). Одной из первых изученных эмульсий было молоко. Эмульсии с водной дисперсионной средой называются прямыми, с водной дисперсионной фазой – обратными. Например, молоко – секрет молочной железы млекопитающих, ценный пищевой продукт. Коровье молоко содержит

около 87 % воды, 4,7 % молочного сахара, 3,9 % жира, 3,2 % белков, 0,7 % минеральных веществ: витаминов, ферментов.

Взвеси – разновидность суспензий, в которых частицы оседают или всплывают очень медленно из-за малой разницы в плотностях дисперсной фазы и дисперсионной среды. Это тонко-дисперсные системы.

В целях нефелометрического или турбидиметрического анализа ионы определяемого элемента или вещества переводят в практически нерастворимое соединение, образующее относительно устойчивую дисперсную систему в начальный период формирования осадка. Этому условию удовлетворяют реакции получения сульфата бария, хлорида серебра, оксалата кальция, а также сульфатов, фосфатов, хлоридов, цианидов свинца и цинка.

Осадок образуется, если произведение концентраций ионов электролита в растворе больше произведения растворимости этого нерастворимого электролита:



где KA - электролит, состоящий из катиона и аниона;

$[K^+]$ и $[A^-]$ - концентрации катиона и аниона в растворе соответственно;

$\text{ПР } [KA]$ - произведение растворимости практически нерастворимого вещества (справочная величина).

Формирование осадка, пригодного для количественного определения, зависит от условий осаждения: концентраций реагирующих веществ, температуры, рН растворов, скорости и порядка приливания растворов и др. эти условия в каждом случае подбираются строго индивидуально и должны быть такими, чтобы образующаяся дисперсная система обладала агрегативной устойчивостью, т.е. сохраняла во времени постоянство размера частиц и равномерность распределения их во всем объеме системы (без расслоения системы, без укрупнения, разукрупнения и взаимодействия дисперсных частиц). В условиях опыта агрегативная устойчивость обеспечивается добавлением сильного электролита, препятствующего межфазовому взаимодействию и

увеличением вязкости среды, что снижает скорость коагуляции (укрупнения частиц и оседание).

1.1.10 Взаимодействие света с дисперсной системой

Под системой в химии принято называть рассматриваемое вещество или совокупность веществ, физически отграниченных от внешней среды, окружающей систему.

При пропускании света через кювету, наполненную суспензией, часть его будет отражена, часть поглощена, а часть рассеяна во всех направлениях. Анализируя мутные системы, интенсивность рассеянного света наблюдают обычно в направлении, перпендикулярном к направлению падающего пучка света (рисунок 1.12).

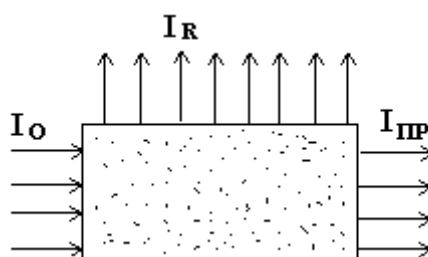


Рисунок 1.12 – Пропускание света через кювету с суспензией

Рассеяние света дисперсными частицами называется эффектом Тиндаля. Теория рассеивания света разработана Рэлеем, Ми и Гансом.

Интенсивность I_R потока рассеянного света подчиняется уравнению Рэля:

$$I_R = I_0 \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_2^2} \cdot \frac{N \cdot V_i^2}{\lambda^4 \cdot r^2} (1 + \cos^2 \beta) \quad (1.16)$$

где n_1 и n_2 – показатели преломления частиц и среды соответственно;

N - общее число светорассеивающих частиц;

V_i - объем одной частицы;

λ - длина волны падающего света;

r - расстояние до приемника рассеянного света;

β - угол между падающим и рассеянным светом.

Т.к. в условиях опыта n_1 и n_2 постоянны, то дробь $\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_2^2}$ можно заменить на F - функцию, зависящую от величины преломления частиц и среды, тогда уравнение Рэлея несколько упрощается

$$I_R = I_o \left[F \cdot \frac{N \cdot V_i^2}{\lambda^4 \cdot r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right] \quad (1.17)$$

Прошедший световой поток наблюдают в направлении падающего светового потока. Интенсивность последнего ослабевает за счет рассеивания, преломления и поглощения анализируемой системой, поэтому $I_{пр} < I_o$. Таким образом $I_{пр}$ связана со свойствами анализируемой системы, в том числе и с количеством анализируемого вещества.

Для получения наиболее точных результатов стандартные растворы следует готовить близкими по составу к анализируемым растворам и фотометрировать их одновременно. Состав образца для анализа должен быть сравнительно простым и содержать определяемый компонент в большем количестве.

Количественное определение анализируемых веществ можно проводить, используя методы калибровочного графика, сравнения со стандартом и добавок.

1.1.11 Метод нефелометрии

Метод нефелометрии основан на измерении интенсивности света, рассеянного дисперсной системой. Эта интенсивность зависит от количества анализируемого вещества, что и используется в количественном анализе. Согласно уравнения Рэлея (1.16)

$$I_R = I_o \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_2^2} \cdot \frac{N \cdot V_i^2}{\lambda^4 \cdot r^2} (1 + \cos^2 \beta)$$

В неизменных условиях опыта показатели преломления частиц n_1 и среды n_2 постоянны, расстояние до приемника рассеянного света r и угол между падающим и рассеянным светом β определены конструкцией прибора, что, позволяет объединить последние величины в k , подставив их в уравнение Рэлея (1.16), и получить:

$$I_R = I_o \cdot k \cdot \frac{N \cdot V_i^2}{\lambda^4} \quad (1.18)$$

Множитель $\frac{1}{\lambda^4}$ характеризует быстрое возрастание интенсивности рассеянного света с уменьшением длины волны падающего света. Учитывая в дальнейших преобразованиях, что N - общее число светорассеивающих частиц связано с концентрацией:

$$N = C \left(\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \right) \cdot N_A \left(\frac{1}{\text{моль}} \right) \cdot V(\text{дм}^3) \quad (1.19)$$

Подставляя (1.19) в (1.18), получим,

$$I_R = I_o \cdot k \cdot \frac{C \cdot N_A \cdot V \cdot V_i^2}{\lambda^4} \quad (1.20)$$

При постоянных значениях V , V_i , λ и N_A можно их включить в коэффициент пропорциональности $k \rightarrow k'$

$$I_R = I_o \cdot k' \cdot C$$

Или

$$\frac{I_R}{I_o} = k' \cdot C \quad (1.21)$$

Уравнение (1.21) показывает, что отношение интенсивности рассеянного света к интенсивности падающего света пропорционально концентрации взвешенных частиц. Это позволяет применять метод калибровочного графика в нефелометрии. График будет линейен (рисунок 1.13).

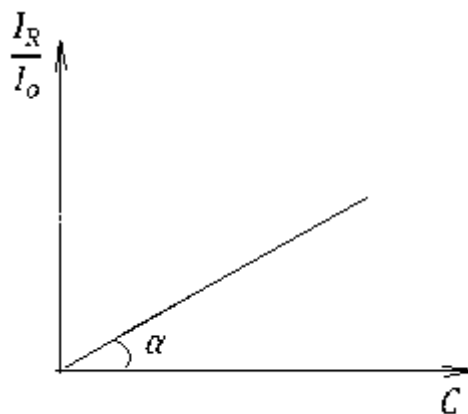


Рисунок 1.13 – Калибровочный график в методе нефелометрии

Если же прибор позволяет измерять не $\frac{I_R}{I_0}$, а $-\lg \frac{I_R}{I_0} = A_{\text{каж}}$, то

$$-\lg \frac{I_R}{I_0} = -\lg k' - \lg C,$$

$$A_{\text{каж}} = -\lg k' - \lg C$$

Тогда для сохранения линейности графика его следует строить в координатах « $A_{\text{каж}} = f(\lg C)$ » (рисунок 1.14).

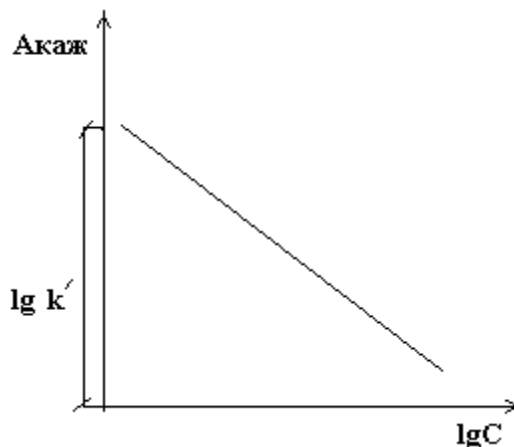


Рисунок 1.14 – Зависимость $A_{\text{каж}}$ от логарифма концентрации вещества

1.1.12 Метод турбидиметрии

Турбидиметрия основана на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через дисперсную систему. Прошедший световой поток наблюдают в направлении падающего светового потока, интенсивность которого ослабевает за счет рассеивания, преломления, поглощения анализируемой системой, поэтому $I_{\text{пр}} < I_0$. Таким образом, $I_{\text{пр}}$ связана со свойствами анализируемой системы, в том числе и с количеством вещества.

При достаточном разбавлении интенсивность прошедшего света подчиняется уравнению, аналогичному формульному выражению основного закона светопоглощения:

$$-\lg \frac{I_{\text{пр}}}{I_0} = -k' \cdot l \cdot C \quad (1.22)$$

где C - молярная концентрация анализируемого вещества, моль/дм³;

l - толщина анализируемого слоя раствора, см;

k' - молярный коэффициент мутности.

$-\lg \frac{I_{\text{пр}}}{I_0}$ можно представить как $A_{\text{каж}}$, тогда

$$A_{\text{каж}} = -k' \cdot l \cdot C \quad (1.23)$$

Из формулы 1.23 следует, что между кажущейся оптической плотностью дисперсной системы и концентрацией при достаточном разбавлении существует пропорциональная зависимость. Эта пропорциональность нарушается, если размер частиц больше $0,1 \lambda$.

Количественный анализ методами нефелометрии и турбидиметрии может быть осуществлен способами, подобными рассмотренным в спектрофотометрии и колориметрии:

- 1) прямая нефелометрия и турбидиметрия;
- 2) нефелометрическое и турбидиметрическое титрование;
- 3) группа методов, основанных на применении химических реакций – стандартов, добавок, калибровочного графика.

1.2 Эмиссионная спектроскопия

Эмиссионный спектральный анализ представляет собой метод определения качественного и количественного химического состава вещества по спектрам излучения атомов и молекул.

Излучать световую энергию могут только атомы, которые находятся в возбужденном состоянии, т.е. получившие избыточную энергию извне. Возбужденное состояние – неустойчивое, через малый промежуток времени около 10^{-8} с атом возвращается или в нормальное состояние или в состояние более низкого возбуждения. При этом освобождается энергия ΔE , которая излучается в виде светового кванта $h\nu$

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1.24)$$

где h - постоянная Планка, равная $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с;

ν - частота излучения, герц.

1.2.1 Пламенная спектрофотометрия

Эмиссионный спектральный анализ – это метод, основанный на изучении спектров испускания (излучения), возникающих под влиянием сильных источников возбуждения (электрическая дуга, высоковольтная искра). Этот метод дает возможность определять элементный состав вещества, т.е. судить о том, какие химические элементы и в каком количестве входят в состав данного вещества.

Пламенная спектрофотометрия или фотометрия пламени является разновидностью эмиссионного спектрального анализа, основана на изучении спектров излучения элементов анализируемого вещества, возникающих под влиянием мягких источников возбуждения, например, пламени. Для получения спектров анализируемый раствор распыляют в пламени.

Метод анализа по фотометрии пламени основан на измерении интенсивности излучения атомов, возбужденных нагреванием в пламени. Для этого вводят раствор исследуемого вещества в виде аэрозоля в пламя газовой горелки при помощи сжатого воздуха. Легко возбуждаемые элементы при этом испускают лучи определенной длины волны и окрашивают пламя. В некотором интервале концентраций интенсивность излучения атомов пропорциональна концентрации атомов в растворе, введенном в пламя (рисунок 1.15).

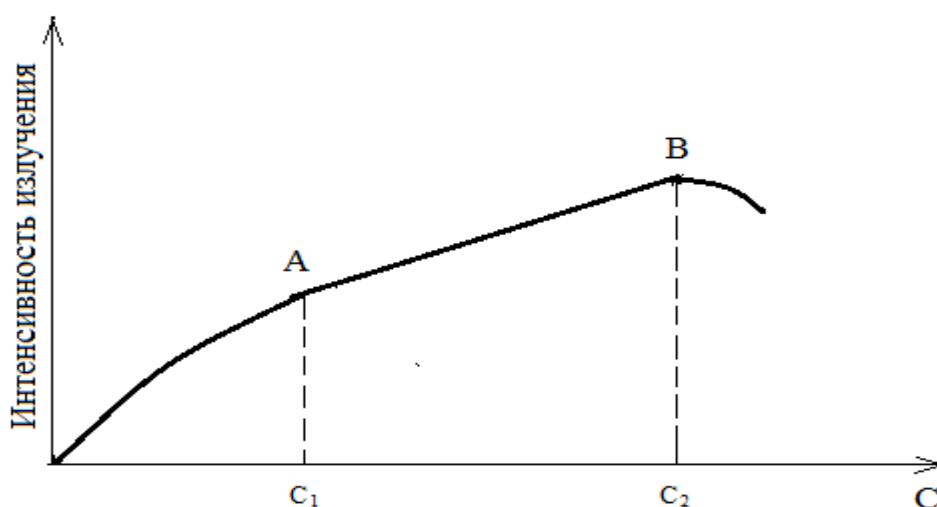


Рисунок 1.15 – Зависимость интенсивности излучения атомов от их концентрации

На прямолинейном участке АВ кривой (рисунок 1.15) зависимость излучения от концентрации излучающего элемента в растворе выражается уравнением:

$$I = K_1 \cdot C \quad (1.25)$$

где K_1 —коэффициент пропорциональности.

Интенсивность излучения определяют при помощи фотоэлемента. Как известно, фототоки, возникающие при освещении фотоэлементов, прямо пропорциональны в определенных пределах интенсивности (I) падающего светового потока

$$I = K_2 \cdot a \quad (1.26)$$

Из уравнений (1.25) и (1.26) находим:

$$K_1 \cdot C = K_2 \cdot a \quad (1.27)$$

$$a = \frac{K_2}{K_1} \cdot C = K \cdot C \quad (1.28)$$

где K - постоянная величина

Таким образом, сила фототока « a » пропорциональна концентрации « C » анализируемого элемента.

1.2.3 Люминесцентный анализ

Люминесцентным анализом называется совокупность методов анализа, основанных на наблюдении явления или измерении интенсивности люминесценции.

По определению Сергея Ивановича Вавилова, основоположника этого метода анализа в нашей стране, люминесценцией называют избыток свечения тела над тепловым (или температурным) излучением того же тела в данной спектральной области при данной температуре и при условии, что это избыточное свечение обладает длительностью не меньше 10^{-10} с.

Для того чтобы вещество светилось, оно должно предварительно поглотить некоторое количество энергии и перейти в возбужденное состояние,

характеризующееся избытком энергии. Часть поглощенной световой энергии перераспределяется по колебательным уровням молекулы, при этом энергия возбуждения превращается в тепловую. При возвращении вещества в нормальное состояние часть избыточной энергии возбуждения выделяется в виде излучения (света) с большей длиной волны.

Длительность возбужденного состояния различна: от миллиардных долей секунды до многих часов, но она всегда больше 10^{-10} с, т.е. превышает длительность световых колебаний. Это и отличает явление люминесценции от рассеяния и отражения света, а также от свечения заряженных частиц, движущихся со скоростью, превышающей скорость света в данной среде. Длительность возбужденного состояния является важной оптической характеристикой вещества.

Явления люминесценции многообразны по свойствам и происхождению. Поэтому существует несколько классификаций, в основу которых положены различные признаки:

- 1) метод возбуждения свечения;
- 2) длительность свечения;
- 3) кинетика процесса свечения.

В зависимости от характера возбуждения свечения различают следующие виды люминесценции:

- а) фотолюминесценция – свечение, возникающее под действием световых лучей оптических частот (видимых и ультрафиолетовых);
- б) катодолюминесценция – возбуждение электронами в разрядной трубке;
- в) анодолюминесценция – возбуждение ионами;
- г) рентгенолюминесценция – свечение, возбуждаемое рентгеновскими лучами;
- д) хемилюминесценция – свечение, возникающее при некоторых химических реакциях и использующее химическую энергию, освобождающуюся при химических превращениях.

По длительности свечения люминесценция разделяется на флуоресценцию и фосфоресценцию. Свечение, заканчивающееся при визуальном наблюдении

одновременно с прекращением возбуждения, называется флуоресценцией. Свечение, продолжающееся некоторое время после прекращения возбуждения называется фосфоресценцией.

По классификации, предложенной С.И.Вавиловым и уточненной В.Л.Левшиным, в основу которой положена кинетика процессов люминесценции, различают свечение дискретных отдельных центров и рекомбинационное свечение.

Свечением дискретных центров принято называть такое свечение, при котором и поглощение и излучение энергии происходит внутри одной и той же системы, как бы внутри одного изолированного центра, например, молекулы, комплекса, иона и пр. Такое свечение часто встречается у газов, у чистых жидкостей, у растворов органических веществ и у внутрикомплексных соединений различных элементов с органическими люминесцентными реагентами.

Рекомбинационное свечение – это свечение, при котором, как правило, поглощение возбуждающей энергии осуществляется одними частицами (например, ZnS), а излучают световые кванты другие частицы (например, Ag, Cu и пр.). Рекомбинационное свечение наблюдается не часто. Примерами сложной рекомбинации могут быть процессы, протекающие при хемилюминесценции или длительное свечение кристаллофосфоров.

К основным характеристикам люминесценции относятся:

- 1) спектры поглощения и люминесценции;
- 2) длительность свечения;
- 3) энергетический и квантовый выход люминесценции;
- 4) интенсивность люминесценции.

1.2.4 Спектры поглощения и спектры люминесценции

Вещества поглощают и испускают свет отдельными порциями – квантами. Кванты света, соответствующие лучам различной длины волны, неодинаковы по своей энергии: чем больше длина волны, тем энергия кванта меньше. Высокая химическая активность УФ лучей по сравнению с активностью видимого света частично и определяется тем, что при их абсорбции поглощаются кванты большей энергии.

Энергия квантов света, выделяющегося при люминесценции, будет меньше, чем энергия квантов возбуждающего света, т.е. длина волны люминесцентного света будет всегда больше, чем длина волны возбуждающего света, за исключением небольших участков спектра, где полосы возбуждения и люминесценции перекрываются. Это положение установлено простыми наблюдениями и известно как правило Стокса: «Спектр люминесценции всегда смещен в сторону длинных волн по сравнению со спектром поглощения».

Расстояние между максимумом спектра люминесценции называется Стоксовым смещением. Величина Стоксова смещения является характеристикой люминесцирующего вещества; чем больше эта величина, тем более надежно определение вещества люминесцентным методом. Кроме того, чем дальше находятся друг от друга спектры поглощения и люминесценции, тем легче отделить с помощью светофильтров спектральный участок возбуждающего спектра от спектрального участка, характерного для люминесценции. Для многих веществ эти спектры зеркально симметричны (рисунок 1.16).

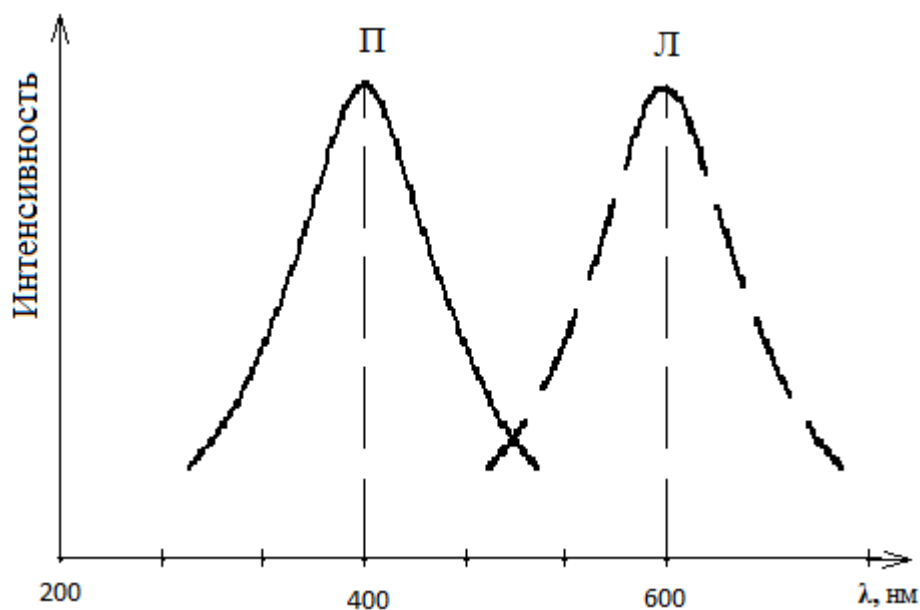


Рисунок 1.16 -Спектр поглощения (П) и спектр люминесценции (Л)

Длительность свечения

Длительность свечения после прекращения возбуждения является одной из важнейших характеристик люминесценции. У различных видов люминесценции длительность свечения отличается друг от друга на 14 порядков: от 10^{-10} до 10^4 с и больше.

Энергетический и квантовый выход люминесценции

С.И.Вавилов показал, что доля энергии, излучаемая люминесцирующими веществами по сравнению с поглощенной энергией, достаточно велика и может достигать 80-90 %.

Полноту преобразования возбуждающей энергии при люминесценции характеризуют энергетическим выходом $B_э$ - физической величиной, равной отношению излучаемой энергии люминесценции $E_л$ к поглощенной энергии возбуждения $E_п$:

$$B_э = \frac{E_л}{E_п} \quad (1.29)$$

Выход люминесценции при фотовозбуждении возрастает пропорционально длине волны возбуждающего света, однако лишь до какого-то предела, после достижения которого возникает некоторое постоянство, а затем начинается быстрое падение выхода. Эта зависимость носит название закона Вавилова. Часто

пользуются величиной квантового выхода B_k - физической величиной, равной отношению числа излученных квантов при люминесценции N_l к числу поглощенных квантов N_n при возбуждении

$$B_k = \frac{N_l}{N_n} \quad (1.30)$$

Т.к. энергия одного кванта $E = h \cdot \nu$, где h - постоянная Планка; ν - частота волн света, то

$$E_l = N_l \cdot h \cdot \nu_l, \quad E_n = N_n \cdot h \cdot \nu_n$$

Соотношение между энергетическим и квантовым выходами следующее:

$$B_3 = \frac{E_l}{E_n} = \frac{N_l \cdot h \cdot \nu_l}{N_n \cdot h \cdot \nu_n} = \frac{\nu_l}{\nu_n} \cdot B_k \quad (1.31)$$

Из 1.31 следует, что квантовый выход больше энергетического. Чем больше квантовый выход люминесценции, тем меньшее количество вещества может быть обнаружено.

В люминесцентном химическом анализе о количестве того или иного вещества судят по интенсивности люминесценции I_l , пропорциональной числу излученных квантов N_l . Путем ряда преобразований найдено, что

$$I_l = K \cdot C \quad (1.32)$$

где K – постоянная;

C -концентрация вещества в растворе.

Эта линейная зависимость сохраняется при низких концентрациях люминесцирующего вещества, поэтому люминесцентный анализ применяется для определения очень малых количеств веществ методом калибровочного графика. Чувствительность люминесцентного анализа очень велика, например, некоторые вещества определяются в концентрации $10^{-6} - 10^{-8}$ г/см³ (соли тербия, витамины, флуоресцеин)

Факторы, влияющие на интенсивность люминесценции:

1) тушение или гашение люминесценции – явление, сопровождающееся уменьшением выхода люминесценции в результате:

- быстрого возвращения возбужденной молекулы в нормальное состояние;

- взаимодействия между возбужденными молекулами и молекулами либо посторонних веществ, либо невозбужденными молекулами самого люминесцирующего вещества;

2) концентрация люминесцирующего вещества. Во многих случаях при увеличении концентрации люминесцирующего вещества (до 10^{-1} моль/дм³) наблюдается «концентрационное» тушение, поэтому в большинстве случаев люминесцентный анализ применяют для определения предельно малых концентраций;

3) температура. При повышении температуры вероятность столкновения молекул увеличивается, что ослабляет свечение. При охлаждении и при увеличении вязкости раствора люминесценция усиливается;

4) примеси. Многие вещества (например, иодид калия, анилин, фенол и др.), добавленные в люминесцирующие растворы, вызывают тушение люминесценции;

5) растворитель и *pH* раствора влияют на цвет и выход люминесценции, поэтому для каждого случая подбираются индивидуально.

Применение люминесцентного анализа

По характеру решаемых задач люминесцентный анализ разделяют на качественный и количественный.

Задачей качественного анализа является обнаружение различия между анализируемыми системами на основе различной люминесценции веществ под действием возбуждения. Качественным люминесцентным анализом пользуются при сортировке семян, стекол, обнаружении микродефектов в металлических изделиях, с целью выявления подделок документов и др.

Количественный люминесцентный анализ используют для определения витаминов (А, В₁ – В₁₂, С, Д, Е, Р, фолиевой кислоты, никотинамида и др.), антибиотиков, лекарственных веществ.

1.3 Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа основаны на применении химических реакций, в результате которых возникает электрический ток, или осуществление которых требует затраты электрической энергии. В настоящее время электрохимические методы применяются в разных областях химии, в том числе в ее фундаментальных разделах – качественном и количественном анализе.

Первым о связи химических и электрических явлений высказался российский ученый Михаил Васильевич Ломоносов, основавший в России (1748г.) химическую лабораторию при Академии наук. В 1791 году итальянский ученый Луиджи Гальвани, анатом и физиолог, основоположник экспериментальной электрофизиологии, обнаружил и исследовал электрические явления при мышечном сокращении нервов лягушки от соприкосновения металлического предмета с одновременным электрическим разрядом (животное электричество). Так было установлено возникновение разности потенциалов при контакте металла с электролитом.

В 1796-1800 г.г. итальянский физиолог и физик Алессандро Вольта, один из основателей учения об электричестве, создал первый химический источник тока, названный вольтовым столбом, и открыл контактную разность потенциалов.

Английский физик Майкл Фарадей, вынашивая идеи о единстве сил природы и исследуя химические действия электрического тока, наряду с другими фундаментальными открытиями, установил в 1833-1834 г. законы электролиза, названные его именем.

В зависимости от типов химических реакций, протекающих в растворах и сопровождающихся поглощением электрической энергии, применяемых приборов и измеряемых физических величин, электрохимические методы количественного анализа разделяют на полярографию, амперометрию, вольтамперометрию, кулонометрию, кондуктометрию, потенциометрию и др. Подразделами в каждом методе возможны как прямые измерения электрических показателей, так и косвенные определения, например, титрование в разных условиях.

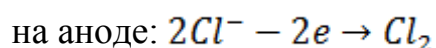
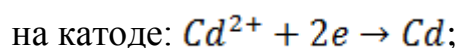
Эффективное применение любого конкретного метода требует знание основ электрохимии, таких как:

- 1) теория поляризации, применяемая в амперометрии и полярографии;
- 2) теория ЭДС;
- 3) учение о равновесных потенциалах и применение их в потенциометрии.

1.3.1 Электролиз. Понятие о поляризации

Процессы, протекающие на электродах при пропускании электрического тока через растворы электролитов, называются электролизом. На поверхности положительного электрода (анода) проходит отдача электронов – протекает реакция электрохимического окисления. На поверхности отрицательного электрода (катода) происходит присоединение электронов – протекает реакция электрохимического восстановления.

Если два электрода из платины опустить в раствор электролита и подключить к внешнему источнику тока, через электролизер начинает проходить ток. Однако ток быстро упадет до нуля и начнет протекать снова лишь при увеличении налагаемого напряжения до определенного значения. Это объясняется тем, что при разряде ионов на электродах в начальный момент вследствие выделения продуктов электролиза образуется гальванический элемент с определенным значением ЭДС (ЭДС – поляризация), которая направлена противоположно прилагаемому внешнему напряжению. Например, при электролизе соли $CdCl_2$ на электродах происходят следующие полуреакции:



Катод становится кадмиевым электродом, анод – хлорным. Величина равновесного потенциала кадмиевого электрода $E_{Cd^{2+}/Cd} = -0,4$ В; хлорного – $E_{Cl_2/2Cl^-} = +1,36$ В. ЭДС получившегося гальванического элемента равна 1,76 В и направлена противоположно внешнему напряжению. Чтобы начался электролиз,

и в цепи наблюдалось резкое увеличение тока, необходимо приложить напряжение гальванического элемента больше ЭДС. Минимальное значение внешнего напряжения, при котором начинается разложение электролита, называется напряжением разложения E_p . Оно в простейшем случае равно разности равновесных потенциалов анодной и катодной реакций E_p и потенциала E_{V_R} , необходимого для преодоления сопротивления электролизера R , слагающегося из сопротивлений электролита и всей электрической схемы $E = E_p + E_{V_R}$. Однако практически разряд катиона происходит при несколько более отрицательных, а аниона – более положительных значениях потенциалов, чем теоретические. Это связано с тем, что при прохождении электрического тока через электрохимические системы наблюдается изменение потенциалов электродов по сравнению с равновесными значениями – так называемая поляризация электродов. Количественно поляризация определяется величиной сдвига потенциала электрода от его равновесного значения, при этом потенциал катода смещается в сторону более отрицательных, а потенциал анода – в сторону более положительных значений.

Поляризация является следствием замедленности одного или нескольких процессов, происходящих на электроде при прохождении тока. В зависимости от природы этих процессов различают концентрационную, электрохимическую и химическую поляризацию.

Концентрационная поляризация – это поляризация электрода, связанная с изменением концентрации потенциалопределяющих ионов на границе раздела металл – электролит. Концентрационная поляризация обусловлена медленностью подачи к электроду или отвода от него веществ, участвующих в реакции. Такого рода случай возможен, когда скорость диффузии мала по сравнению с другими скоростями электрохимического процесса. Например, в процессе электролиза прикатодный слой обедняется ионами металла за счет их восстановления, вследствие чего возникает дополнительная разность потенциалов, величина которой ΔE может быть вычислена по уравнению Нернста для концентрационных цепей

$$\Delta E = \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (1.33)$$

где C_1 - концентрация потенциалопределяющих веществ в приэлектродном слое;

C_2 - концентрация тех же веществ вдали от электрода.

Вследствие этого потенциал катода смещается в отрицательную сторону от равновесного значения потенциала $E_{К,равн.}$, анода – в положительную сторону от равновесного значения потенциала $E_{А,равн.}$.

Величина концентрационной поляризации зависит от плотности тока. (Плотностью тока называется сила тока, приходящаяся на единицу площади рабочей поверхности электрода). При малой плотности тока скорость диффузии ионов достаточна для пополнения приэлектродного слоя. В этом случае концентрация приэлектродного слоя будет оставаться равной концентрации всей массы раствора – концентрационная поляризация будет отсутствовать. По мере увеличения плотности тока большее число ионов может разрядиться у поверхности электрода, и приэлектродный слой за счет диффузии успевает пополняться – возникает концентрационная поляризация.

Электрохимическая поляризация вызывается медленностью протекания самого электрохимического процесса. Величину смещения потенциала электрода, обусловленную электрохимической поляризацией, обычно называют перенапряжением. Вследствие наличия электрохимической поляризации потенциал разложения иона металла (на катоде) будет

$$E_{К} = E_{К,равн.} - \eta_{К} \quad (1.34)$$

где $E_{К,равн.}$ - равновесный потенциал катода;

$\eta_{К}$ – перенапряжение выделения иона металла на катоде.

Потенциал разложения аниона (на аноде) будет $E_{А} = E_{А,равн.} + \eta_{А}$. Тогда напряжение, необходимое для электролитического разложения электролита с учетом электрохимической поляризации определяется как

$$E = E_{А,равн.} - E_{К,равн.} + \eta_{К} + \eta_{А} \quad (1.35)$$

Перенапряжение η – избыточный скачок потенциала, который должен быть создан на данном электроде, чтобы через него проходил ток с определенной силой. Перенапряжение увеличивается с увеличением силы тока.

Электрохимический процесс в ряде случаев протекает легко, например, процесс присоединения электронов для ионов многих металлов $Me^{2+} + 2e \rightarrow Me$. В этом случае наблюдаются низкие значения перенапряжения. В других случаях он протекает медленно, например, разряд ионов водорода $H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2}H_2$ на ртутном катоде, – в этом случае наблюдаются высокие значения перенапряжения.

Химическая поляризация связана с изменением химического состава поверхности электрода. Например, покрытие поверхности анода пленкой труднорастворимых окислов, образование сплавов и интерметаллических соединений на катоде и др. Разделение химической и электрохимической поляризации не всегда возможно.

Учитывая вышеизложенное, можно сказать, что потенциал, при котором выделяется металл на катоде, будет более отрицательным, чем равновесный потенциал катодной реакции.

Потенциал, при котором наблюдается начало восстановления ионов, сопровождающееся значительным ростом силы тока, называется потенциалом восстановления ионов или потенциалом выделения металлов.

Графическое изображение зависимости силы тока от прилагаемого напряжения называется поляризационной кривой (рисунок 1.17)

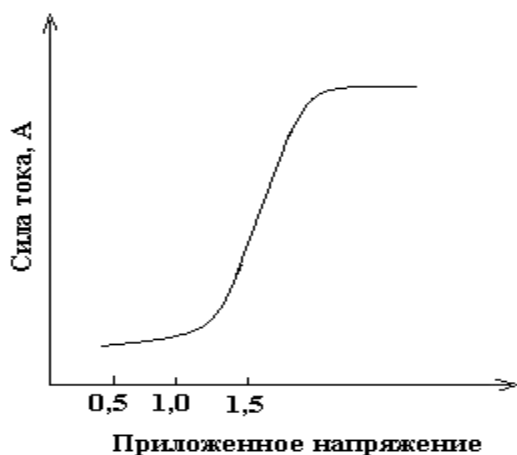


Рисунок 1.17 –Поляризационная кривая восстановления висмута

При электролизе смеси электролитов в первую очередь происходит выделение тех металлов, которые могут восстанавливаться при менее отрицательных значениях потенциалов.

1.3.2 Полярография и амперометрическое титрование

Полярографический анализ – метод качественного и количественного определения вещества, основанный на восстановлении его на непрерывно обновляющемся ртутном или другом электроде. В основе метода лежит явление предельного диффузионного тока, величина которого пропорциональна концентрации вещества, обуславливающего данный ток.

Полярографический метод, предложенный Н. Гейровским, основан на изучении кривых зависимости силы тока от напряжения (так называемых полярограмм), которые можно получить при электролизе электровосстанавливающегося вещества в электролизной ячейке специальной конструкции (рисунок 1.18).

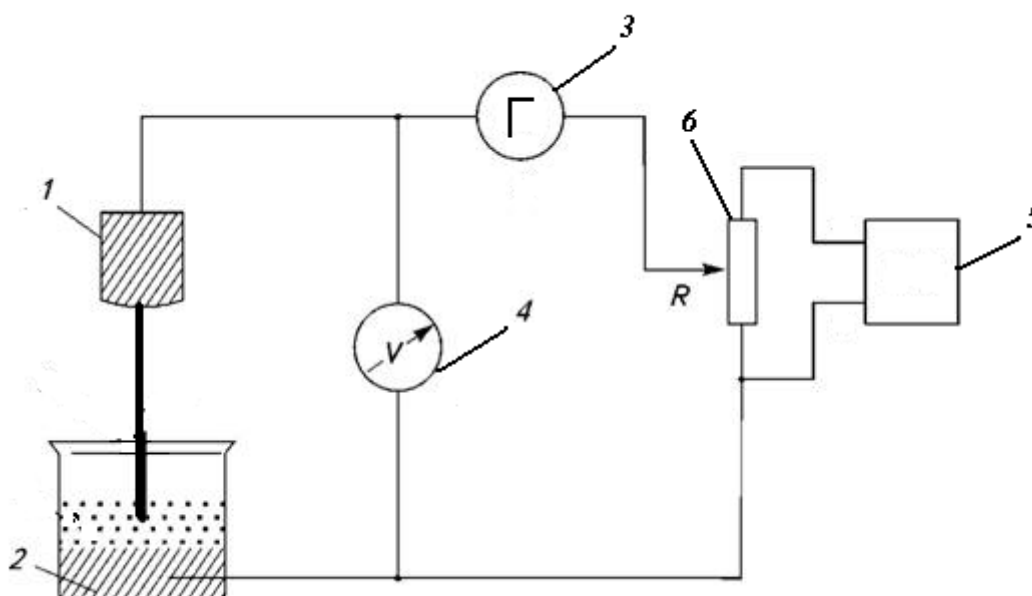


Рисунок 1.18 - Принципиальная схема полярографической установки:

1 – катод-капельно-ртутный электрод (1 капля за 3-5 с); 2 – донная ртуть; 3 – гальванометр для измерения силы тока; 4 – вольтметр для измерения напряжения; 5 – батарея; 6 – потенциометр (делитель напряжения).

При прохождении тока через электролитическую ячейку происходит поляризация обоих электродов и наблюдается омическое падение потенциала IR между электродами. Суммарная разность потенциалов будет равна

$$E = E_A - E_K + IR$$

В полярографической установке один из электродов, например, катод очень мал, а площадь второго электрода – анода – в сотни раз больше. Кроме того, через раствор пропускают слабые токи порядка $10^{-4} - 10^{-7}$ А, поэтому, плотность тока на большом электроде будет мала, а, следовательно, потенциал его будет практически постоянным (т.е. электрод не поляризуется). Раствор обладает малым сопротивлением, т.к. в него вводят посторонний индифферентный электролит (фон), ионы которого разряжаются при более отрицательных потенциалах, чем ионы исследуемых веществ. Следовательно, произведение IR мало. На основании этого для процессов, протекающих на небольшой поверхности катода можно записать, что $\Delta E \approx -E_K$, т.е. по показаниям вольтметра можно практически судить о поляризации электрода, имеющего небольшую поверхность (в данном случае – катода). Следовательно, приложенное напряжение характеризует катодный процесс. Если площадь анода во много раз меньше площади катода, то $\Delta E \approx -E_A$, и приложенное напряжение характеризует анодный процесс.

В качестве индикаторного электрода (с малой поверхностью) в полярографии чаще всего применяют ртутный капельный электрод, реже – твердые микроэлектроды (графитовый, платиновый). В качестве поляризующегося электрода (электрода сравнения) используют ртуть, налитую на дно электролизера, либо насыщенный каломельный полуэлемент.

Если плотность тока сравнительно велика на катоде и очень мала на аноде, то налагаемое напряжение E тратится на поляризацию катода и на прохождение тока через раствор. Анод в этом случае практически не поляризуется. При непрерывном увеличении напряжения, возрастает потенциал капельного ртутного электрода, но в отсутствие ионов, способных восстанавливаться, ток через раствор не проходит. Если же в растворе присутствуют ионы, способные

восстанавливаться, то они по достижении определенного потенциала начинают восстанавливаться.

Зависимость силы тока от напряжения в присутствии восстанавливающегося вещества графически имеет форму ступени – полярографическая волна (вольтамперная кривая) (рисунок 1.19).

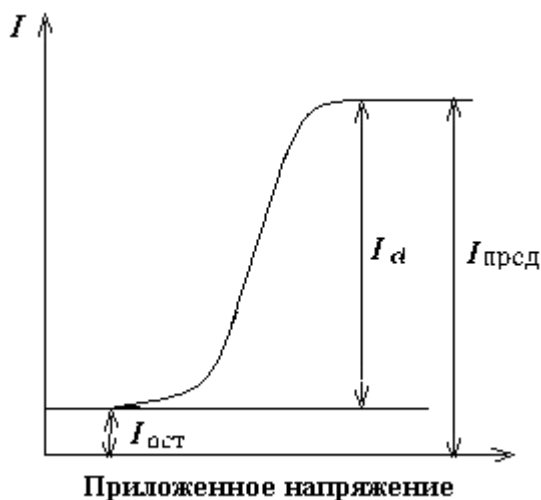


Рисунок 1.19 - Вольтамперная кривая

На полярографической волне имеются три участка, соответствующие предельному, диффузионному и остаточному токам.

Предельный ток представляет собой сумму токов: остаточного, миграционного и диффузионного.

Остаточный ток – это ток заряжения и ток, полученный за счет восстановления примесей, например, плохо удаленного кислорода. Ток заряжения возникает за счет передвижения ионов при образовании двойного электрического слоя у поверхности раздела ртуть – раствор (когда приложенное напряжение мало, и не достигнут потенциал выделения металла). Чем больше потенциал, тем больше сила этого тока, на полярограммах получают вместо горизонтальных наклонные участки.

Миграционный ток обусловлен разрядом ионов, мигрирующих к электродам вследствие силового поля. Добавлением постороннего электролита можно освободиться от миграционного тока. Этот индифферентный электролит носит название фона. Фон должен восстанавливаться в области более

отрицательных потенциалов, чем определяемый ион. Катионы фона также движутся к катоду, но они не могут разрядиться (т.к. восстанавливаются при более отрицательных потенциалах) и поэтому образуют у поверхности электрода двойной электрический слой. Электрическое поле электрода экранируется этими ионами, и определяемые ионы будут двигаться к электроду только вследствие диффузии.

Концентрация фона должна быть значительно больше концентрации определяемого иона.

Таким образом, фон, с одной стороны, уменьшает и даже сводит на нет возникновение миграционного тока за счет определяемых ионов, с другой стороны - увеличивает электропроводность исследуемого раствора. Состав и концентрация «фона» влияют на коэффициент диффузии данного иона, толщину диффузионного слоя, ионную силу раствора, поэтому обычно указывают, на каком фоне получена полярограмма. В качестве фона используют часто K_2SO_4 , KNO_3 , KCl и др.

Диффузионный ток обусловлен восстановлением полярографируемого вещества, движущегося к электроду вследствие диффузии на поверхности электрода после включения тока при определенном потенциале. При этом концентрация ионов у поверхности электрода убывает, возникает разность концентраций восстанавливаемых ионов у поверхности электрода и в глубине раствора. В результате ионы из глубины раствора диффундируют к поверхности электрода.

По мере увеличения напряжения наступает момент, когда все ионы, поступающие к электроду за счет диффузии, немедленно разряжаются, и концентрация их в приэлектродном слое не возрастает. Скорость диффузии становится равной скорости разряда ионов, т.е. сколько ионов входит в приэлектродный слой, столько же разряжается. Наступает предельное состояние концентрационной поляризации. Ток, протекающий в это время в цепи, называют предельным диффузионным током. Следует отметить, что для получения предельного тока необходимо соблюдать условия: один из электродов электролизера должен быть очень мал, концентрация восстанавливаемого

вещества не должна быть слишком большой, т.е. условия должны соответствовать достижению предельного состояния концентрационной поляризации.

Сила предельного диффузионного тока зависит от концентрации восстанавливающегося вещества $I = K \cdot C$.

При работе с ртутным капельным электродом величина диффузионного тока определяется уравнением Ильковича:

$$I = 605 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad (1.36)$$

где, I - средний диффузионный ток;

n - число электронов, которые принимает определяемый ион в процессе восстановления;

D - коэффициент диффузии электроактивного иона, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;

m - масса ртути (мг), вытекающей в 1 с;

t – время капанья ртути, с;

C – концентрация анализируемого раствора, моль/дм³.

Высота полярографической волны соответствует количественной характеристике концентрации вещества.

При дальнейшем увеличении напряжения наступает момент, когда сила тока вновь возрастает за счет разряда ионов постороннего электролита – фона.

Качественная характеристика вещества в полярографическом методе анализа основана на определении потенциала полуволны $E_{1/2}$. Действительно, если снять полярограмму одного вещества в растворах различной концентрации способного восстанавливаться на ртутном катоде, все кривые будут симметричны по отношению к среднему потенциалу, называемому потенциалом полуволны (рисунок 1.20)

Потенциалом полуволны называется потенциал середины полярографической волны, не зависящий от концентрации восстанавливающегося вещества, а только от его природы.

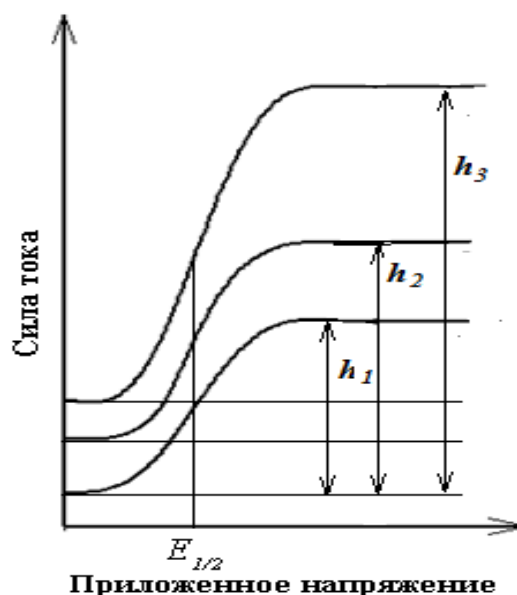


Рисунок 1.20 – Вольтамперные кривые при различных концентрациях восстанавливающегося вещества

Количественный полярографический анализ основан на использовании прямой пропорциональной зависимости величины диффузионного тока от концентрации определяемого вещества.

Концентрацию определяемого вещества в полярографических методах анализа определяют по калибровочному графику, который получают, сняв полярограммы нескольких растворов определяемого вещества известных концентраций (стандартных). Так как высота полярографической волны характеризует концентрацию вещества в растворе, можно построить график в координатах « $h = f(C)$ » (рисунок 1.21)

Сняв полярографическую кривую раствора неизвестной концентрации и определив высоту волны h_x , можно по калибровочному графику определить концентрацию определяемого вещества C_x .

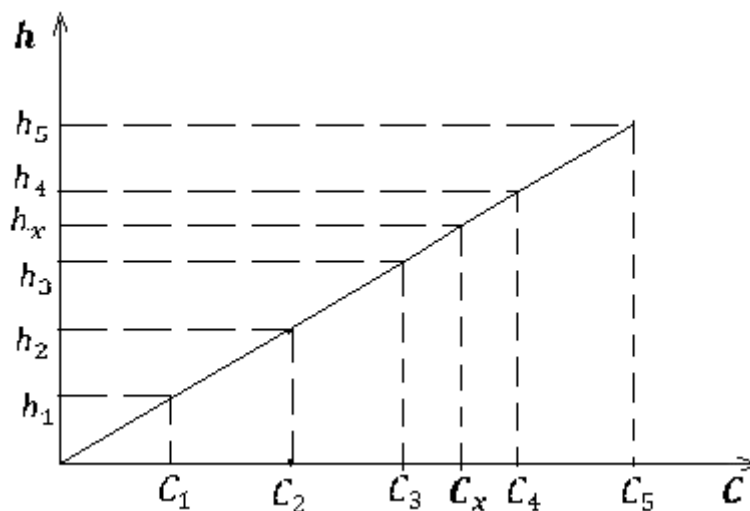


Рисунок 1.21 - Калибровочный график

Полярографический метод позволяет определить концентрации катионов нескольких металлов в смеси без их разделения, если восстановление этих металлов происходит при значительно различающихся потенциалах. На графике (рисунок 1.22) четко получают несколько полярографических волн – так называемый полярографический спектр.

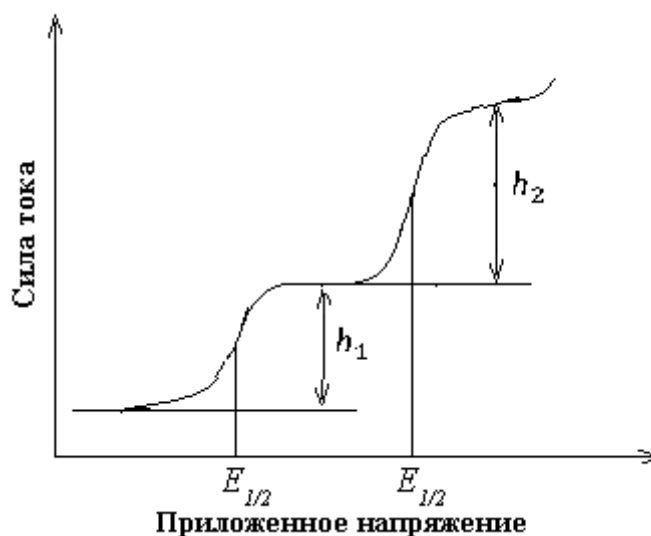


Рисунок 1.22 - Полярографический спектр

Таким образом, в основе полярографических измерений лежит определение величины диффузионного тока, которая пропорциональна концентрации потенциалоопределяющего вещества в растворе.

1.3.3 Индикаторные электроды, применяемые в полярографии

Ртутный капельный электрод.

Преимущества:

а) поверхность электрода периодически возобновляется, т.е. в процессе измерения его свойства практически не успевают измениться;

б) поверхность капли однородна, чего практически нельзя достигнуть на твердых электродах;

в) соблюдается постоянство концентрационной поляризации благодаря периодическому отрыву ртутных капель и возобновлению их поверхности (при постоянной частоте капания ртути);

г) хорошая воспроизводимость режима диффузионного тока;

д) большое перенапряжение водорода на ртути, способствующее разряду большинства катионов при потенциалах, более положительных, чем разряд ионов водорода.

Недостатки:

а) анодное растворение ртути ($Hg + 2e \leftrightarrow Hg^{2+}$), которое ограничивает используемый потенциал величиной 0,3 В;

б) существование значительного остаточного тока;

в) появление максимумов на полярографических кривых, что является следствием перемешивания раствора за счет движения поверхности ртутной капли. Вследствие такого перемешивания разряжающиеся частицы доставляются к электроду не только за счет процесса диффузии, но и за счет конвекции. Это приводит к тому, что наблюдаемый ток становится выше предельного, и в области перехода к площадке предельного тока наблюдается максимум. Максимумы могут быть подавлены добавлением в раствор поверхностно-активных веществ, которые выравнивают пограничное натяжение на границе ртуть – раствор. Обычно применяют желатин, альбумин, метил-целлюлозу.

Платиновый микроэлектрод

При необходимости работать в области потенциалов более положительных, чем 0,3 В (например, при использовании реакций окисления определяемых

веществ на индикаторном электроде), применяют твердые электроды достаточно малых размеров, на которых может быть получен диффузионный ток. Наиболее удобным является платиновый электрод. Перенапряжение водорода на платине мало, поэтому водород восстанавливается при потенциале 0,1 В. Это ограничивает использование платины в отрицательной области потенциалов, но в положительной области платина не окисляется при анодной поляризации электрода до потенциала выделения кислорода, т.е. до 1,3 В. Твердые электроды могут быть стационарными и вращающимися с постоянной скоростью. Последние применяются более широко.

Преимущества платинового электрода перед ртутным: можно использовать в качестве анода; можно применять, не вытесняя воздуха из раствора инертным газом. Последнее необходимо при работе с ртутным электродом, т.к. восстановление кислорода оказывает влияние на полярограмму. При работе с платиновым электродом нет характерных при использовании капельного электрода осцилляции тока, что увеличивает точность и быстроту отсчетов. Платиновый электрод в отличие от ртутного безвреден.

Недостатки: воспроизводимость определений хуже, чем при работе с ртутным электродом, что вызвано изменчивостью активной поверхности платины. По этой причине платиновый вращающийся электрод чаще используют в амперометрическом титровании, где не нужна воспроизводимость от одного определения к другому. Кроме того, с платиновым электродом нельзя проводить активное восстановление воды с выделением водорода (низкие значения перенапряжения водорода).

Таким образом, два основных электрода, используемых в настоящее время (ртутный капельный и платиновый микроэлектрод), не заменяют, а, наоборот, дополняют друг друга и расширяют область использования полярографического анализа.

Кроме капельного ртутного электрода успешно применяют амальгамный капельный электрод, позволяющий получать анодные полярограммы, т.е. изучать анодное растворение металлов в ртути. Этот метод позволяет определять целый ряд ионов в концентрациях $10^{-6} - 10^{-7}$ ммоль/дм³. Метод основан на накоплении

определяемого иона в ртутной капле при катодной поляризации с последующим снятием анодной полярограммы. В этом случае применяется неподвижная ртутная капля «висячего» или иного типа.

Преимущества полярографического метода: возможность проводить некоторые определения, которые нельзя осуществить другими методами, особенно в области анализа органических соединений, возможность определения нескольких элементов в смеси, при этом в одной операции находят и качественный состав анализируемого раствора и количественное содержание каждого из компонентов; метод легко автоматизировать.

Полярографический метод анализа применяют при анализе минерального сырья, проверке чистоты реактивов, при определении свободных аминокислот и пептидов, при исследовании процессов лучевой и кислотно-щелочной денатурации белков, при изучении влияния ферментов на белки, при определении активности различных ферментов; при контроле очистки белков.

1.3.4 Амперометрическое титрование

Амперометрическое титрование является объемным методом анализа, основанным на изменении диффузионного тока в процессе титрования.

Прежде чем приступить к проведению титрования, необходимо исследовать способность реагирующих веществ к электродной реакции, для чего снимают вольтамперные кривые отдельно для обоих растворов (титруемого и титранта). На основании полученных кривых устанавливают потенциал, при котором следует проводить титрование. Величина его должна соответствовать предельному диффузионному току вещества, которое участвует в электродном процессе и концентрация которого изменяется при титровании. Например, при снятии полярограммы в одинаковых условиях ряда растворов соли цинка различных концентраций, получают серию кривых (рисунок 1.23а)

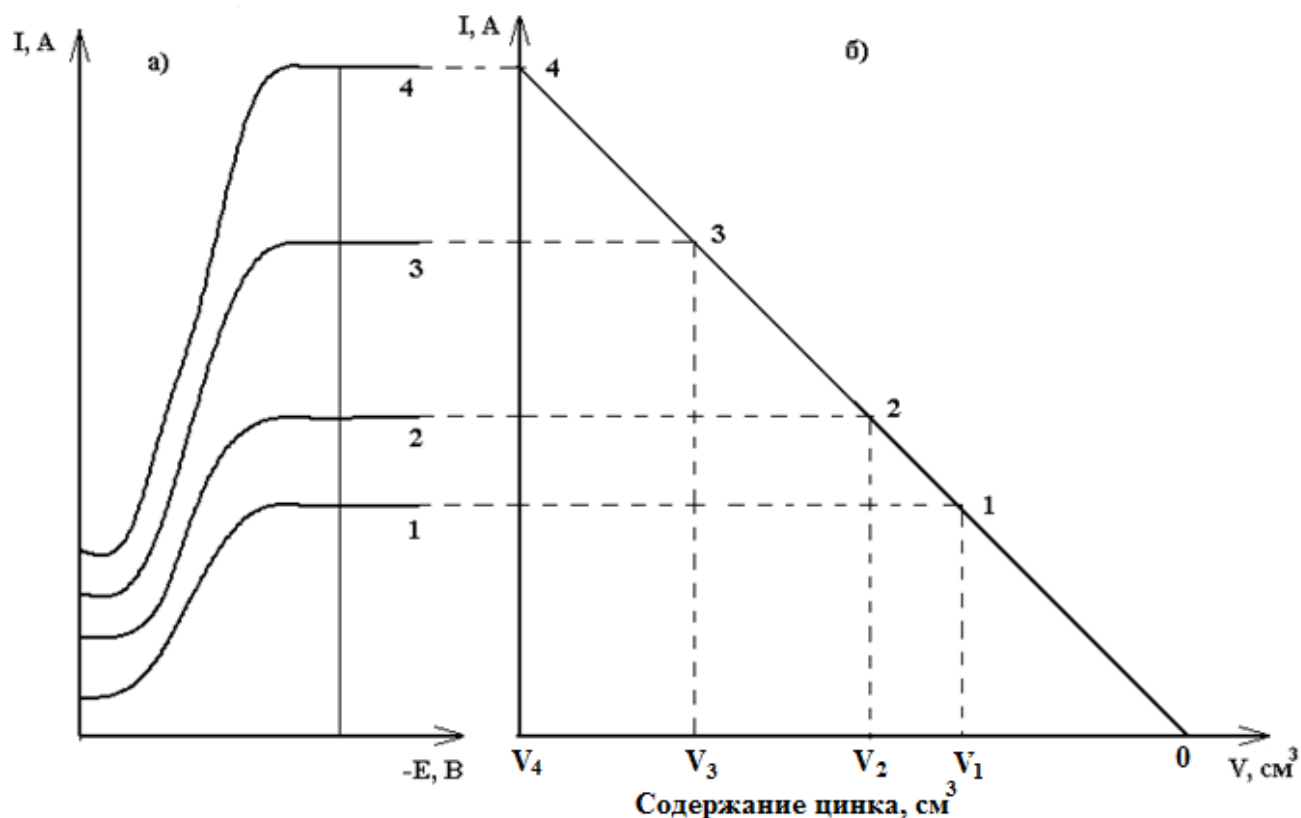


Рисунок 1.23 – Графики титрования соли цинка: а) вольтамперная кривая; б) кривая амперометрического титрования

Начало восстановления ионов цинка сопровождается возрастанием силы тока, затем возрастание силы тока прекращается, и кривая переходит в горизонтальный участок параллельно оси абсцисс. Высота «площадки» диффузионного тока зависит от концентрации ионов цинка в растворе; чем выше концентрация ионов цинка, тем выше высота полярографической волны.

Исходя из данных полярограмм, можно построить график амперометрического титрования. В этом случае на оси ординат откладывают силу тока, а на оси абсцисс – концентрацию ионов цинка. Из полученного графика (рисунок 1.23 б), видно, что получается ряд точек, расположенных на прямой линии, соответствующей основному уравнению полярографии.

Таким образом, если в растворе ионов цинка путем осаждения постепенно снижать их концентрацию, то понижение концентрации вызовет и соответствующее уменьшение силы тока. При полном осаждении ионов цинка сила тока в цепи упадет практически до нуля. Прилагаемое напряжение, при

котором проводят амперометрическое титрование, устанавливают исходя из полярографической волны вещества, участвующего в электродном процессе.

Потенциал электрода устанавливают таким образом, чтобы он находился в пределах площадки предельного тока. Так, в случае определения ионов цинка амперометрическое титрование проводят при напряжении – 1,65 В (рисунок 1.23).

При амперометрическом титровании необязательно, чтобы определяемое вещество само участвовало в электродной реакции, достаточно чтобы на электроде восстанавливался или окислялся хотя бы один из двух участвующих в титровании реагентов или же только продукт этой реакции. В зависимости от этого кривые амперометрического титрования будут иметь различный вид. На рисунке 1.24 изображены некоторые примеры графиков амперометрического титрования.

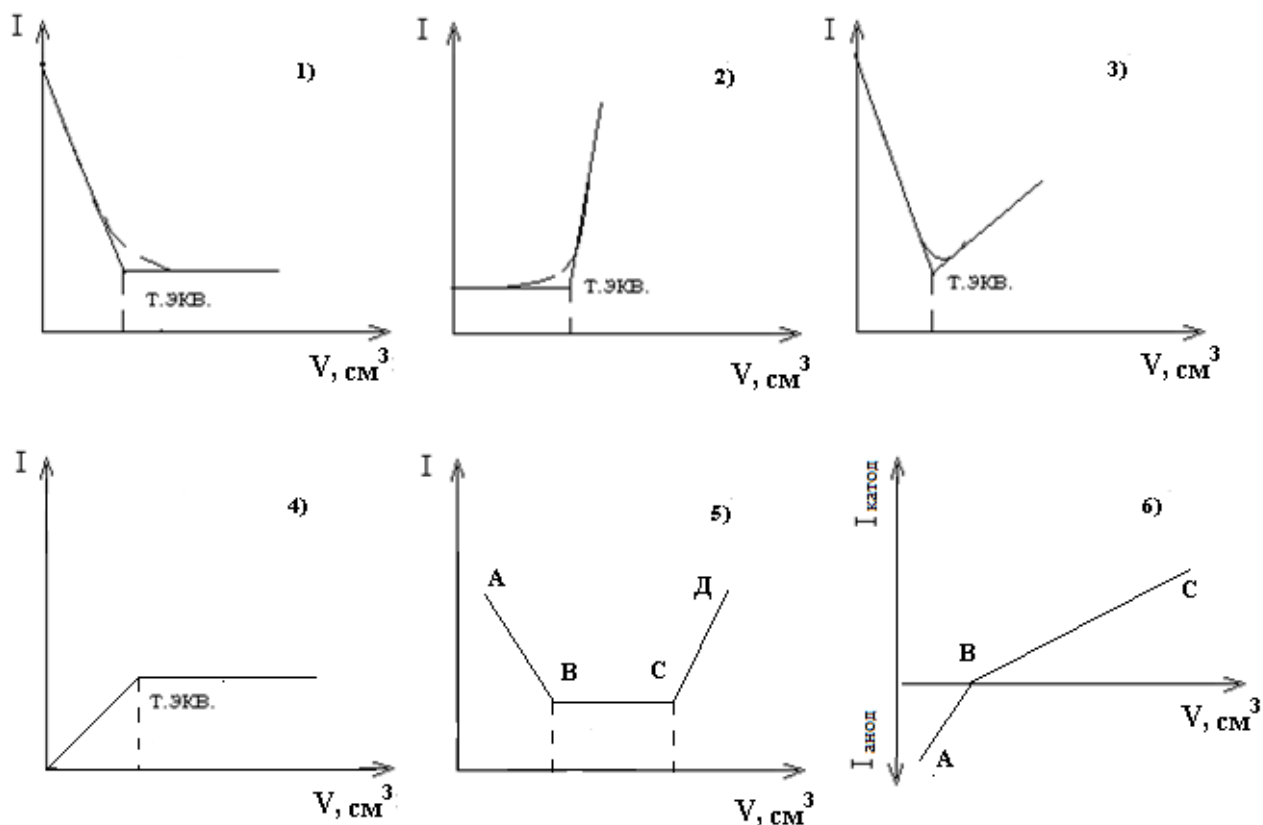


Рисунок 1.24 – Примеры графиков амперометрического титрования

1) Определяемое вещество титруемого раствора окисляется или восстанавливается при данном значении потенциала, титрант – нет. При титровании диффузионный ток уменьшается пропорционально уменьшению

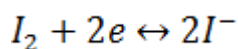
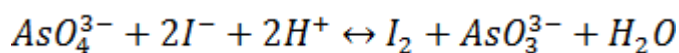
концентрации этого вещества. В конце титрования сила тока становится равной величине остаточного тока и при дальнейшем прибавлении реактива сила тока не изменяется, следовательно, определяемое вещество полностью прореагировало при титровании. Примером такого титрования может быть титрование раствора соли кадмия гексацианоферратом (II) калия при потенциале ртутно-капельного электрода, равном минус 0,96 В.

2) Определяемое вещество не восстанавливается (или не окисляется) при данном потенциале, восстанавливается (или окисляется) титрующий реагент. Сила тока в данном случае не возрастает до тех пор, пока не будет достигнута точка эквивалентности. При достижении точки эквивалентности добавление незначительного избытка титрующего реагента вызывает возникновение диффузионного тока, свидетельствующего о начале электродной реакции. Примером такого титрования может служить титрование хлорида магния раствором оксихинолина при $\text{pH}=10$ с применением ртутно-капельного электрода при потенциале минус 1,866 В. При заданном значении потенциала ионы магния не восстанавливаются, а оксихинолин восстанавливается до декагидрохинолина.

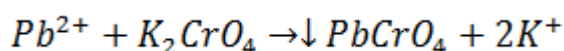
3) При заданном потенциале происходит электролитическое восстановление (или окисление) и определяемого вещества, и титрующего реагента. При этом сила тока, возникающая за счет восстановления (окисления) определяемого вещества в процессе титрования будет уменьшаться, и в точке эквивалентности будет равна практически нулю; затем при дальнейшем добавлении титрующего реагента сила тока вновь резко возрастет за счет его восстановления (окисления). Примером такого титрования может служить титрование никеля диметилглиоксимом в аммиачной среде при потенциале ртутно-капельного электрода равном минус 1,85 В.

4) При заданном значении потенциала индикаторного электрода электрохимически активны и определяемое вещество, и реагент. Электрохимически активное вещество образуется при титровании. В качестве примера можно привести титрование иона AsO_4^{3-} раствором KI при потенциале 0,2 В. При этом потенциале AsO_4^{3-} и KI электрохимически неактивны, по мере

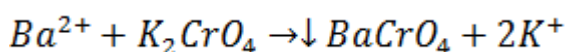
титрования в растворе образуется свободный йод, который восстанавливается на электроде, вызывая возникновение тока



5) Титрование смеси. При заданном значении потенциала электрохимически активны одно определяемое вещество и титрант, другое определяемое вещество не восстанавливается (окисляется). Примером может служить титрование смеси Pb^{2+} и Ba^{2+} раствором K_2CrO_4 при потенциале равном минус 1,0 В. При титровании последовательно происходят реакции:



Ток уменьшается – участок АВ.



Ток постоянен, т.к. ионы бария не восстанавливаются при заданном потенциале – участок ВС.

После осаждения бария ток растет, вследствие увеличения концентрации CrO_4^{2-} (участок СД).

б) При заданном значении потенциала электрода оба вещества (определяемое и реагент) электрохимически активны, т.е. одно способно окисляться (восстанавливаться), другое восстанавливается (окисляется). Примером может служить титрование иодида калия раствором $Hg(NO_3)_2$ при потенциале ртутно-капельного электрода 0,25 В. Участок АВ - окисление определяемого вещества (ток уменьшается до нуля). Участок ВС – восстановление реагента (ток увеличивается вследствие увеличения концентрации реагента после точки эквивалентности).

Применение метода: могут быть использованы реакции разных типов – осаждения, окисления – восстановления, комплексообразования.

Преимущества: возможность проводить определения в очень разбавленных растворах (10^{-4} - 10^{-5} моль/дм³), в мутных и окрашенных растворах, использование несложной аппаратуры.

1.3.5 Кондуктометрия. Теоретические основы метода

Водные растворы электролитов электропроводны, следовательно, под действием электрического поля происходит перенос электрической энергии ионами растворенного вещества. Этот перенос подчиняется тем же законам, что действуют в металлических проводниках, то есть растворы электролитов можно характеризовать такими понятиями, как электропроводность и электрическое сопротивление. Эти характеристики количественно зависят от числа заряженных частиц в электропроводной среде и их индивидуальных свойств, таких например, как подвижность. Это позволяет находить неизвестную концентрацию ионов и веществ в анализируемом растворе, измеряя его электропроводность. Под электропроводностью понимают величину, обратную сопротивлению, что выражается формулой:

$$W = \frac{1}{R} \quad (1.37)$$

где W – электропроводность раствора, Ом⁻¹;

R - сопротивление раствора, Ом.

Зависимость между электрическим сопротивлением раствора электролита, расстоянием между электродами и их площадью выражается формулой:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (1.38)$$

где R - сопротивление раствора, Ом;

ρ - коэффициент пропорциональности (удельное сопротивление), Ом·см;

l - расстояние между электродами, см;

S - площадь электрода, см².

Удельное сопротивление $\rho = \frac{R \cdot S}{l}$ при $S= 1 \text{ см}^2$ и $l=1 \text{ см}$ становится равным R , т.е. удельное сопротивление равно сопротивлению столба жидкости длиной в 1 см с поперечным сечением 1 см², т.е. сопротивлению 1 см³ раствора.

Величина, обратная удельному сопротивлению, называется удельной электропроводностью, обозначается буквой χ (капа); удельная

электропроводность ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) соответствует электропроводности 1 см^3 раствора, находящегося между электродами площадью в 1 см^2 , расположенными на расстоянии 1 см , который содержит 1 моль эквивалента вещества:

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad (1.39)$$

В расчетах результатов эксперимента пользуются понятием «эквивалентная электропроводность», ее обозначают буквой λ (лямбда). Эквивалентная электропроводность – это электропроводность 1 см^3 раствора, помещенного между двумя параллельными электродами площадью 1 см^2 на расстоянии 1 см и содержащего 1 моль эквивалента растворенного вещества. Эквивалентную электропроводность выражают такой формулой:

$$\lambda(X) = \chi \frac{1000}{C \left(\frac{1}{z} X \right)} = \chi \cdot V \quad (1.40)$$

где $\lambda(X)$ - эквивалентная электропроводность титруемого иона, $\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}$;

χ - удельная электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ или $\frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{см}}$;

$C \left(\frac{1}{z} X \right)$ - молярная концентрация эквивалента анализируемого вещества, $\text{моль} / \text{дм}^3$;

1000 – число см^3 (мл) в 1 дм^3 (л) раствора;

V - объем раствора, см^3 .

Эквивалентная электрическая проводимость с уменьшением концентрации растворов увеличивается (как правило) и достигает постоянного максимального значения при бесконечном разбавлении. Это значение называют предельной эквивалентной электропроводностью или подвижностью ионов, обозначают λ_0 и

$$\lambda_0 = \lambda_{0(+)} + \lambda_{0(-)} \quad (1.41)$$

где λ_0 - предельная эквивалентная электропроводность электролита;

$\lambda_{0(+)}$ - предельная эквивалентная электропроводность катиона;

$\lambda_{0(-)}$ - предельная эквивалентная электропроводность аниона.

Этот закон аддитивности (сложения) установлен Ф. Кольраушем и называется законом независимого движения ионов. Величину λ_0 относят к единице заряда.

Значения предельной эквивалентной электропроводности некоторых ионов λ_0 в водных растворах при 25 °С представлены в таблице Б.1 приложения Б.

1.3.6 Классификация методов кондуктометрии

К наиболее распространенным количественным методам кондуктометрии можно отнести прямую кондуктометрию, хронокондуктометрию и кондуктометрическое титрование.

Прямая кондуктометрия применяется, если между концентрацией электролита и электропроводностью раствора в определенных пределах существует прямая пропорциональная зависимость. Метод используют для определения индивидуальных электролитов в растворе.

Хронокондуктометрическое титрование основано на определении содержания вещества по времени, затраченному на его титрование. В этом случае применяются специальные приборы, полностью или частично автоматизированные. В лабораторных условиях более доступны полуавтоматические приборы, а полностью автоматизированные – в промышленных условиях.

Кондуктометрическое титрование более подробно будет рассмотрено в следующем разделе.

1.3.7 Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрическое титрование – один из физико-химических количественных методов объемного анализа, основанный на последовательном многократном измерении электропроводности (или электрического сопротивления) титруемого раствора, в который малыми известными объемами добавляются порции титранта. По окончании титрования строят график

зависимости физической величины (электропроводность или электрическое сопротивление) от объема титранта по известному стандарту: на оси абсцисс откладывают аргумент (объем титранта), а на оси ординат – значения функции (показания прибора). В большинстве случаев график кондуктометрического титрования представляет собой пересекающиеся отрезки, число которых на один больше числа титруемых ионов (веществ). Точки пересечения отрезков – это точки эквивалентности в координатной плоскости, характер кривой в этом месте изменяется – наблюдается перелом или изгиб. Проекция этих точек на ось абсцисс показывают эквивалентные объемы титранта.

На рисунке 1.25 представлены кривые кондуктометрического титрования некоторых веществ

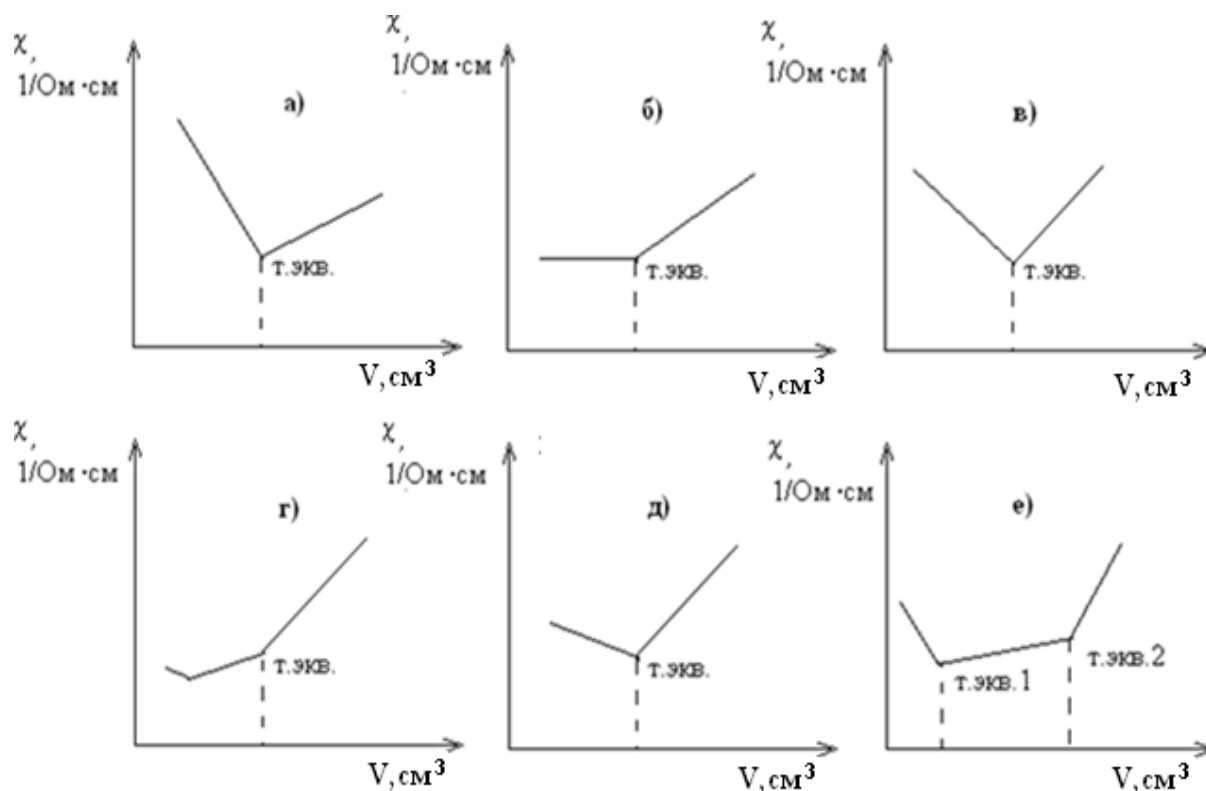


Рисунок 1.25 – Кривые кондуктометрического титрования: а) раствора хлорида бария раствором сульфата натрия; б) раствора нитрата серебра раствором хлорида калия; в) раствора соляной кислоты раствором гидроксида натрия; г) раствора уксусной кислоты раствором гидроксида натрия; д) раствора хлорида аммония раствором гидроксида натрия; е) смеси соляной и уксусной кислот раствором гидроксида натрия.

В ходе кондуктометрического титрования не всегда удается получить кривую с явно выраженным переломом в точке эквивалентности. Нередко в этой точке наблюдается изгиб. В этом случае точку эквивалентности устанавливают путем нахождения точки пересечения продолженных прямолинейных участков кривой до и после точки эквивалентности (рисунок 1.26).

Существенным достоинством методов кондуктометрии можно считать его многообразие: возможно с хорошими результатами титровать как бесцветные прозрачные, так и окрашенные и даже мутные системы, применяя реакции разных типов, например, обмена (нейтрализации, осаждения) и окислительно-восстановительные. Успешно титруются и концентрированные, и разбавленные растворы, а также многокомпонентные системы. Допустимо подавать как переменный ток низкой частоты, так и постоянный.

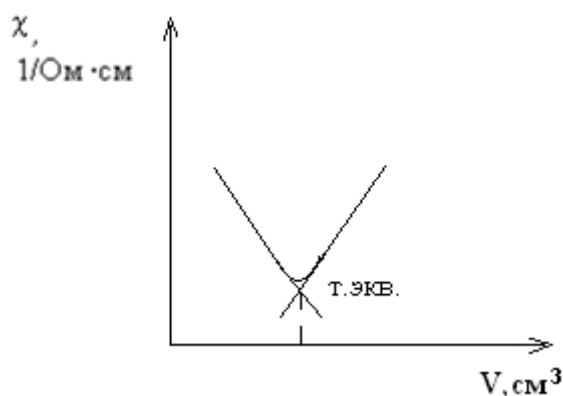


Рисунок 1.26 – Нахождение точки эквивалентности спрямлением кривой кондуктометрического титрования

Частным случаем кондуктометрического титрования выступает высокочастотное титрование. В условиях, когда невозможно применить кондуктометрическое титрование (образующиеся в ходе титрования осадки, смолистые вещества и агрессивная среда разрушают электроды и влияют на достоверность результата), используют высокочастотное титрование, в котором электрод находится снаружи электрической ячейки в виде колец или пластин, плотно отхватывая стакан для титрования. В этом случае ячейка с анализируемым раствором служит конденсатором, включенным в электрический контур. В ходе титрования изменяется состав раствора, его электропроводность, и как следствие-

сила тока, протекающего по контуру. Изменение силы тока отражает изменение некоторых физических характеристик анализируемого раствора, например, диэлектрическую проницаемость и, соответственно, проводимость ячейки. Вид кривых высокочастотного титрования подобен кривым кондуктометрического титрования (рисунок 1.25).

1.3.8 Потенциометрический анализ. Ионметрия

Потенциометрический анализ подразделяется на прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование.

Прямая потенциометрия носит еще одно название – ионметрия. Она основана на измерении потенциала индикаторного электрода по отношению к электроду сравнения (стандартному электроду). Оба электрода погружены в исследуемый раствор и соединены с измерительным прибором, например, гальванометром, показывающим разность потенциалов между индикаторным и стандартным электродами. Измеренная разность потенциалов позволяет рассчитать концентрацию анализируемых ионов по уравнению Нернста. Этот метод часто применяется также для определения равновесного электрода, который определяется по уравнению Нернста в такой форме:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a \text{ (или } \ln C) \quad (1.42)$$

где E - электродный потенциал индикаторного электрода (В) в условиях эксперимента (температура, концентрация);

E^0 - стандартный электродный потенциал, В;

R - универсальная газовая постоянная, равная 8,315 Дж/(моль·К);

T - абсолютная температура, К;

n - изменение степени окисления ионов, участвующих в электродной реакции (число электронов);

F - константа (число) Фарадея, равная 96485 Кл/моль;

$a(C)$ - активность (концентрация) ионов, участвующих в электродной реакции, моль/дм³;

\ln - символ натурального логарифма.

Выполнив арифметические действия с константами и переведя натуральный логарифм в десятичный, можно упростить расчет:

$$E = E^0 + \frac{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 273 \text{ К}}{n \cdot 96485 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}} \lg C = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C \quad (1.43)$$

При погружении инертного электрода в раствор, содержащий вещество в двух разных формах окисления, металлический электрод служит лишь проводником и химически не изменяется. При этом на границе электрод – раствор возникает скачок потенциала, величина которого рассчитывается по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[C_{ox}]}{[C_{red}]} \quad (1.44)$$

где $[C_{ox}]$ и $[C_{red}]$ - концентрации (активности) вещества в окисленной и восстановленной формах.

В потенциометрическом анализе стандартный электрод (электрод сравнения) сохраняет известное постоянное значение. Потенциал же индикаторного электрода изменяется и фиксируется при выполнении анализа, по разности потенциалов электрода сравнения и индикаторного рассчитывают концентрации определяемых ионов в титруемом растворе. Потенциалы электродов сравнения принимаются за условный ноль. Разность между потенциалами индикаторных электродов и электродов сравнения позволяет решать поставленные количественные задачи.

1.3.9 Электроды сравнения

Потенциал одного электрода (индикаторного) измерить можно только в сравнении с потенциалом другого электрода – электрода сравнения, потенциал которого известен и не зависит от состава исследуемого раствора. Он должен быть прост в изготовлении, сохранять практически постоянный и

воспроизводимый потенциал при небольших токах. Этим требованиям отвечают такие электроды как хлорсеребряный, каломельный, водородный, хингидронный и другие. В таблице 1.3 приведены некоторые характеристики наиболее часто используемых электродов сравнения.

Таблица 1.3 – Характеристики электродов сравнения, применяемых в методе потенциометрии

Название электрода	Состав электрода и уравнение потенциалоопределяющей реакции	Формула вычисления потенциала	E^0 , В
Каломельный	$Hg, Hg_2Cl_2(насыщ.) KCl$ $Hg_2Cl_2 + 2e \leftrightarrow 2Hg^0 + 2Cl^-$	$E = E^0 - 0,059 \lg[Cl^-]$	0,247 (T=298 K)
Хлорсеребряный	$Ag, AgCl KCl (NaCl)$ $AgCl + e \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$	$E = E^0 - 0,059 \lg[Cl^-]$	0,222
Хингидронный	$C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2, Pt H^+$ $C_6H_4O_2 + 2e + 2H^+ \leftrightarrow C_6H_4(OH)_2$	$E = E^0 - 0,059 pH$	
Нормальный (водородный)	$Pt, H_2 H_2SO_4$ $2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2^0$	$E = E^0 - 0,059 pH$	0

Мембранные электроды

Мембранные электроды применяются в качестве индикаторных, обладают высокой избирательностью и к катионам, и к анионам. В зависимости от материала, из которого изготовлена мембрана, их разделяют на четыре группы (категории):

- стеклянные электроды;
- электроды с жидкими мембранами;
- электроды с твердыми или осадочными мембранами;
- электроды с газочувствительными мембранами.

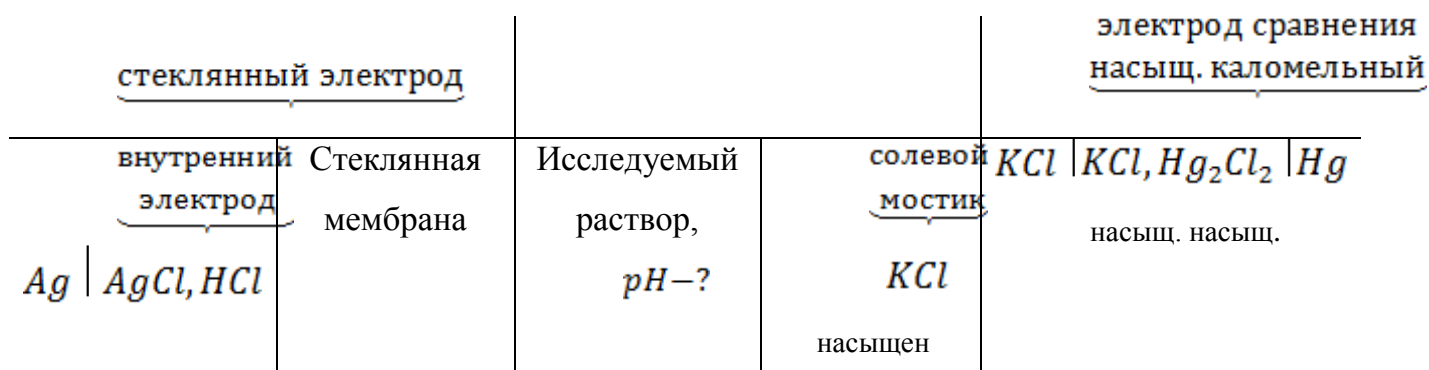
В практике наиболее часто применяется стеклянный электрод для измерения pH . Стеклянный электрод занимает промежуточное положение между электродами с жидкими и электродами с твердыми мембранами.

Стеклянный электрод состоит из толстостенной стеклянной трубки и наконечника – шарика из тонкого pH - чувствительного стекла. Внутренний объем шарика заполнен раствором соляной кислоты с $C(HCl) = 0,1$ моль/дм³. Внутрь такого сосуда помещен хлорсеребряный электрод, чувствительный к pH .

Для измерения потенциала стеклянного электрода его включают в цепь, составляя гальванический элемент:

Стекланный электрод	Исследуемый раствор	Электрод сравнения
------------------------	---------------------	-----------------------

В качестве электрода сравнения можно использовать насыщенный каломельный электрод. Схема гальванической пары для измерения pH может быть представлена так:



Точность определения pH стеклянным электродом составляет $\pm 0,05 pH$ (в области pH от 2 до 10). Присутствие в анализируемом растворе окислителей или восстановителей, газов не влияет на точность определения.

Промышленность изготавливает стеклянные электроды для прямого потенциометрического определения концентрации однозарядных катионов $K^+, Na^+, Rb^+, Cs^+, Li^+, Ag^+, NH_4^+$.

1.3.10 Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование заключается в следующем: в стеклянный стакан пипеткой помещают исследуемый или рабочий (стандартный) раствор, опускают в него стандартный и индикаторный электроды, фиксируют первоначальное показание измерительного прибора и вносят в заранее подготовленную таблицу (пример таблицы приведен в предлагаемых лабораторных работах).

Из бюретки малыми порциями добавляют титрант, перемешивают содержимое стакана, не извлекая его из-под бюретки. Вначале показания прибора изменяются незначительно, а вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение измеряемой физической величины, так называемый «скачок».

Титрование продолжают и после этого скачка, пока опять предыдущее и последующее показания прибора станут мало отличаться. Рекомендуется провести повторное титрование в тех же условиях, но при приближении к точке эквивалентности, объемы добавляемого титранта уменьшить (например, если первые порции титранта составляли $1,0 \text{ см}^3$, то в области скачка объем титранта должен быть не более $0,5 \text{ см}^3$). По полученным данным, записанным в таблице, строят график зависимости измеряемой величины (потенциала или pH) от объема титранта, измеряют «высоту» скачка, делят высоту пополам, получая точку эквивалентности в координатной плоскости. Проекция этой точки на ось абсцисс покажет эквивалентный объем титранта. Используя закон эквивалентов, решают поставленные количественные задачи. Следует помнить, что при построении графика по абсциссе всегда откладывают аргумент, а по ординате – значение функции. Таким образом, получают интегральную кривую, вид графика представлен на рисунке 1.27. Для установления точки эквивалентности проводят две параллельные касательные к пологим нижней и верхней частям кривой и соединяют их прямой так, чтобы точка пересечения ее с нисходящей или восходящей ветвью кривой делила эту прямую на две равные части. Точка пересечения перпендикуляра, опущенного к оси абсцисс, указывает объем титранта, отвечающий точке эквивалентности.

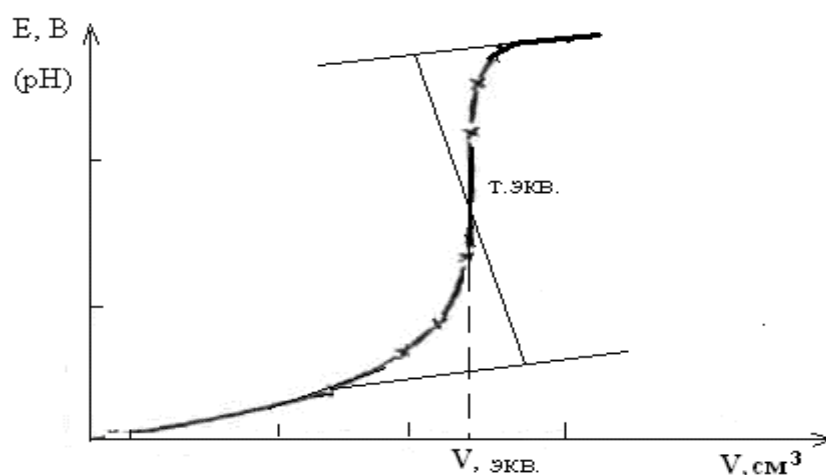


Рисунок 1.27 – Интегральная кривая в методе потенциометрии

Уточненным может выступать дифференциальный график, при построении которого по абсциссе откладывают объем титранта (как и в предыдущем

примере), а по ординате – отношение $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ (или $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$). На рисунке 1.28 представлен возможный вид данного графика. Кривая имеет пикообразную форму, точке эквивалентности соответствует максимум на графике. Перпендикуляр, опущенный на ось абсцисс из точки пересечения двух восходящих ветвей кривой, соответствует объему титранта в точке эквивалентности.

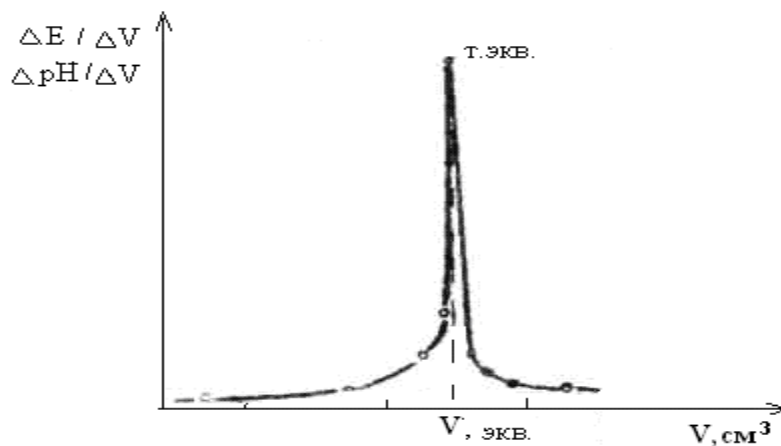


Рисунок 1.28 – Дифференциальная кривая

При потенциометрическом титровании, как и при любых других титрованиях, в титруемой системе происходит химическая реакция, поэтому необходимо составить уравнение протекающей реакции и указать числа эквивалентности взаимодействующих веществ, без чего нельзя выполнить количественный анализ.

1.3.12 Химические реакции и электроды, применяемые в потенциометрии

В потенциометрии применяются реакции разных типов:

- кислотно-основные (реакции нейтрализации);
- окислительно-восстановительные;
- реакции осаждения;
- реакции комплексообразования.

Электроды, применяемые в кислотно-основных титрованиях, являются индикаторами по отношению к концентрации ионов водорода, поэтому часто используется стеклянный электрод, относящийся к мембранным.

В условиях окислительно-восстановительного титрования в качестве индикаторных применяют платиновые электроды. Платина индифферентна по отношению к растворенным веществам и служит только переносчиком электронов от окислителя к восстановителю. Скачок потенциала на кривой потенциометрического титрования выражен тем более резко, чем больше разность потенциалов окислителя и восстановителя.

При проведении реакций осаждения и комплексообразования в качестве индикаторных применяют серебряные и ртутные металлические электроды, с которыми хлориды, бромиды, йодиды, цианиды и другие ионы образуют малодиссоциируемые соединения. Например, при титровании хлорид-ионов раствором нитрата серебра металлический серебряный электрод ведет себя как индикаторный на хлорид-ион, что подтверждается расчетом.

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

Уравнение Нернста для серебряного электрода имеет вид:

$$E = E_{\text{Ag}^+}^0 + \frac{0,059}{1} \lg[\text{Ag}^+]$$

Учитывая, что концентрация ионов серебра определяется отношением $\frac{\text{ПР}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]}$, уравнение Нернста принимает следующий вид:

$$E = E_{\text{Ag}^+}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{\text{ПР}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]}$$

Если обозначить $E_{\text{Ag}^+}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \text{ПР}(\text{AgCl}) = E_{\text{AgCl}}^0$ и провести математический расчет при $[\text{Cl}^-] = 1$ моль/дм³, $E_{\text{Ag}^+}^0 = 0,779$ В, $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,75 \cdot 10^{-10}$ величина E_{AgCl}^0 будет составлять 0,222 В.

Величина скачка потенциала в точке эквивалентности зависит от величины произведения растворимости образующегося труднорастворимого соединения. Чем меньше величина ПР, тем более резко происходит изменение потенциала в точке эквивалентности. Например, при титровании растворимых галогенидов раствором нитрата серебра наиболее резкое изменение потенциала наблюдается при образовании AgI ($\text{ПР}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$), а наиболее плавное – при образовании

хлорида серебра ($ПР_{AgCl}=1,78 \cdot 10^{-10}$). Это различие позволяет количественно оттитровать одновременно методом осаждения несколько галогенидов раствором $AgNO_3$. На кривой титрования четко вырисовываются два перегиба: первый соответствует осаждению хлорида, второй – осаждению йодида (рисунок 1.29).

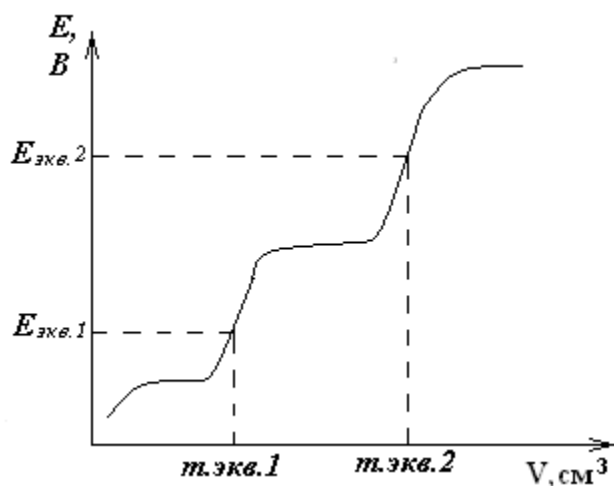


Рисунок 1.29 – Кривая титрования смеси растворов хлорида и йодида раствором нитрата серебра

Потенциометрическое титрование применяют главным образом для определения больших количеств веществ.

1.3.13 Кулонометрический метод анализа. Теоретические основы метода

Кулонометрический метод анализа основан на измерении количества электричества, затрачиваемого на электрохимическое превращение вещества.

Между количеством электрохимически восстановленного или окисленного вещества и количеством электричества, пропущенного через раствор, существует строгая зависимость, описываемая законом Фарадея:

$$m = \frac{QM}{nF} \quad (1.45)$$

где m - масса электрохимически превращенного вещества (г);

Q - количество электричества, К, равное произведению силы тока I (А) и времени электролиза t (с);

M - молярная масса вещества (иона), участвующего в процессе электролиза (г/моль);

n - число электронов, участвующих в электродной реакции;

F - константа Фарадея, равная 96485 Кл/моль.

При прямом кулонометрическом анализе определяемое вещество непосредственно подвергается электролизу. Установив количество электричества, затраченное на этот процесс, определяют массу анализируемого вещества.

При кулонометрическом титровании определяемое вещество непосредственно не участвует в электрохимическом превращении. Благодаря введению специального вспомогательного реагента, который восстанавливается или окисляется на электродах, получают промежуточный реагент, далее который взаимодействует с анализируемым веществом. Здесь происходит титрование определяемого компонента реагентом, образующимся в ходе электролиза. Зная количество электричества, затраченное на данный процесс, рассчитывают массу анализируемого вещества.

По технике выполнения кулонометрический анализ подразделяют на потенциостатический (потенциал рабочего электрода должен быть постоянен) и гальваностатический (постоянство величины силы тока).

Независимо от техники и метода выполнения кулонометрического анализа необходимо строго соблюдать следующие требования:

1) электрохимическое превращение вещества должно протекать со 100%-ным выходом по току;

2) необходимо точно фиксировать конец электрохимической реакции в прямой кулонометрии и химической реакции при кулонометрическом титровании;

3) необходимо точно устанавливать количество электричества, затраченное в процессе электролиза.

В кулонометрическом титровании применимы все четыре типа химических реакций: осаждения, нейтрализации, комплексообразования, окислительно-восстановительные. Для установления точки эквивалентности используют известные титриметрические приемы: визуальные и инструментальные.

Метод кулонометрического титрования имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами анализа. Он обладает высокой чувствительностью, точностью, возможностью электрогенерацией неустойчивых титрантов, отсутствием необходимости готовить титрованные растворы.

Часть 2 Лабораторные работы по инструментальным методам анализа

2.1 Лабораторная работа № 1. Спектрофотометрическое определение железа (III) методом добавок

1 Задание: определить массу железа (III) в анализируемом растворе спектрофотометрическим методом добавок.

2 Приборы, посуда, реактивы:

1) прибор для измерения оптической плотности растворов с набором кювет;

2) 2 мерные колбы объемом 50,0 см³;

3) измерительная пипетка объемом 10,0 см³;

4) титрованный раствор железо-аммонийных квасцов ($T(Fe) = 0,05$ мг/см³);

5) раствор роданида аммония с концентрацией $C(NH_4SCN) = 2,0$ моль/дм³.

б) мерная пробирка вместимостью 10, 0 см³.

3 Выполнение работы:

1) для определения оптимальной длины волны 10,0 см³ титрованного рабочего раствора железоаммонийных квасцов ($T(Fe) = 0,0500$ мг/см³) поместить в мерную колбу объемом 50,0 см³, добавить 2,0 см³ роданида аммония, довести до метки дистиллированной водой и перемешать;

2) измерить оптическую плотность приготовленного раствора в области длин волн 400 -600 нм. Данные внести в таблицу 2.1

Таблица 2.1 – Зависимость оптической плотности раствора железоаммонийных квасцов от длины волны

Оптическая плотность	Длина волны, λ , нм				

3) по полученным данным построить спектр поглощения приготовленного раствора в координатах « $A = f(\lambda)$ » и выбрать оптимальную длину волны, соответствующую максимальному значению оптической плотности;

4) для выполнения аналитической задачи подготовить две чистые мерные колбы, в обе внести по 2,0 см³ роданида аммония и получить у преподавателя неизвестные, но одинаковые объемы анализируемого раствора;

5) в одну из колб добавить заданный объем стандартного раствора железоаммонийных квасцов ($T(Fe) = 0,0500$ мг/см³), довести до метки содержимое обеих колб дистиллированной водой, тщательно перемешать;

б) измерить величину оптической плотности обоих растворов (каждого – трижды) при выбранной (п.3) длине волны.

Данные измерений записать в таблицу 2.2;

Таблица 2.2 – Зависимость оптической плотности от концентрации

Оптическая плотность	Колба без добавки	Колба с добавкой
	A_x	$A_{x+доб}$
A_1		
A_2		
A_3		
$A_{ср}$		

7) по средним значениям $A_{ср x}$ и $A_{ср (x+доб)}$ рассчитать массу (мг) и концентрацию железа в анализируемом растворе по формулам:

$$T_x(Fe) = T_{доб} \frac{A_x}{A_{x+доб} - A_x}$$

$$m_x(Fe) = T_{доб} \cdot V_{доб} \frac{A_x}{A_{x+доб} - A_x}$$

8) проверить результат у преподавателя и рассчитать ошибку определения.

2.2 Лабораторная работа № 2. Определение молярных коэффициентов светопоглощения хрома и марганца при их совместном присутствии в растворе методом фотоколориметрии

I Задание: определить концентрации и молярные коэффициенты светопоглощения бихромата калия и перманганата калия в анализируемом растворе фотоколориметрическим методом.

2 Приборы, посуда, реактивы:

1) фотоколориметр (спектрофотометр) с набором кювет;

2) 8 мерных колб объемом 50,0 см³;

3) 2 измерительные пипетки объемами 10,0 см³;

4) титрованные растворы перманганата калия $C\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right) = 0,02$ моль/дм³

и бихромата калия $C\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) = 0,02$ моль/дм³;

5) раствор серной кислоты $C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = 2,0$ моль/дм³.

6) мерная пробирка вместимостью 10, 0 см³.

3 Выполнение работы:

1) в четыре мерные колбы объемом 50,0 см³ поместить соответственно 2,0 - 4,0 - 6,0 - 8,0 см³ стандартного раствора $KMnO_4$, в другие четыре - такие же объемы стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$. Добавить во все колбы по 2,0 см³ раствора серной кислоты, довести до метки водой и перемешать;

2) для построения спектров поглощения измерить оптическую плотность наиболее концентрированных растворов перманганата калия и бихромата калия при разных длинах волн, т.е. используя все светофильтры имеющегося прибора в видимой части спектра (от 400 до 700 нм). Перед измерением кювету прибора промыть дистиллированной водой, ополоснуть исследуемым раствором, наружную поверхность тщательно осушить фильтровальной бумагой. Данные вносить в таблицу 2.3

Таблица 2.3 – Зависимость оптической плотности от длины волны растворов $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ максимальной концентрации

	Оптическая плотность, A				
λ , нм					
$KMnO_4$					
$K_2Cr_2O_7$					

3) построить спектры поглощения растворов перманганата калия и бихромата калия как две графические зависимости в одной системе координат $A = f(\lambda)$, используя данные таблицы 2.3. По полученным спектрам поглощения выбрать две длины волны (два светофильтра) для дальнейших измерений: одна (условно λ_1) - соответствующая максимуму поглощения раствором перманганата калия (и минимуму или отсутствию поглощения бихроматом калия); вторая (условно λ_2) – соответствующая суммарному поглощению света раствором перманганата и бихромата (пересечение спектров поглощения);

4) измерить оптические плотности растворов различной концентрации $KMnO_4$ при светофильтрах λ_1 и λ_2 и $K_2Cr_2O_7$ – при λ_2 (таблица 2.4).

Таблица 2.4 - Зависимость оптической плотности растворов $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ от концентраций (или объема)

Оптическая плотность	Объемы растворов, см ³			
	2,0	4,0	6,0	8,0
	$KMnO_4$			
A_{λ_1}				
A_{λ_2}				
	$K_2Cr_2O_7$			
A_{λ_2}				

Построить градуировочные графики в координатах $A = f(V)$;

5) в чистую мерную колбу объёмом 50,0 см³ внести 3,0 см³ раствора серной кислоты и получить у преподавателя аналитическую задачу - смесь неизвестных объёмов растворов $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$. Довести содержимое колбы до метки дистиллированной водой, перемешать и измерить оптическую плотность при светофильтрах λ_1 и λ_2 в кювете с толщиной слоя l . Используя полученные значения A_{λ_1} и A_{λ_2} и градуировочные графики, определить объёмы растворов перманганата и бихромата калия в смеси. Проверить результат у преподавателя. Вычислить ошибку определения для каждого вещества отдельно;

б) рассчитать концентрацию перманганата и бихромата калия в анализируемой смеси, а также молярные коэффициенты поглощения марганца и хрома по формулам:

$$C_x \left(\frac{1}{5} KMnO_4 \right) = C_{ст} \left(\frac{1}{5} KMnO_4 \right) \frac{V_x(KMnO_4)}{V_{колбы}}$$

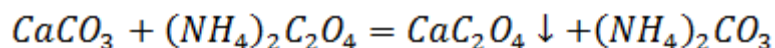
$$C_x \left(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7 \right) = C_{ст} \left(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7 \right) \frac{V_x(K_2Cr_2O_7)}{V_{колбы}}$$

$$\varepsilon_{\lambda_1}(Mn) = \frac{A_{\lambda_1}(Mn)}{C_x \left(\frac{1}{5} KMnO_4 \right) \cdot l}$$

$$\varepsilon_{\lambda_2}(Cr) = \frac{A_{\lambda_2} - A_{\lambda_2}(Mn)}{C_x \left(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7 \right) \cdot l}$$

2.3 Лабораторная работа № 3. Турбидиметрическое определение концентрации иона кальция методом градуировочного графика

Для определения концентрации иона кальция применяют химическую реакцию, в которой ион кальция переводят в нерастворимое соединение – оксалат кальция



Осаждение проводят при комнатной температуре в присутствии этилового спирта для повышения чувствительности определения.

1 Задание: определить концентрацию иона кальция и массу CaC_2O_4 в растворе оксалата кальция турбидиметрическим методом.

2 Приборы, посуда, реактивы:

1) фотоэлектроколориметр с набором кювет;

2) мерные колбы объемом 100,0 см³ (одна) и объемом 50,0 см³ (пять);

3) пипетки объемом 10,0 и 5,0 см³ и мерная пробирка;

4) стандартный раствор карбоната кальция $C\left(\frac{1}{2}CaCO_3\right) = 0,0010 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$;

5) рабочий раствор оксалата аммония $C((NH_4)_2C_2O_4) = 0,1250 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$;

6) этиловый спирт.

3 Выполнение работы:

1) приготовить рабочий раствор карбоната кальция, для чего в мерную колбу объемом 100,0 см³ поместить аликвоту 10,0 см³ стандартного раствора $C\left(\frac{1}{2}CaCO_3\right) = 0,0010 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$, довести до метки дистиллированной водой, тщательно перемешать. Раствор должен быть бесцветным, прозрачным. Рассчитать концентрацию рабочего раствора карбоната кальция по формуле:

$$C_{\text{р.р.}}\left(\frac{1}{2}CaCO_3\right) = C\left(\frac{1}{2}CaCO_3\right) \frac{V_{\text{аликвоты}}}{V_{\text{колбы}}}$$

2) в 5 мерных колб объемом 50,0 см³ внести по 10,0 см³ рабочего раствора оксалата аммония и 5,0 см³ этилового спирта, добавить небольшой произвольный объем воды;

3) в одну из пяти мерных колб внести аликвоту 5,0 см³ рабочего раствора карбоната кальция, отметить время, после чего довести объем до метки дистиллированной водой, тщательно перемешать;

4) ровно через 5 минут от момента приливания раствора карбоната кальция заполнить суспензией соответствующую кювету прибора и измерить кажущуюся оптическую плотность;

5) аналогично провести действия по п.п 3-4, добавляя в оставшиеся 4 мерные колбы последовательно 4,0-3,0-2,0-1,0 см³ рабочего раствора карбоната кальция и измерить кажущуюся оптическую плотность каждого из растворов. Данные измерений вносить в таблицу 2.5;

Таблица 2.5 – Зависимость оптической плотности от объема раствора карбоната кальция

Кажущаяся оптическая плотность	Объем рабочего раствора карбоната кальция, см ³					
	5,0	4,0	3,0	2,0	1,0	V_x
A_1						
A_2						
A_3						
A_{cp}						

б) по полученным данным построить градуировочный график зависимости кажущейся оптической плотности от объема раствора карбоната кальция в координатах $A_{cp} = f(V(CaCO_3))$;

7) для решения аналитической задачи в чистую мерную колбу объемом 50,0 см³ внести 10,0 см³ раствора оксалата аммония, 5,0 см³ этилового спирта, добавить небольшой произвольный объем воды и получить в эту колбу у

преподавателя контрольный объем раствора карбоната кальция, отметить время, довести до метки дистиллированной водой, тщательно перемешать, дать постоять;

8) по истечении заданного времени от момента приливания контрольного раствора измерить кажущуюся оптическую плотность получившейся суспензии, записать результат в таблицу 2.5;

9) используя калибровочный график и величину кажущейся оптической плотности контрольной суспензии, определить значение объема раствора карбоната кальция V_x , выданного как контрольный. Проверить полученный результат у преподавателя, вычислить ошибку анализа;

10) рассчитать концентрацию иона кальция в контрольном растворе в моль/дм³, а также массу CaC_2O_4 в мг и в мг/см³ по формулам:

$$C_x \left(\frac{1}{2} Ca^{2+} \right) = C_{p.p.} \left(\frac{1}{2} CaCO_3 \right) \frac{V_x}{V_{\text{колбы}}}$$

$$m(CaC_2O_4) = C_x \left(\frac{1}{2} Ca^{2+} \right) \cdot V_{\text{колбы}} \cdot M \left(\frac{1}{2} CaC_2O_4 \right)$$

$$T(CaC_2O_4) = \frac{m(CaC_2O_4)}{V_{\text{колбы}}}$$

2.4 Лабораторная работа № 4. Количественное определение Fe^{3+} методом фотометрического титрования

В основе определения лежит перманганатометрический метод анализа. В ходе титрования протекает окислительно-восстановительная реакция взаимодействия рабочего титрованного раствора перманганата калия и анализируемого раствора соли Мора. Раствор в аналитической кювете остается бесцветным пока в нем присутствуют ионы железа (III), т.к. исследуемый раствор и продукты реакции не поглощают свет в видимой области спектра. После достижения точки эквивалентности избыточный объем титранта $KMnO_4$ окрашивает раствор и вызывает поглощение света в области спектра с длиной

волны 540 нм. Дальнейшее прибавление титранта увеличивает оптическую плотность в аналитической кювете. Различные конструкции прибора фиксируют оптическую плотность или интенсивность проходящего светового потока, изменяющихся в зависимости от глубины окраски раствора в кювете по мере прибавления титранта. Эквивалентный объем титранта $KMnO_4$ устанавливают графически путем нахождения точки перегиба кривой, построенной по результатам титрования.

1 Задание: определить концентрацию и массу Fe^{3+} в растворе соли Мора методом фотометрического титрования.

2 Приборы, посуда, реактивы:

- 1) прибор для фотометрического титрования;
- 2) мерная колба объемом 50,0 см³;
- 3) измерительная пипетка объемом 10,0 см³;
- 4) мерная пробирка объемом 10, 0 см³;
- 5) микробюретка объемом 2,0 или 5,0 см³;
- 6) титрованный раствор соли Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$;
- 7) стандартный раствор перманганата калия $C\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right) = 0,0500$ моль/дм³;
- 8) раствор серной кислоты $C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = 2,0$ моль/дм³.

3 Выполнение работы:

1) микробюретку промыть дистиллированной водой и заполнить рабочим титрованным раствором перманганата калия;

2) 10,00 см³ раствора соли Мора отмерить пипеткой и поместить в мерную колбу объемом 50,0 см³, добавить 2,0 см³ раствора серной кислоты, отмеренного мерной пробиркой, довести до метки дистиллированной водой, тщательно перемешать;

3) перенести содержимое мерной колбы в аналитическую кювету прибора, включить автоматическое перемешивание;

4) направить носик микробюретки в кювету с исследуемым раствором. Титровать раствор соли Мора, приливая по 0,1 см³ раствор перманганата калия и внося данные измерений в таблицу 2.6;

Таблица 2.6 – Результаты фотометрического титрования раствора соли

Мора

$V(KMnO_4)$											
Показания прибора											

5) титрование можно считать законченным при получении 5-6 одинаковых значений показаний прибора;

6) аналогично провести еще одно титрование по п.п1-5;

7) по результатам титрований построить кривые титрования в координатах «показания прибора - $V(KMnO_4)$ », установить точки эквивалентности и соответствующие им объемы рабочего раствора перманганата калия, вычислить средний;

8) рассчитать концентрацию железа в исследуемом растворе, используя закон эквивалентов:

$$C(Fe) = \frac{C(\frac{1}{5}KMnO_4) \cdot V(KMnO_4)}{V((NH_4)_2Fe(SO_4)_2)}$$

9) в чистую мерную колбу объемом 50,0 см³ поместить 2,0 см³ серной кислоты и получить аналитическую задачу у преподавателя. Провести титрование по п.п. 1-5;

10) построить кривую титрования, установить эквивалентный объем $KMnO_4$ и вычислить объем выданного раствора соли Мора, массу и титр железа в анализируемом растворе

$$V_x((NH_4)_2Fe(SO_4)_2) = \frac{C(\frac{1}{5}KMnO_4) \cdot V(KMnO_4)}{C(Fe)}$$

$$m(Fe) = C(Fe) \cdot M(Fe) \cdot V_x((NH_4)_2Fe(SO_4)_2)$$

$$T(Fe) = \frac{m(Fe)}{V_x((NH_4)_2Fe(SO_4)_2)}$$

2.5 Лабораторная работа № 5. Потенциометрическое титрование смеси сильной и слабой кислот

Определение основано на последовательном титровании кислот раствором гидроксида натрия. Борная кислота относится к слабым ($pK_a = 9,24$), поэтому непосредственное титрование ее в водном растворе по кислотно – основному методу неприменимо вследствие отсутствия скачка изменения рН. Однако борная кислота образует с некоторыми органическими соединениями (маннитом, глицерином и другими) комплексные кислоты достаточной силы, что позволяет оттитровывать любую из них 0,1 М раствором *NaOH*. Использование глицерина имеет ряд преимуществ: скачок на кривой титрования более резкий, его можно вводить в виде твердой фазы, не разбавляя раствор, доступность этого реактива.

Таким образом, при титровании смеси двух кислот, значительно различающихся константами диссоциации, наблюдается две стадии: 1 – ой стадией является титрование *HCl* в присутствии очень слабой H_3BO_3 , а 2 – ой стадией – титрование глицериноборной кислоты после перевода в нее H_3BO_3 . При этом должно выполняться условие: концентрация ионов водорода слабой кислоты должна быть значительно меньше концентрации недотитрованной части сильной кислоты. На кривой титрования можно установить два скачка и, соответственно, две точки эквивалентности для выполнения поставленной задачи.

Протекающие в ходе анализа химические реакции относятся к кислотно-основным, и, следовательно, при потенциометрическом титровании можно использовать в качестве индикаторного стеклянный электрод, потенциал которого зависит от рН раствора и изменяется относительно насыщенного каломельного электрода и прибор рН-метр.

1 Задание: определить объемы растворов и массы соляной и борной кислот в их смеси методом потенциометрического титрования.

2 Приборы, посуда, реактивы:

1) рН-метр;

2) электроды - стеклянный и насыщенный каломельный;

- 3) бюретка вместимостью 25,0 см³;
- 4) 2 пипетки вместимостью 10,0 см³;
- 5) стаканчик для титрования вместимостью 50 см³;
- б) рабочие титрованные растворы кислот с концентрациями:

$$C(\text{HCl}) = 0,1000 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}, C(\text{H}_3\text{BO}_3) = 0,1000 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}; C(\text{NaOH}) = 0,1 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}.$$

- 7) глицерин;
- 8) цилиндр мерный объемом 10 – 15 см³.

3 Выполнение работы:

1) подготовить прибор к работе в соответствии с инструкцией к прибору и рекомендациями преподавателя;

2) электроды – насыщенный каломельный и стеклянный промыть проточной дистиллированной водой. Стеклянный электрод осушить фильтровальной бумагой. При необходимости в каломельный электрод долить насыщенный раствор хлорида калия;

3) в чистый стаканчик для титрования отмерить 10,0 см³ соляной кислоты, опустить подготовленные электроды и долить необходимое количество дистиллированной воды, чтобы шарик электрода был покрыт раствором. Электроды не должны касаться друг друга, стенок и дна стаканчика;

4) бюретку заполнить $0,1 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$ раствором щелочи;

5) титровать кислоту щелочью, прибавляя её по 1,0 см³, перемешивая раствор и записывая получающиеся значения рН в таблицу 2.7 с точностью до 0,05. Титрование проводить до резкого изменения рН (до скачка), а затем еще прибавлять раствор щелочи до получения 5-6 значений рН, мало отличающихся друг от друга;

б) в чистый стаканчик для титрования отмерить 10,0 см³ борной кислоты, добавить 10 см³ глицерина, отмерив его мерной пробиркой. По п.5 титровать борную кислоту щелочью. Полученные в ходе титрования результаты показать преподавателю.

Таблица 2.7 – Результаты титрования соляной и борной кислот

Титрование соляной кислоты								
Показание прибора	Объем титранта $V(\text{NaOH})$							
	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
pH								
	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	т.д.
pH								
Титрование борной кислоты								
Показание прибора	Объем титранта $V(\text{NaOH})$							
	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
pH								
	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	т.д.
pH								

7) получить у преподавателя контрольный раствор (смесь соляной и борной кислот) и приступить к титрованию раствором щелочи. При фиксации первого скачка pH прилить в стаканчик 10 см³ глицерина и продолжить титрование, результаты вносить в таблицу 2.8.

Таблица 2.8 – Результаты титрования смеси соляной и борной кислот

Титрование смеси кислот									
Показание прибора	Объем титранта $V(\text{NaOH})$								
	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	0,0
pH									
	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	т.д.	8,0
pH									

8) по результатам всех трех титрований построить графики зависимости $pH = f(V(NaOH))$. Для раствора, содержащего смесь кислот, построить также дифференциальную кривую в координатах $\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f(V(NaOH))$;

9) найти точки эквивалентности на графиках и вычислить:

а) объемы растворов соляной и уксусной кислот в смеси, см³;

б) по результатам титрования соляной кислоты концентрацию $NaOH$ (моль/дм³) с точностью до 0,0001, используя закон эквивалентов в виде:

$$C(NaOH) \cdot V_{\text{ЭКВ}}(NaOH) = C(HCl) \cdot V(HCl);$$

в) массы HCl и H_3BO_3 (г), учитывая точную концентрацию щелочи:

$$m(HCl) = C(NaOH) \cdot V_{\text{ЭКВ}}(NaOH) \cdot M(HCl)$$

$$m(H_3BO_3) = C(NaOH) \cdot V_{\text{ЭКВ}}(NaOH) \cdot M(H_3BO_3)$$

2.6 Лабораторная работа № 6. Определение малых количеств Na_2CO_3 или HCl в разбавленных растворах

Титрование очень разбавленных растворов оснований или кислот классическим титриметрическим методом (с использованием индикаторов) либо невозможно, либо связано с большой ошибкой. Вблизи точки эквивалентности на величину рН влияют различные процессы, например, диссоциация угольной кислоты, присутствующей в растворе, что дает значительную ошибку при установлении точки эквивалентности по перегибу на кривой титрования. При использовании метода потенциометрического титрования с определением точки эквивалентности расчетным способом подобных ошибок можно избежать.

Вне зависимости от того, титруют кислоту или основание, для установления точки эквивалентности выбирают область титрования в кислой среде, где при концентрации сильной кислоты более $5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (рН $\approx 4,3$) диссоциация угольной кислоты будет подавлена. В качестве титрованного раствора используют раствор HCl . Так как применяемая в ходе работы дистиллированная вода может содержать некоторое количество примесей кислотного или основного характера, влияющих на результат определения, проводят холостое титрование,

устанавливая эквивалентный объем соляной кислоты, затраченный на взаимодействие с растворенным в воде CO_2 (холостое титрование рекомендуется проводить дважды). Фактически в обоих случаях титрование проводят по методу добавок.

1 Задание: определить массу карбоната натрия методом потенциометрического титрования расчетным способом

2 Приборы, посуда, реактивы:

- 1) рН-метр с комплектом электродов (стеклянный и каломельный);
- 2) микробюретка вместимостью 1-2 см³;
- 3) 2 мерные колбы вместимостью 100 см³;
- 4) стакан для титрования объемом не менее 150 см³;
- 5) рабочий титрованный раствор соляной кислоты 0,1000 моль/дм³.

3 Выполнение работы:

1) подготовить прибор к работе в соответствии с инструкцией к прибору и рекомендациями преподавателя;

2) поскольку разбавленные растворы в ходе хранения могут заметно изменять свою концентрацию, рабочие растворы необходимо готовить непосредственно перед анализом из более концентрированных. Путем разбавления приготовить в мерной колбе объемом 100,0 см³ рабочий раствор HCl с концентрацией 0,0100 моль/дм³ из 0,1000 моль/дм³;

3) заполнить микробюретку 0,0100 н раствором HCl ;

4) отмерить мерной колбой 100 см³ дистиллированной воды и поместить в стакан для титрования, опустить электроды;

5) титровать дистиллированную воду раствором 0,0100 моль/дм³ соляной кислоты до рН = 4,3, записать израсходованный для этого объем HCl и точное значение рН (pH_1 и V_1) в таблицу 2.9;

6) прилить еще 1,0 см³ раствора HCl , перемешать и внести результаты измерения (pH_2 и $V_2 = V_1 + 1,0$) в таблицу 2.9;

7) провести повторно холостое титрование по п.п 3-6 повторить и записать величины в таблицу 2.9.

Таблица 2.9 – Результаты титрования дистиллированной воды и соды

Титруемый р - р		pH_1	$V_1, \text{см}^3$	pH_2	$V_2, \text{см}^3$	ΔpH	$V_{\text{ЭКВ.}}$	
Вода	1						$V_{\text{ЭКВ.1}}$	$V_{\text{ЭКВ.сред.}}$
	2						$V_{\text{ЭКВ.2}}$	
Сода							$V'_{\text{ЭКВ.}}$	

8) получить у преподавателя контрольный раствор соды в чистую мерную колбу объемом 100 см^3 , добавить до метки дистиллированную воду из той же склянки, что использовалась для холостого титрования, перемешать. Перенести приготовленный анализируемый раствор в стакан для титрования. Титровать по п.п. 5-6, результаты записать в таблицу 2.9;

9) по результатам титрований вычислить эквивалентные объемы соляной кислоты для каждого титрования по формуле:

$$V_{\text{ЭКВ.}} = V_1 + \frac{V_2 - V_1}{1 - \frac{V_0 + V_2}{V_0 + V_1} \cdot 10^{\mp \Delta pH}}$$

где V_0 - объем титруемого раствора, равный 100 см^3 ;

$\Delta pH = pH_1 - pH_2$ - вычисляется для каждого титрования.

10) найти среднее значение эквивалентного объема соляной кислоты $V_{\text{ЭКВ.}}^0$ по результатам двух титрований дистиллированной воды по формуле:

$$V_{\text{ЭКВ.}}^0 = \frac{V_{\text{ЭКВ.1}} + V_{\text{ЭКВ.2}}}{2}$$

11) определить:

а) количество вещества эквивалента соды в контрольном растворе:

$$\nu \left(\frac{1}{2} Na_2CO_3 \right) = C(HCl) \cdot (V'_{\text{ЭКВ.}} - V_{\text{ЭКВ.}}^0), \text{ ммоль}$$

б) массу соды, мг:

$$m \left(\frac{1}{2} Na_2CO_3 \right) = \eta \left(\frac{1}{2} Na_2CO_3 \right) \cdot M \left(\frac{1}{2} Na_2CO_3 \right), \text{ мг}$$

2.7 Лабораторная работа № 7. Кондуктометрическое определение щелочи и карбоната натрия в их смеси

1 Задание: определить массу щелочи $NaOH$ и карбоната натрия Na_2CO_3 в анализируемом растворе методом кондуктометрического титрования.

2 Приборы, посуда, реактивы:

- 1) прибор для кондуктометрического титрования;
- 2) химический стакан вместимостью 100 - 150,0 см³;
- 3) бюретка объемом 25,0 см³;
- 4) пипетка вместимостью 10, 0 см³;
- 5) стандартный раствор соляной кислоты $C(HCl)=0,1000$ моль/дм³;
- 6) анализируемые растворы гидроксида натрия $C(NaOH)=0,1000$ моль/дм³ и карбоната натрия $C\left(\frac{1}{2}Na_2CO_3\right)=0,1000$ моль/дм³.

3) Выполнение работы:

1) подготовить прибор к работе в соответствии с инструкцией к прибору и рекомендациями преподавателя;

2) поместить аликвоту объемом 10 см³ анализируемого раствора гидроксида натрия в стаканчик для титрования вместимостью 100 – 150 см³. Опустить электрод, добавить дистиллированной воды, чтобы электролитическая ячейка была полностью погружена в раствор;

3) бюретку заполнить рабочим титрованным раствором соляной кислоты $C(HCl)= 0,1000$ моль/дм³. Носик бюретки направить в стаканчик;

4) титровать раствор щелочи кислотой, прибавляя ее по 1,0 см³ и записывая значения электропроводности в таблицу 2.10. При получении значительного роста показаний прибора, не менее 5-6 величин, титрование можно закончить;

Таблица 2.10 – Зависимость электропроводности от объема титранта

$V(HCl)$									
Показания прибора									

5) по полученным результатам титрования построить график в координатах «показания прибора - $V(HCl)$ », определить точку эквивалентности и объем титранта, затраченный на титрование щелочи;

6) в чистый промытый дистиллированной водой стаканчик поместить аликвоту $10,0 \text{ см}^3$ раствора гидроксида натрия и получить у преподавателя аналитическую задачу - неизвестный объем карбоната натрия. Провести титрование, приливая титрант по $1,0 \text{ см}^3$, результаты измерений записывать в таблицу по предлагаемой ранее форме 2.10;

7) по полученным значениям построить график кондуктометрического титрования аналитической задачи, установить две точки эквивалентности и объемы соляной кислоты, затраченные на титрование гидроксида натрия $V_1(HCl)$ и карбоната натрия $V_2 - V_1(HCl)$. Рассчитать массы гидроксида натрия и карбоната натрия, используя закон эквивалентов:

$$m(NaOH) = C(HCl) \cdot V_1(HCl) \cdot M(NaOH)$$

$$m(Na_2CO_3) = C(HCl) \cdot (V_2 - V_1(HCl)) \cdot M\left(\frac{1}{2}Na_2CO_3\right)$$

Часть 3 Задачи, тесты по инструментальным методам анализа

3.1 Примеры решения задач

1) В растворе объемом $50,0 \text{ см}^3$ моносульфосалицилата содержится $0,23 \text{ мг}$ железа. Молярный коэффициент светопоглощения $\varepsilon_{\lambda}(\text{Fe})=1,61 \cdot 10^3$. Вычислить оптическую плотность этого раствора, если толщина поглощающего слоя составляет $2,0 \text{ см}$.

Решение

Необходимо рассчитать молярную концентрацию железа в растворе

$$C(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{M(\text{Fe}) \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,23 \text{ мг}}{55,85 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 50,0 \text{ см}^3} = 8,2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$$

Оптическая плотность данного раствора составит

$$A = C(\text{Fe}) \cdot \varepsilon_{\lambda}(\text{Fe}) \cdot l = 8,2 \cdot 10^{-5} \cdot 1,61 \cdot 10^3 \cdot 2 = 0,265$$

Ответ: **0,265**

2) Навеску соли меди массой $0,0690 \text{ г}$ ($m_{\text{нав}}$) растворили в колбе объемом $50,00 \text{ см}^3$ ($V_{\text{р-ра}}$). Для построения градуировочного графика записали полярограммы четырех стандартных растворов меди (II) и измерили высоту волны h_x мм:

$T(\text{Cu}) \cdot 10^{-3}, \text{ г/ см}^3$	0,50	1,00	1,50	2,00
$h_x, \text{ мм}$	9,0	17,5	26,2	35,0

Вычислить массовую долю меди в анализируемом образце, если высота волны полярограммы этого раствора составила 22 мм .

Решение:

Строим градуировочный график, откладывая по оси абсцисс титр меди в стандартных растворах меди, по оси ординат – высоту волны полярограммы.

По градуировочному графику находим концентрацию меди в анализируемом растворе (рисунок 3.1)

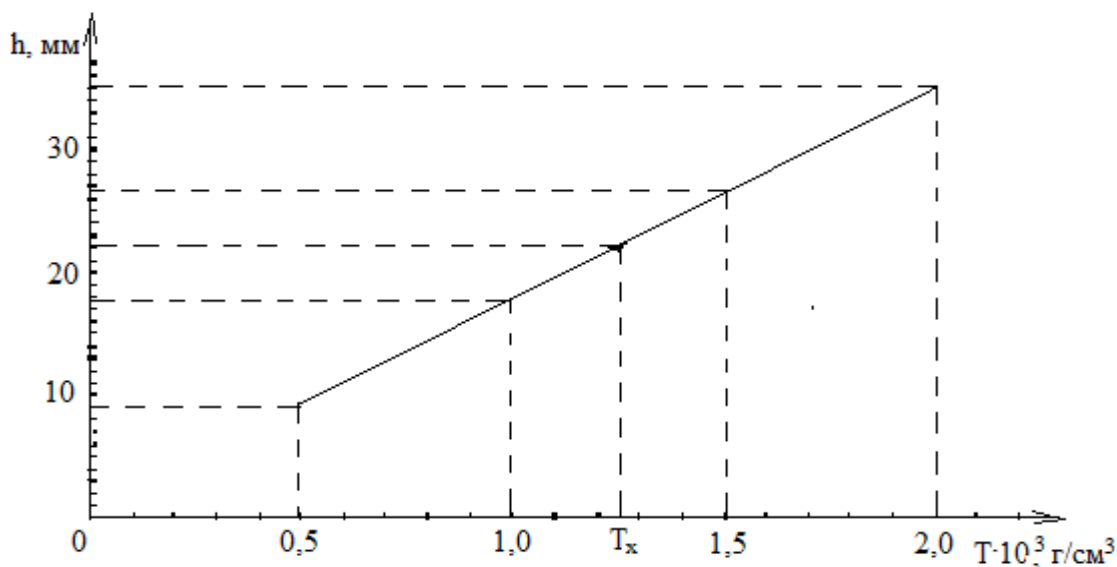


Рисунок 3.1 – Градуировочный график

$$T_x(Cu) = 1,25 \times 10^{-3} \frac{\Gamma}{\text{см}^3}$$

Определим массу меди в $50,00 \text{ см}^3$ анализируемого раствора:

$$m(Cu) = T_x(Cu) \times V_{\text{р-ра}} = 1,25 \times 10^{-3} \frac{\Gamma}{\text{см}^3} \times 50 \text{ см}^3 = 62,5 \times 10^{-3} \text{ г}$$

Находим процентное содержание меди в соли:

$$\omega(Cu) = \frac{m(Cu)}{m_{\text{нав}}} \times 100\% = \frac{62,5 \times 10^{-3} \text{ г}}{0,0690 \text{ г}} \times 100\% = 90,58 \%$$

Ответ: 90,58

3) При нефелометрическом определении хлорид-иона для построения градуировочного графика в мерные колбы объемом 50 см^3 поместили 8,0; 6,0; 4,0; 2,0 см^3 раствора хлорида калия ($T(Cl) = 0,5 \text{ мг/см}^3$). Приготовили суспензии AgCl и измерили кажущиеся оптические плотности.

$V_{\text{ст}}(KCl)$	8,0	6,0	4,0	2,0
$A_{\text{каж}}$	0,12	0,22	0,39	0,66

По этим данным построили градуировочный график.

Аликвоту анализируемого раствора $10,0 \text{ см}^3$ поместили в мерную колбу объемом 50 см^3 , приготовили суспензию и измерили кажущуюся оптическую плотность $A_{x(\text{каж})} = 0,29$. Определить титр хлорид-иона в анализируемом растворе.

Решение

Строим градуировочный график, откладывая по оси ординат значения кажущейся оптической плотности, а по оси абсцисс – объемы стандартного раствора хлорида калия.

По градуировочному графику (рисунок 3.2) находим объем стандартного раствора, кажущаяся оптическая плотность которого такая же, как у анализируемого:

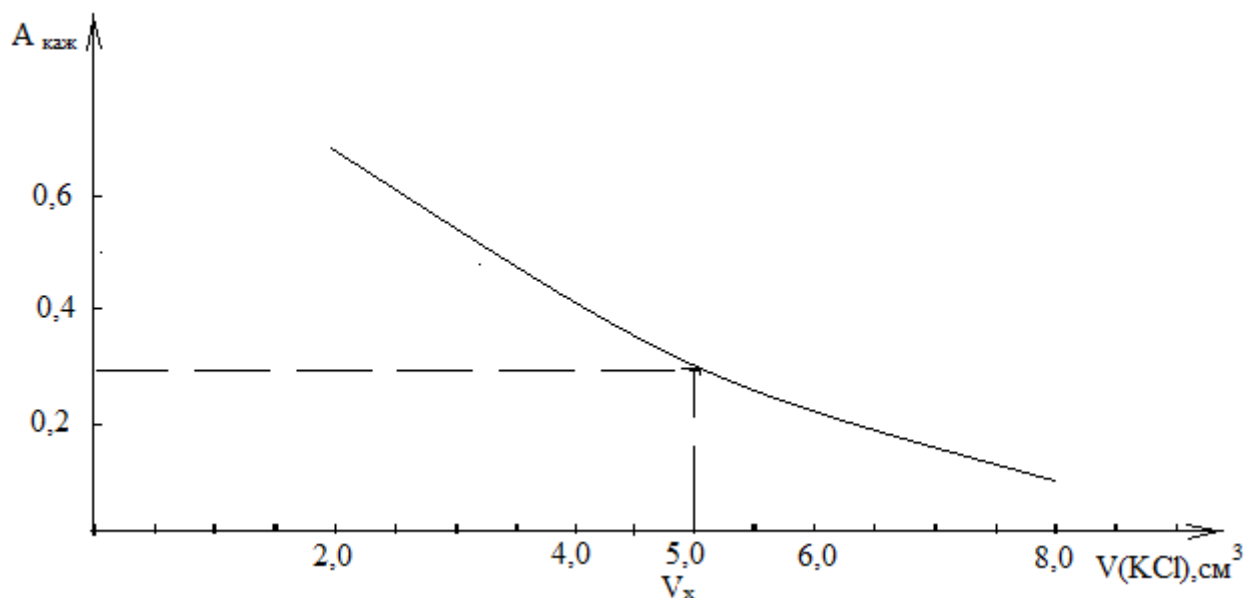


Рисунок 3.2 – Градуировочный график

$$V_x = 5,0 \text{ см}^3$$

Находим титр хлора в этом растворе:

$$T_x = T(\text{Cl}^-) \times \frac{V_x}{V_1} = 0,5 \frac{\text{мг}}{\text{см}^3} \times \frac{5,0 \text{ см}^3}{50 \text{ см}^3} = 0,05 \frac{\text{мг}}{\text{см}^3}$$

Получаем, что в анализируемом фотометрируемом растворе объемом 50 см^3 , титр хлорид-иона равен рассчитанному выше. Находим титр исходного анализируемого раствора в аликвоте $5,0 \text{ см}^3$, учитывая разбавление:

$$T_{\text{анал}} (Cl^-) = T_x \times \frac{V_2}{V_x} = 0,05 \frac{\text{мг}}{\text{см}^3} \times \frac{50,0 \text{ см}^3}{10,0 \text{ см}^3} = 0,25 \frac{\text{мг}}{\text{см}^3} = 250 \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$$

Ответ: 250 мг/дм³

4) При определении титана методом добавок навеску стали массой 0,4600 г ($m_{\text{нав}}$) растворили в объеме 50,0 см³ (V). Аликвоты раствора по 20,0 см³ (V_1) перенесли в две мерные колбы объемом 50,0 см³. В одну из них добавили навеску соли титана, содержащую 0,0010 г титана ($m_{\text{доб}}$) и довели растворы в обеих колбах до метки дистиллированной водой. Определить процентное содержание титана в навеске, если при фотометрировании растворов получили следующие результаты $A_x = 0,20$ и $A_{x+\text{доб}} = 0,42$

Решение

Используя формулу метода добавок, вычислим массу титана в анализируемом растворе объемом 20 см³:

$$m(Ti) = m_{\text{доб}} \times \frac{A_x}{A_{x+\text{доб}} - A_x} = 0,0010 \text{ г} \times \frac{0,20}{0,42 - 0,20} = 0,00091 \text{ г}$$

Вычислим массу титана в исходном объеме 50 см³:

$$m_1(Ti) = m(Ti) \times \frac{V}{V_1} = 0,00091 \text{ г} \times \frac{50 \text{ см}^3}{20 \text{ см}^3} = 0,00227 \text{ г}$$

Находим массовую долю титана в навеске стали:

$$\omega(Ti) = \frac{m(Ti)}{m_{\text{нав}}} \times 100\% = \frac{0,00227 \text{ г}}{0,4600 \text{ г}} \times 100\% = 0,49 \%$$

Ответ: 0,49 %

5) Для определения содержания меди в сплаве спектрофотометрическим методом навеску сплава массой 0,9968 г ($m_{\text{нав}}$) растворили и после соответствующей обработки оттитровали ионы меди 0,1014 М раствором ЭДТА при $\lambda = 620 \text{ нм}$ получили следующие данные:

$V(\text{ЭДТА})$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
A	0,190	0,280	0,380	0,480	0,520	0,520

Вычислить процентное содержание меди в сплаве

Решение:

Строим кривую спектрофотометрического титрования, откладывая по оси абсцисс объем титранта, по оси ординат - значение оптической плотности (рисунок 3.3).

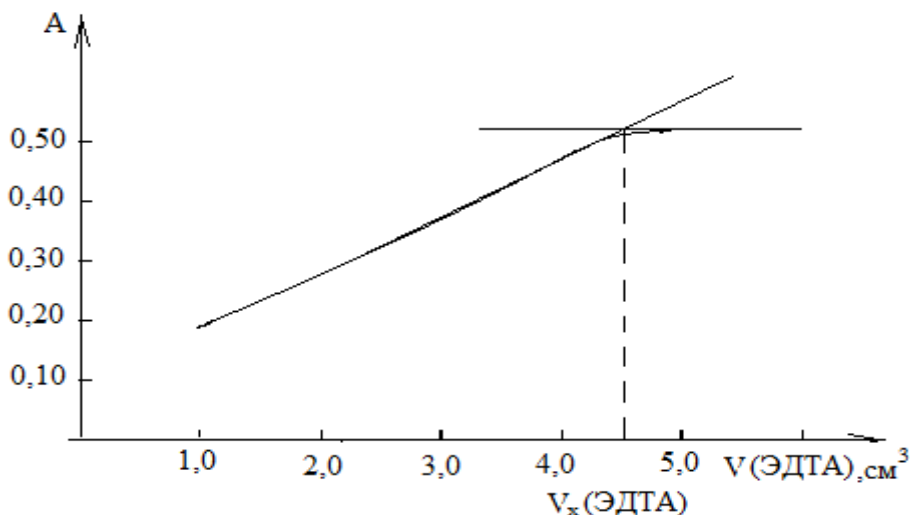


Рисунок 3.3 – Кривая фотометрического титрования

По графику находим объем ЭДТА, затраченный на титрование:

$$V_x(\text{ЭДТА}) = 4,5 \text{ см}^3 = 0,0045 \text{ дм}^3$$

Используя закон эквивалентов, вычислим массу меди в растворе

$$\frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})} = C(\text{ЭДТА}) \times V_x(\text{ЭДТА})$$

$$\begin{aligned} m(\text{Cu}) &= C(\text{ЭДТА}) \times V(\text{ЭДТА}) \times M(\text{Cu}) = \\ &= 0,1014 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} \times 0,0045 \text{ дм}^3 \times 63,54 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} = 0,0290 \text{ г} \end{aligned}$$

Находим процентное содержание меди в навеске стали:

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{m_{\text{нав}}} \times 100\% = \frac{0,0290 \text{ г}}{0,9968 \text{ г}} \times 100\% = 2,91 \%$$

Ответ: 2,91 %

б) Перекисные комплексы титана и ванадия при $\lambda = 432 \text{ нм}$ интенсивно поглощают свет. При $\lambda = 619 \text{ нм}$ свет поглощает практически только комплекс ванадия. Для построения калибровочного графика приготовили по четыре

стандартных раствора перекисных комплексов титана и ванадия, содержащих по 0,2-0,4-0,5-0,6 мг/см³ V и Ti. Исследуемый раствор довели дистиллированной водой до объема 100,0 см³. Определить методом градуировочного графика содержание ванадия и титана (мг) в исследуемом растворе, если при измерении оптической плотности стандартных растворов и исследуемого получили следующие результаты (кювета 1 см):

λ , нм	T(V), мг/см ³				T(Ti), мг/см ³				Исслед. раствор
	0,2	0,4	0,5	0,6	0,2	0,4	0,5	0,6	
	Оптическая плотность								
619	0,16	0,28	0,34	0,40					0,38
432	0,36	0,68	0,83	1,00	0,51	1,10	1,40	1,68	1,58

Решение:

Строим градуировочные графики в одной системе координат, по оси абсцисс откладывая титры стандартных растворов титана и ванадия, по оси ординат – соответствующие значения оптической плотности (рисунок 3.4).

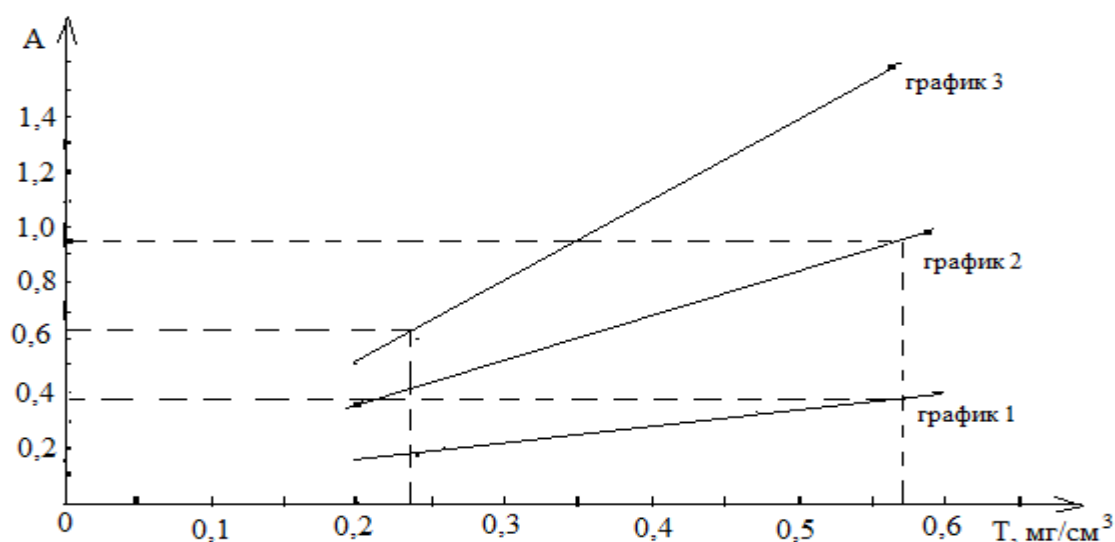


Рисунок 3.4 – Градуировочный график

Поскольку при $\lambda = 619$ нм свет поглощает только комплекс ванадия, то по градуировочному графику 1 находим титр ванадия в стандартном растворе:

$$T(V) = 0,57 \text{ мг/см}^3$$

Находим массу ванадия в исследуемом растворе:

$$m(V) = T(V) \times V_{p-pa} = 0,57 \frac{\text{мг}}{\text{см}^3} \times 100 \text{ см}^3 = 57 \text{ мг}$$

Зная титр ванадия в исследуемом растворе, используя график 2 определим оптическую плотность ванадия при $\lambda = 432$ нм:

$$A_{432}(V) = 0,95$$

По закону аддитивности оптическая плотность смеси растворов равна сумме их оптических плотностей при одной длине волны:

$$A_{432} = A_{432}(V) + A_{432}(Ti)$$

Определим оптическую плотность титана при $\lambda = 432$ нм:

$$A_{432}(Ti) = A_{432} - A_{432}(V) = 1,58 - 0,95 = 0,63$$

По калибровочному графику 3 находим титр титана в исследуемом растворе:

$$T(Ti) = 0,24 \text{ мг/см}^3$$

Находим массу титана в исследуемом растворе:

$$m(Ti) = T(Ti) \times V_{p-pa} = 0,24 \frac{\text{мг}}{\text{см}^3} \times 100 \text{ см}^3 = 24 \text{ мг}$$

Ответ: 57 мг; 24 мг

7) Молярные коэффициенты светопоглощения 8-оксихинолинов кобальта (II) и никеля (II) в смеси растворов хлороводородной кислоты и ацетона равны при $\lambda = 365$ нм $\epsilon(\text{Co}) = 3530$, $\epsilon(\text{Ni}) = 3230$. При $\lambda = 700$ нм свет поглощает только оксихинолинов кобальта, $\epsilon(\text{Co}) = 429$. Из $10 \text{ см}^3 (V_1)$ исследуемого раствора получили осадки оксихинолинов кобальта и никеля, растворив их в $25,0 \text{ см}^3 (V)$ смеси хлороводородная кислота-ацетон и измерили оптическую плотность при 365 и 700 нм в кювете $l=1,0$ см. Вычислить концентрацию (мкг/см^3) кобальта и никеля в растворе при $A_{365} = 0,820$; $A_{700} = 0,083$

Решение:

Поскольку при 700 нм свет поглощает только оксихинолят кобальта, определим концентрацию металла в 25 см^3 раствора, используя закон Бугера-Ламберта-Бера,:

$$A_{700} = \varepsilon_{700} \times l \times C(\text{Co})$$

$$C(\text{Co}) = \frac{A_{700}}{\varepsilon_{700} \times l}$$

$$C(\text{Co}) = \frac{0,083}{429 \times 1} = 0,000193 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$$

По закону аддитивности оптическая плотность смеси при 365 нм составляет:

$$A_{365} = \varepsilon_{365} \times l \times C(\text{Co}) + \varepsilon_{365} \times l \times C(\text{Ni})$$

Определим концентрацию никеля в растворе объемом 25 см³:

$$0,820 = 3530 \times 1 \times 0,000193 + 3230 \times 1 \times C(\text{Ni})$$

$$0,820 - 0,68129 = 3230 \times 1 \times C(\text{Ni})$$

$$C(\text{Ni}) = \frac{0,13871}{3230} = 0,000043 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$$

Находим концентрации металлов в 10 см³

$$C_1(\text{Co}) = C(\text{Co}) \times \frac{V}{V_1} = 0,000193 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} \times \frac{25,0 \text{ см}^3}{10 \text{ см}^3} = 0,0004825 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$$

$$C_1(\text{Ni}) = C(\text{Ni}) \times \frac{V}{V_1} = 0,000043 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} \times \frac{25,0 \text{ см}^3}{10 \text{ см}^3} = 0,0001075 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$$

Определим титры металлов

$$\begin{aligned} T(\text{Ni}) &= C_1(\text{Ni}) \times M(\text{Ni}) = 0,0001075 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} \times 58,7 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} = 6,31 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Г}}{\text{ДМ}^3} \\ &= 6,31 \frac{\text{МКГ}}{\text{СМ}^3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T(\text{Co}) &= C_1(\text{Co}) \times M(\text{Co}) = 0,0004825 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} \times 58,9 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} = 28,42 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Г}}{\text{ДМ}^3} \\ &= 28,42 \frac{\text{МКГ}}{\text{СМ}^3} \end{aligned}$$

Ответ: $6,31 \frac{\text{МКГ}}{\text{СМ}^3}$; $28,42 \frac{\text{МКГ}}{\text{СМ}^3}$

8) Навеску сплава массой 2,2000 г ($m_{\text{нав}}$), содержащего серебро, растворили и после соответствующей обработки довели объем раствора до 50,0 см³ (V). При титровании 10,0 см³ (V_1) приготовленного раствора 0,2000 н раствором хлорида натрия получили следующие результаты:

$V(\text{NaCl}), \text{ см}^3$	10,0	18,0	19,0	19,9	20,0	20,1,	21,0	22,0	23,0
E, мВ	86	132	150	209	406	615	666	678	700

Построить кривую потенциометрического титрования и определить массовую долю серебра (%).

Решение:

Строим график потенциометрического титрования, по оси абсцисс откладывая объем титранта, по оси ординат соответствующее значение потенциала (рисунок 3.6).

По графику находим объем хлорида натрия, затраченный на титрование 10,0 см³ раствора, содержащего серебро:

$$V(\text{NaCl}) = 20,0 \text{ см}^3$$

Используя закон эквивалентов, вычислим массу серебра в 10,0 см³ раствора:

$$\frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})} = C(\text{NaCl}) \times V(\text{NaCl})$$

$$m(\text{Ag}) = C(\text{NaCl}) \times V(\text{NaCl}) \times M(\text{Ag})$$

$$m(\text{Ag}) = 0,200 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \times 0,020 \text{ дм}^3 \times 107,87 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} = 0,4315 \text{ г}$$

Определим содержание серебра в 50,0 см³ раствора:

$$m_1(\text{Ag}) = m(\text{Ag}) \times \frac{V_1}{V} = 0,4315 \text{ г} \times \frac{50,0 \text{ см}^3}{10,0 \text{ см}^3} = 2,1574 \text{ г}$$

Находим процентное содержание серебра в навеске:

$$\omega(\text{Ag}) = \frac{m_1(\text{Ag})}{m_{\text{нав}}} \times 100\% = \frac{2,1574 \text{ г}}{2,2000 \text{ г}} \times 100\% = 98,06 \%$$

Ответ: 98,06 %

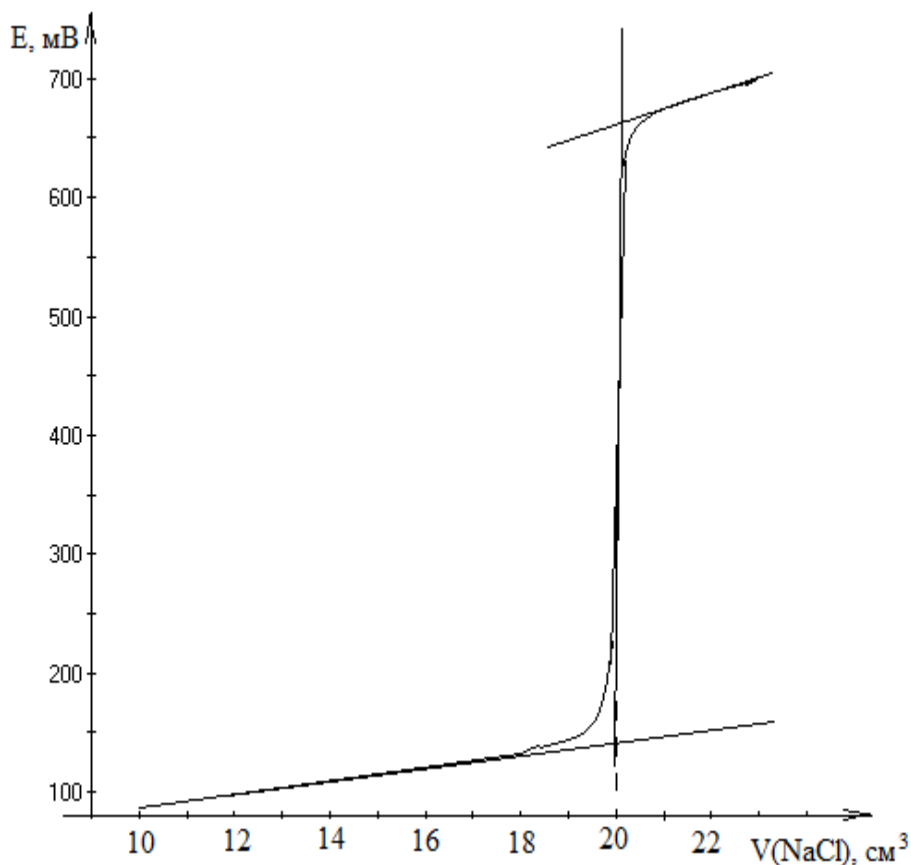


Рисунок 3.6 – Кривая потенциметрического титрования

9) Анализируемую смесь HCl и CH₃COOH поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 см³ (*V*) и довели до метки водой. При титровании аликвоты 10,0 см³ (*V*₁) раствором 0,1 М NaOH (*K*=1,104) получили следующие результаты:

<i>V</i> (NaOH), см ³	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Показание прибора	2,62	2,35	2,08	1,96	2,00	2,03	2,06	2,33	2,74	3,10

Построить кривую кондуктометрического титрования и определить массу соляной и уксусной кислот в исходном растворе (г).

Решение:

Строим кривую кондуктометрического титрования, по оси абсцисс откладывая объем титранта, по оси ординат – показания прибора (рисунок 3.5). По графику находим две точки эквивалентности. Первая указывает на объем

щелочи, затраченный на титрование соляной кислоты, как более сильного электролита, $V_1(\text{NaOH}) = 3,6 \text{ см}^3$. Вторая точка эквивалентности указывает на объем щелочи, затраченный на титрование всей смеси, $V(\text{NaOH}) = 7,4 \text{ см}^3$. Следовательно, на титрование уксусной кислоты затрачено:

$$V_2(\text{NaOH}) = V(\text{NaOH}) - V_1(\text{NaOH}) = 7,4 - 3,6 = 2,8 \text{ см}^3.$$

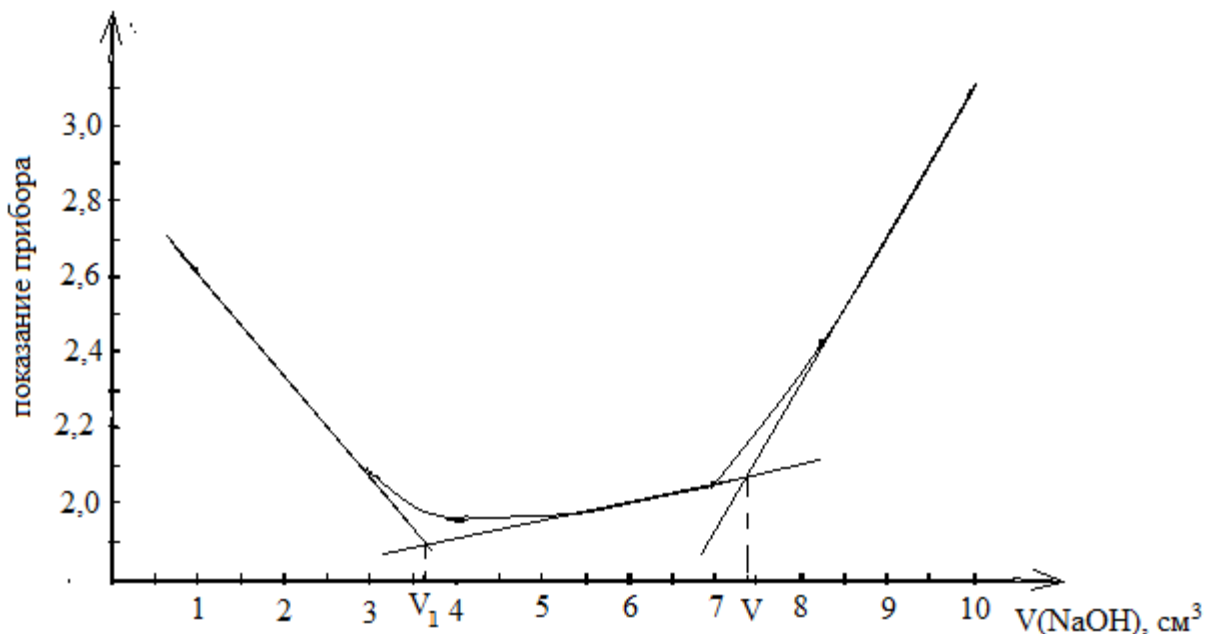


Рисунок 3.5 – Кривая кондуктометрического титрования

Используя закон эквивалентов, вычислим массу соляной и уксусной кислоты в аликвоте 10 см^3 раствора, взятого для титрования:

$$\frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} = C(\text{NaOH}) \times K \times V_1(\text{NaOH})$$

$$m(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \times K \times V_1(\text{NaOH}) \times M(\text{HCl})$$

$$m(\text{HCl}) = 0,1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} \times 1,104 \times 0,0036 \text{ дм}^3 \times 36,5 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} = 0,01451 \text{ г}$$

$$\frac{m(\text{CH}_3\text{COOH})}{M(\text{CH}_3\text{COOH})} = C(\text{NaOH}) \times K \times V_2(\text{NaOH})$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = C(\text{NaOH}) \times K \times V_2(\text{NaOH}) \times M(\text{CH}_3\text{COOH})$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} \times 1,104 \times 0,0028 \text{ дм}^3 \times 60 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} = 0,0185 \text{ г}$$

Находим массы кислот в исходных 100 см^3 раствора:

$$m_1(HCl) = m(HCl) \times \frac{V}{V_1} = 0,01451 \text{ г} \times \frac{100 \text{ см}^3}{10 \text{ см}^3} = 0,1451 \text{ г}$$

$$m_1(CH_3COOH) = m(CH_3COOH) \times \frac{V}{V_1} = 0,0185 \text{ г} \times \frac{100 \text{ см}^3}{10 \text{ см}^3} = 0,185 \text{ г}$$

Ответ: 0,1451 г; 0,185 г

10) Предельный диффузионный ток в $2 \cdot 10^{-3}$ М растворе Cd^{2+} равен 8,10 мкА. Из капилляра за 1 мин вытекает 15 капель ртути, а масса 25 капель равна 0,100 г. Рассчитайте коэффициент диффузии Cd^{2+} в этих условиях.

Решение:

Определим массу 15 капель ртути, вытекающих за 1 мин:

$$m(\text{капель}) = \frac{15 \times 0,100}{25} = 0,06 \text{ г}$$

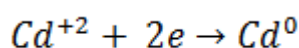
Определим время протекания реакции:

$$t = \frac{25 \times 1 \text{ мин}}{15} = 1,67 \text{ мин} = 100 \text{ с}$$

Определим массу ртути, вытекающей за 1 с:

$$m(Hg) = \frac{0,06 \text{ г}}{100 \text{ с}} = 0,0006 \frac{\text{г}}{\text{с}} = 0,6 \frac{\text{мг}}{\text{с}}$$

Находим коэффициент диффузии, используя уравнение Ильковича:



n - число электронов = 2

$$I = 605 n D^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} C$$

$$D^{\frac{1}{2}} = \frac{I}{605 n m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} C} =$$

$$D^{\frac{1}{2}} = \frac{8,1 \times 10^{-6} \text{ А}}{605 \times 2 \times (0,6)^{\frac{2}{3}} \frac{\text{мг}}{\text{с}} \times (100)^{\frac{1}{6}} \text{ с} \times 0,002 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}} = 2,184 \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$$

$$D = (2,184)^2 = 4,772$$

Ответ: 4,772

11) Навеску цветного сплава массой 1,525 г ($m_{\text{нав}}$) растворили и путем электролиза при постоянной силе тока I 0,2 А за время t 45 мин выделили полностью на катоде медь и на аноде свинец в виде PbO_2 . Определить процентное содержание меди и свинца в сплаве, если выход по току составлял 100%.

Решение:

Находим массу меди на основании закона Фарадея:

$$m(\text{Cu}) = \frac{I \times t \times M\left(\frac{1}{2}\text{Cu}\right)}{F} = \frac{0,200 \text{ А} \times (45 \times 60 \text{ с}) \times \frac{1}{2} \times 63,5 \frac{\text{г}}{\text{МОЛЬ}}}{96500 \text{ Кл}} = 0,1777 \text{ г}$$

Находим массу свинца

$$m(\text{Pb}) = \frac{I \times t \times M\left(\frac{1}{2}\text{Pb}\right)}{F} = \frac{0,200 \text{ А} \times (45 \times 60 \text{ с}) \times \frac{1}{2} \times 207 \frac{\text{г}}{\text{МОЛЬ}}}{96500 \text{ Кл}} = 0,5792 \text{ г}$$

Находим процентное содержание меди и свинца

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu}) \times 100\%}{m_{\text{нав}}} = \frac{0,1777 \text{ г} \times 100\%}{1,525 \text{ г}} = 11,65 \%$$

$$\omega(\text{Pb}) = \frac{m(\text{Pb}) \times 100\%}{m_{\text{нав}}} = \frac{0,5792 \text{ г} \times 100\%}{1,525 \text{ г}} = 37,98\%$$

Ответ: 11,65 %; 37,98 %

3.2 Тесты по оптическим методам анализа

Вариант 1

1) Какое световое явление используется в фотоколориметрии?

- a) Поглощение света;
- b) испускание фотонов;
- c) рассеивание света;
- d) преломление света.

2) Укажите области спектра, в которых применим метод спектрофотометрии.

- a) Ультрафиолетовая, инфракрасная;

- b) инфракрасная, видимая;
- c) ультрафиолетовая, видимая, инфракрасная;
- d) видимая, ультрафиолетовая.

3) Закончите определение: фототурбидиметрия – это оптический метод анализа, основанный на измерении

- a) интенсивности прошедшего света;
- b) интенсивности света, прошедшего через суспензию;
- c) интенсивности света, рассеянного суспензией;
- d) интенсивности поглощенного света.

4) Закончите формулировку: определение спектра поглощения раствора необходимо для:

- a) расчета молярного коэффициента светопоглощения;
- b) нахождения концентрации анализируемого раствора;
- c) выбора светофильтра;
- d) выбора кюветы.

5) Каким уравнением выражается зависимость между оптической плотностью и светопропусканием?

- a) $T = \frac{1}{A}$;
- b) $A = -\lg T$;
- c) $A = \frac{T}{10}$;
- d) $T = -\lg A$.

6) В каком из методов зависимость оптической плотности от концентрации нелинейна?

- a) Турбидиметрия;
- b) нефелометрия;
- c) фотоколориметрия;
- d) люминесценция.

7) Укажите факторы, влияющие на величину оптической плотности.

- a) C, λ, l ;
- b) C, l, ϵ_{λ} ;

c) $t^{\circ}C, l, \beta$;

d) N_A, λ, l .

8) В каких координатах строят градуировочный график в методе нефелометрии?

a) Интенсивность прошедшего света – концентрация раствора;

b) интенсивность преломленного света – концентрация раствора;

c) интенсивность рассеянного света – концентрация раствора;

d) оптическая плотность – концентрация раствора.

9) Явление люминесценции основано на

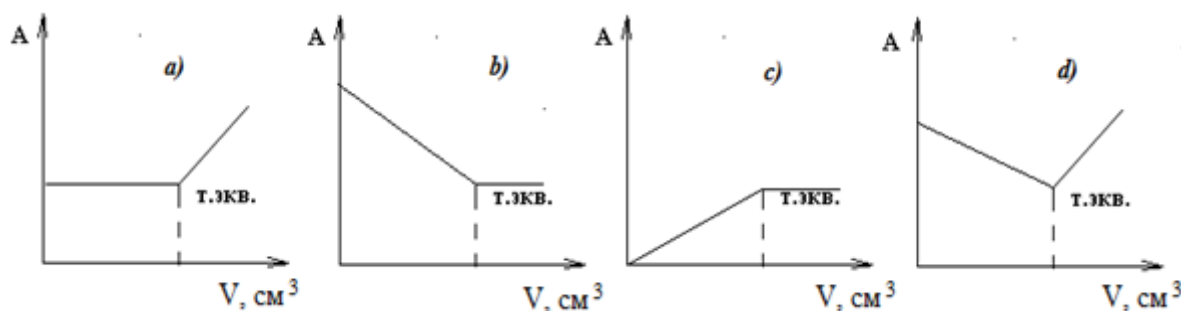
a) поглощении света;

b) рассеивании света;

c) излучении света;

d) отражении света.

10) Укажите вид кривой фотометрического титрования в случае, когда анализируемое вещество и титрант - окрашенные соединения, продукт реакции-бесцветное вещество.



Вариант 2

1) Укажите диапазон длин волн (нм), в котором применим метод фотоколориметрии.

a) 200 -400;

b) 400 - 1000;

c) 200 - 760;

d) 100 – 540.

2) Укажите объекты нефелометрических определений.

- a) Окрашенные, коллоидные и истинные растворы;
- b) коллоидные и истинные растворы;
- c) коллоидные растворы, эмульсии, суспензии;
- d) истинные растворы и суспензии.

3) В УФ - области спектр поглощения обусловлен

- a) колебаниями и вращением молекул;
- b) диссоциацией молекул;
- c) электронными переходами;
- d) нет правильного ответа.

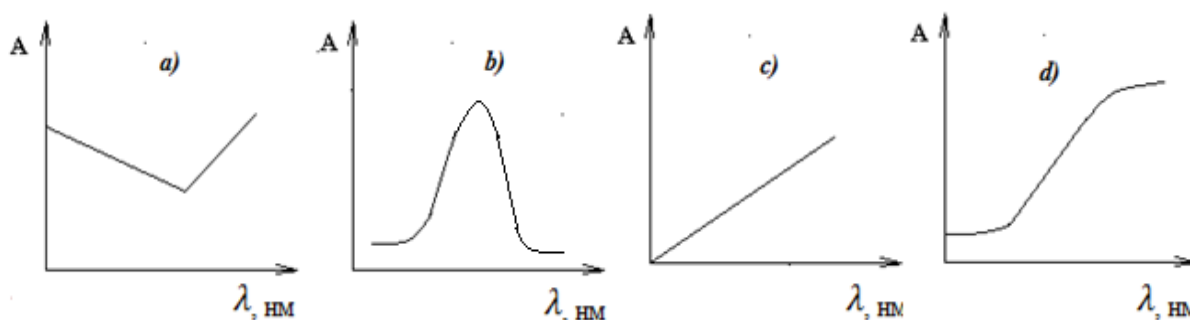
4) В методе фотометрии измеряемой величиной является

- a) показатель преломления;
- b) концентрация;
- c) длина волны;
- d) оптическая плотность.

5) Укажите выражение закона Бугера-Ламберта-Бера.

- a) $A = C \cdot l \cdot \varepsilon_{\lambda}$;
- b) $T = -\lg A$;
- c) $A = C \cdot \lambda \cdot l$;
- d) $A = \frac{T}{\varepsilon_{\lambda}}$.

6) Укажите графическое изображение спектра поглощения.



7) Как изменяется интенсивность рассеянного света с уменьшением длины волны падающего света?

- a) Уменьшается;
- b) возрастает;
- c) для разных веществ зависимость различна;

d) не изменяется.

8) Между кажущейся оптической плотностью и концентрацией определяемого вещества зависимость

a) прямая;

b) обратная;

c) логарифмическая;

d) интегральная.

9) Искра является источником возбуждения атомов в методе

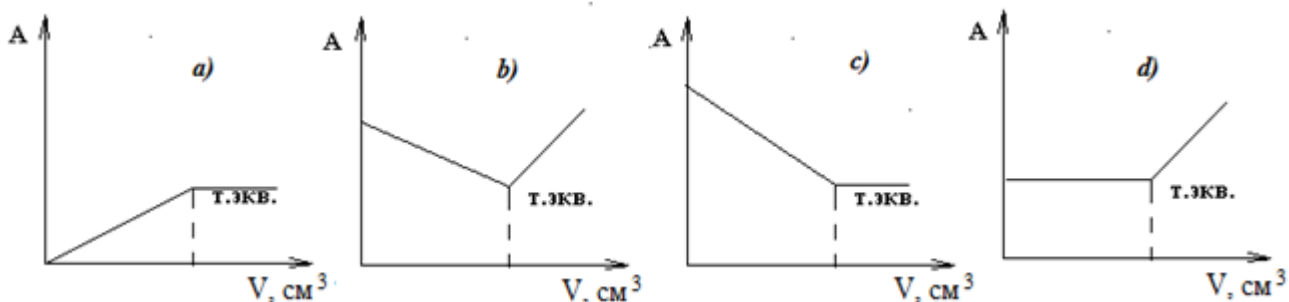
a) спектрофотометрии;

b) люминесценции;

c) нефелометрии;

d) фотометрии пламени.

10) Укажите вид кривой фотометрического титрования в случае, когда анализируемое вещество - бесцветное, титрант и продукт реакции – окрашенные соединения.



Вариант 3

1) Какое физическое явление используется в эмиссионном методе анализа?

a) Поглощение света;

b) излучение света;

c) рассеивание света;

d) отражение света.

2) Какие вещества нельзя фотометрировать по собственному поглощению?

a) Истинные растворы;

b) окрашенные растворы;

c) суспензии;

d) эмульсии.

3) На соблюдение основного закона светопоглощения не влияет

a) диссоциация определяемого вещества;

b) низкая устойчивость анализируемого соединения;

c) толщина светопоглощающего слоя;

d) недостаточная монохроматичность поглощающего света;

4) В каком методе используется понятие «кажущаяся оптическая плотность»?

a) Нефелометрия и колориметрия;

b) турбидиметрия и спектрофотометрия;

c) фотоколориметрия;

d) нефелометрия и турбидиметрия.

5) Укажите формулу зависимости кажущейся оптической плотности разбавленного раствора от концентрации вещества при размерах частиц менее $0,1\lambda$.

a) $A_{\text{каж}} = -k' \cdot l \cdot C$;

b) $A_{\text{каж}} = -lgC$;

c) $A_{\text{каж}} = \frac{1}{C}$;

d) $A_{\text{каж}} = \lambda \cdot l \cdot C$

6) Молярный коэффициент светопоглощения зависит от

a) толщины светопоглощающего слоя;

b) концентрации вещества;

c) чувствительности прибора;

d) природы вещества.

7) Закончите определение: нефелометрия – это оптический метод анализа, основанный на измерении

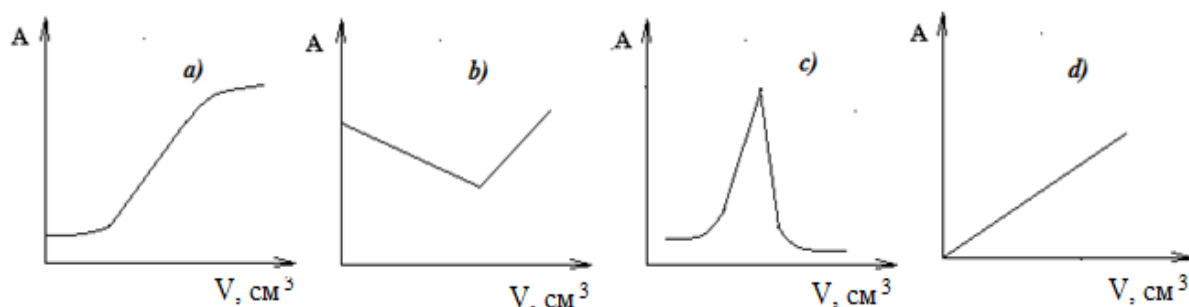
a) интенсивности света, преломленного суспензией;

b) интенсивности света, прошедшего через суспензию;

- c) интенсивности света, рассеянного суспензией;
d) интенсивности света, поглощенного суспензией.
- 8) К способам определения концентрации вещества в

спектрофотокolorиметрии не относится

- a) метод градуировочного графика;
b) метод добавок;
c) метод стандартов;
d) расшифровка спектров.
- 9) Минимальная определяемая концентрация вещества зависит от
- a) толщины светопоглощающего слоя;
b) природа растворителя;
c) pH раствора;
d) молярного коэффициента светопоглощения.
- 10) Укажите вид графика фотометрического титрования.



3.2 Тесты по электрохимическим методам анализа

Вариант 1

- 1) В каком методе применим закон Фарадея?
- a) Потенциометрия;
b) кулонометрия;
c) полярография;
d) кондуктометрия.

2) В каком методе электрод сравнения является важной составляющей установки для измерения?

- a) Потенциометрия;
- b) фотометрия;
- c) кондуктометрия;
- d) нефелометрия.

3) В каких координатах строят график в методе амперометрии?

- a) « $I_d - V_{\text{титранта}}$ »;
- b) « $\chi - V_{\text{титранта}}$ »;
- c) « $pH - V_{\text{титранта}}$ »;
- d) « $A - V_{\text{титранта}}$ ».

4) При кондуктометрическом титровании щелочи сильной кислотой после точки эквивалентности величина электропроводности

- a) уменьшается;
- b) увеличивается;
- c) остается постоянной;
- d) равна нулю.

5) Укажите, какой аналитический сигнал наблюдают при фиксировании конечной точки в ходе потенциометрического титрования?

- a) Выпадение осадка;
- b) изменение окраски;
- c) скачок потенциала;
- d) увеличение электропроводности.

6) В каком методе применяют понятие «полуволна»?

- a) Полярография;
- b) кондуктометрия;
- c) потенциометрия;
- d) кулонометрия.

7) Укажите уравнение Нернста для расчета окислительно-восстановительного потенциала?

a) $E = E_{A, \text{равн.}} - E_{K, \text{равн.}} + \eta_K + \eta_A;$

b) $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[C_{ox}]}{[C_{red}]};$

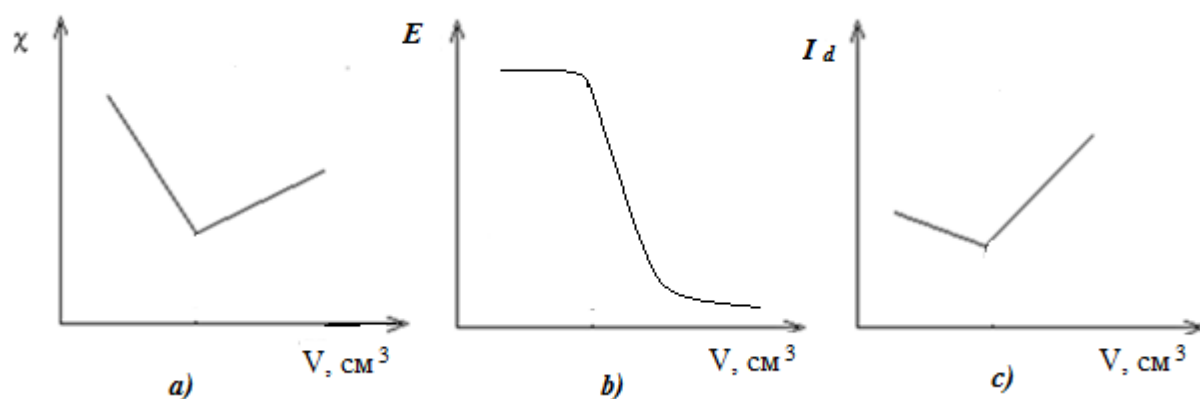
c) $\lambda(X) = \chi \cdot V;$

d) $I = 605 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C.$

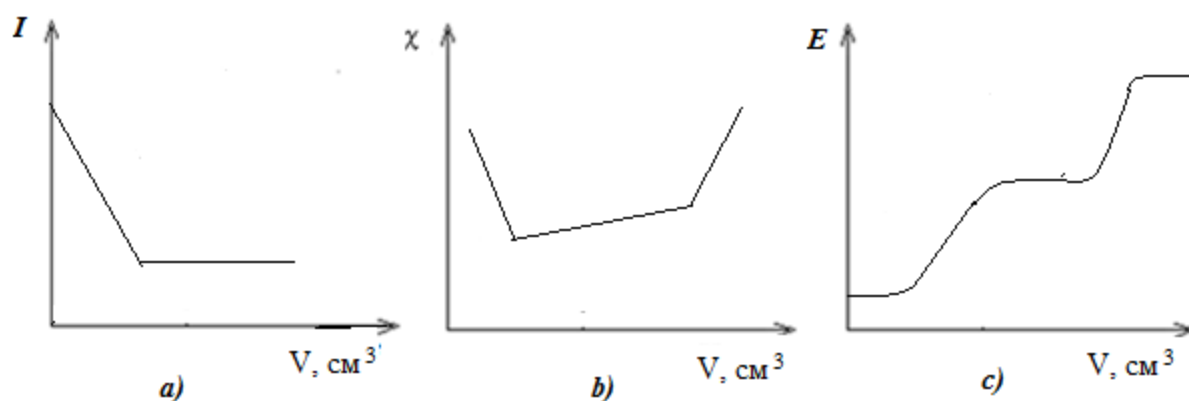
8) Пару электродов стеклянный – каломельный применяют при титровании реакций типа

- a) нейтрализации;
- b) окисления – восстановления;
- c) комплексообразования;
- d) осаждения.

9) Укажите график кондуктометрического титрования.



10) Укажите график титрования смеси в методе потенциометрии.



Вариант 2

1) В каком методе применимо уравнение Ильковича?

- a) Кондуктометрия;

- b)* потенциометрия;
- c)* полярография;
- d)* кулонометрия.

2) Измерение электропроводимости анализируемого раствора лежит в основе метода

- a)* потенциометрии;
- b)* кулонометрии;
- c)* амперометрии;
- d)* кондуктометрии.

3) В методе полярографии используется

- a)* ртутный капельный электрод;
- b)* хлорсеребряный;
- c)* стеклянный;
- d)* хингидронный.

4) Концентрацию анализируемого вещества в методе полярографии определяют по

- a)* высоте полярографической волны;
- b)* ширине полярографической волны;
- c)* силе тока;
- d)* величине электродвижущей силы.

5) В методе потенциометрии используют понятие

- a)* ступень потенциала;
- b)* скачок потенциала;
- c)* изгиб потенциала;
- d)* волна потенциала.

6) Укажите преимущество потенциометрического титрования по сравнению с объемным титрованием.

- a)* Использование различных типов реакций;
- b)* возможность определять концентрации окрашенных соединений;
- c)* возможность анализировать разбавленные растворы;
- d)* возможность не применять индикаторы.

7) Между эквивалентной и удельной электропроводностью существует зависимость

- a) прямая;
- b) интегральная,
- c) обратная;
- d) дифференциальная.

8) Укажите закон Фарадея.

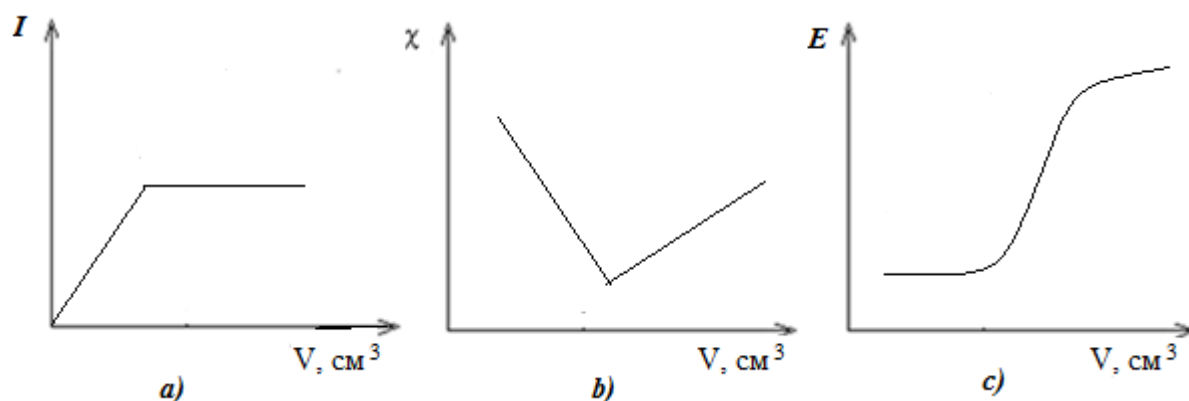
a) $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[C_{ox}]}{[C_{red}]}$,

b) $m = \frac{QM}{nF}$;

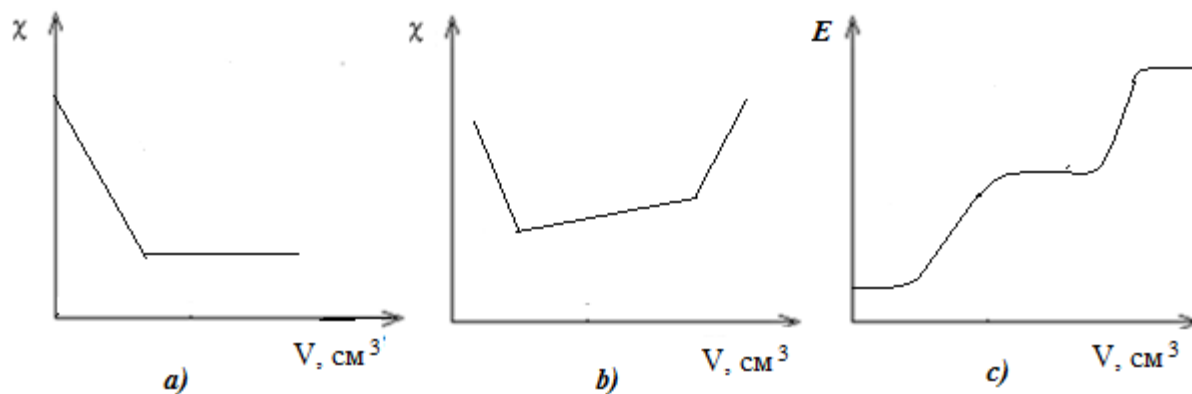
c) $\chi = \frac{1}{\rho}$;

d) $E = E_A - E_K + IR$.

9) Укажите график амперометрического титрования.



10) Укажите график кондуктометрического титрования смеси.



- 1) В каком методе применимо уравнение Нернста?
- a) Кулонометрия;
 - b) потенциометрия;
 - c) амперометрия;
 - d) полярография.
- 2) Понятие диффузионный ток используется в методе
- a) кондуктометрии;
 - b) амперометрии;
 - c) кулонометрии;
 - d) потенциометрии.
- 3) Электрод сравнения имеет
- a) потенциал, зависящий от pH среды;
 - b) потенциал, реагирующий на изменение концентрации определяемых ионов;
 - c) постоянный потенциал;
 - d) настраиваемый потенциал.
- 4) Укажите пару электродов для измерения pH , применимых в методе потенциометрии.
- a) Хингиндронный – водородный;
 - b) стеклянный – хлорсеребряный;
 - c) капельный ртутный – водородный;
 - d) платиновый вращающийся – стеклянный.
- 5) В методе полярографии
- a) катод имеет большую поверхность по сравнению с анодом;
 - b) катод имеет меньшую поверхность по сравнению с анодом;
 - c) площади зависят от прилагаемого напряжения;
 - d) площади электродов одинаковы.
- 6) В кондуктометрическом методе анализа разбавление раствора
- a) вызывает увеличение эквивалентной электропроводности;
 - b) не влияет на электропроводность;
 - c) приводит к уменьшению эквивалентной электропроводности;

d) вызывает скачок эквивалентной электропроводности.

7) Измеряемой величиной в методе кулонометрии является:

a) потенциал;

b) диффузионный ток;

c) количество электричества;

d) pH.

8) Укажите уравнение Ильковича.

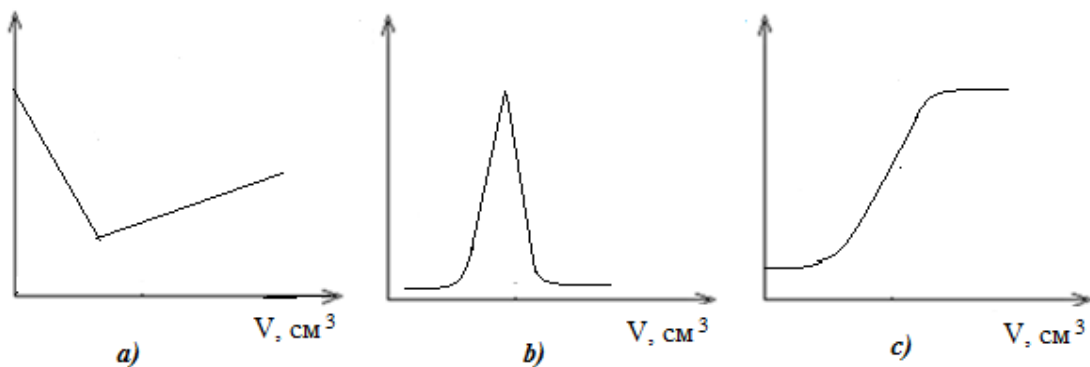
a) $I = 605 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$;

b) $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C$;

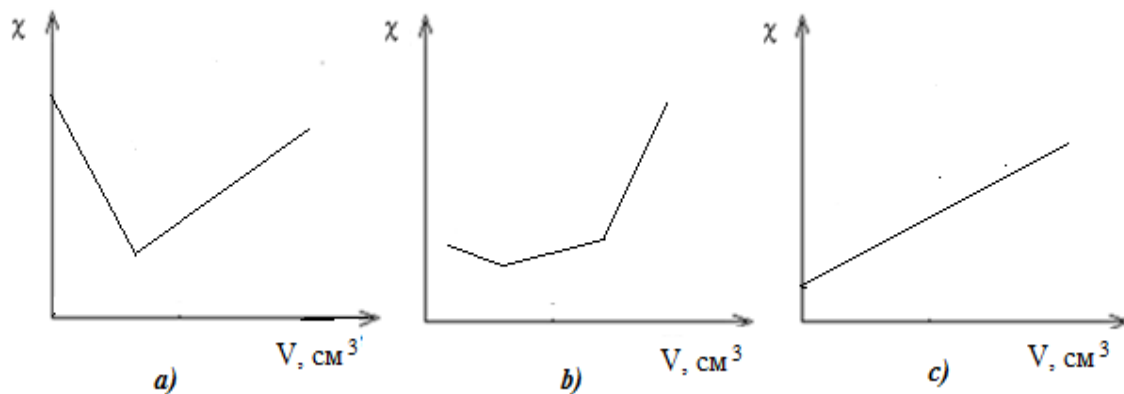
c) $m = \frac{QM}{nF}$;

d) $\lambda(X) = \chi \frac{1000}{c(\frac{1}{z}X)}$.

9) Укажите дифференциальную кривую метода потенциометрии



10) Укажите график, по которому невозможно установить точку эквивалентности.



Список использованных источников

- 1 Хаханина, Т.И. Аналитическая химия: учебное пособие / Т. И. Хаханина, Н. Г.Никитина. –М.: Юрайт, 2014. -278 с.
- 2 Саенко, О. Е. Аналитическая химия: учебник для вузов / О. Е. Саенко – Ростов-на-Дону: Феникс, 2014. - 288 с.
- 3 Вершинин, В. И. Аналитическая химия: учебник / В. И. Вершинин, И. В. Власова, И. А. Никифорова. –М.:Academia, 2011. - 448 с.
- 4 Егоров, В.В. Неорганическая и аналитическая химия. Аналитическая химия: учебник / В.В.Егоров, Н.И.Воробьева, И.Г.Сильвестрова– СПб.:Лань, 2014. -144 с.
- 5 Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Количественный анализ, физико-химические методы анализа: Практикум / Ю.Я.Харитонов, Д.Н. Джабаров, В.Ю.Григорьева. –М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012.- 368с.
- 6 Крешков, А.П. Основы аналитической химии: учебник для вузов / А.П. Крешков. – М.:Химия, 1976. –Ч.3-352 с.
- 6 Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии: в 2 кн./ Ю.А.Золотов. – М.: Высшая школа, 2000., Кн.2 – 491 с.
- 7 Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.:Химия, 1971. - 454 с.

Приложение А

(обязательное)

Общие указания при проведении лабораторных работ по спектрофотометрическому методу анализа

Прежде чем приступить к выполнению практикума, необходимо ознакомиться со следующими рекомендациями.

1. Внимательно ознакомиться со всем материалом предложенной лабораторной работы.
2. Приготовление растворов должно проходить строго по методике.
3. Для приготовления эталонных растворов использовать только мерную посуду.
4. Кюветы, используемые в работе, должны быть тщательно вымыты и насухо вытерты снаружи фильтровальной бумагой. При работе с органическими растворителями, несмешивающимися с водой, кюветы должны быть высушены изнутри. В других случаях перед заполнением кювету достаточно ополоснуть небольшой порцией анализируемого раствора во избежание его разбавления.
5. Кювету заполнять до такого уровня, чтобы световой поток проходил полностью через слой раствора.
6. Ознакомиться с описанием и порядком работы на приборе по прилагаемой к нему инструкции.
7. Включить прибор за 15-20 минут до начала измерений для прогрева источников излучений и усилительной схемы.
8. Кювету устанавливать в кюветное отделение в строго определенном положении во избежание ошибок, связанных с рассеиванием и отражением светового излучения.
9. Отсчет по шкале прибора производить с точностью, указанной в аттестате прибора. Измерения проводить не менее трех раз, повторяя весь порядок действий, до получения воспроизводимых результатов.

10. По завершении работы прибор выключить, вымыть кюветы и поместить их в место для хранения. Рабочее место привести в порядок.

11. При ведении записей в рабочем журнале рекомендуется придерживаться следующего порядка:

- а) название выполняемой лабораторной работы;
- б) сущность метода и уравнение применяемой фотометрической реакции;
- в) краткая методика приготовления растворов и выполнения измерений;
- г) запись результатов измерений вести по форме, предлагаемой в каждой конкретной лабораторной работе.

Общие указания при проведении лабораторных работ по потенциометрическому методу анализа

1. Прежде чем приступить к выполнению практикума, необходимо ознакомиться с :

- а) описанием прибора по прилагаемой инструкции;
- б) методикой проведения потенциометрического титрования;
- в) описанием выполнения конкретной лабораторной работы.

2. При проведении работы необходимо четко знать механизм протекающих химических и электрохимических реакций.

3. В ходе эксперимента вести запись результатов по форме, предложенной в данной лабораторной работе.

4. Обратит внимание на правила обращения, очистки и хранения электродов.

Методика выполнения потенциометрического титрования

1) Потенциометр готовят к работе согласно инструкции прилагаемой к прибору, или в соответствии с рекомендациями преподавателя.

2) Электроды (каломельный и стеклянный) промыть проточной дистиллированной водой и последний осушить фильтровальной бумагой. При необходимости в каломельный электрод добавить насыщенный раствор хлорида калия. Со стеклянным электродом следует обращаться чрезвычайно осторожно,

т.к. стенки его шарообразного конца очень тонкие ($\sim 0,03$ мм), его легко можно повредить.

3) В чистый стакан для титрования помещают пипеткой, предварительно промытой анализируемым раствором, его аликвотную часть.

4) Прибавляют необходимые реагенты в нужных количествах, если таковые предусмотрены соответствующей методикой.

5) Стакан с раствором устанавливают на специальный титровальный столик или в центре столика магнитной мешалки. В стакан помещают магнитную мешалку.

6) Стандартным раствором титранта заполняют бюретку, предварительно промыв ее этим реактивом. Убедиться, что в носике бюретки нет пузырьков воздуха. Уровень раствора устанавливают по нижнему мениску нулевого деления бюретки, а кончик ее опускают в стакан для титрования на несколько выше поверхности анализируемого раствора.

7) Опускают подготовленные электроды и следят, чтобы нижний конец электрода сравнения был на несколько мм ниже стеклянного во избежание удара последнего о дно стакана. При необходимости добавить дистиллированной воды столько, чтобы шарик электрода был покрыт раствором. Электроды не должны касаться стенок, дна стаканчика, друг друга. Магнитная мешалка при вращении не должна задевать электроды и разбрызгивать раствор.

8) Рекомендуется провести вначале ориентировочное титрование для нахождения объема титранта, приблизительно отвечающего конечной точке титрования. Для этого из бюретки прибавляют по 1 см^3 раствора титранта и после каждой новой порции записывают показание прибора. Отсчет рН (ЭДС) производят после достижения постоянного значения (изменение для ЭДС не должно быть более 2-3 мВ, для рН 0,1-0,2 в течение минуты). Титрование продолжают до получения максимального изменения рН (ЭДС) и при дальнейшем прибавлении новых порций титранта не уменьшится до малых величин. Прекращение титрования сразу по достижении конечной точки титрования не позволит успешно пользоваться графическими методами установления точки эквивалентности.

9) Далее проводят точное титрование. Для этого после тщательного промывания стаканчика, электродов, мешалки новую аликвоту анализируемого раствора помещают в чистый стаканчик и выполняют действия по пунктам 4-7.

10) Первые порции титранта можно оставить неизменно, но по мере приближения к конечной точке титрования объемы титранта необходимо уменьшить до максимально малых, которые возможно отмерить бюреткой. По достижении скачка рН или потенциала, как и при ориентировочном титровании, убеждаются в уменьшении разности регистрируемых величин и малом изменении показаний прибора при дальнейшем титровании малыми объемами титранта.

11) При дифференцированном определении смеси двух (и более) веществ в процессе ориентировочного титрования (объемы титранта 1 см^3) устанавливают соответствующие скачки рН или потенциала в каждой области точки эквивалентности. Далее в этих областях проводят точное титрование. Объем титранта, затраченного на титрование второго (последующего) компонента анализируемой смеси, находят по разности общего объема титранта, затраченного на суммарное определение двух компонентов, и объема, необходимого для достижения первого скачка рН или потенциала.

Приложение Б

(справочное)

Значения предельной эквивалентной электропроводности ионов в водных растворах

Таблица Б.1 - Предельная эквивалентная электропроводность (подвижность) ионов λ_0 в водных растворах при 25 °С

катион	λ_0	катион	λ_0	анион	λ_0	анион	λ_0
H^+	349,8	CH_3NH_3	59,5	OH^-	198,3	$\frac{1}{2}WO_4^{2-}$	69,4
NH_4^+	77,8	$\frac{1}{2}Sr^{2+}$	59,5	$\frac{1}{4}[Fe(CN)_6]^{4-}$	110,5	$\frac{1}{2}CO_3^{2-}$	69,3
K^+	73,5	$\frac{1}{2}Ca^{2+}$	58,7	$\frac{1}{3}[Fe(CN)_6]^{3-}$	100,9	ClO_4^-	67,4
Tl^+	73,6	$\frac{1}{2}Cu^{2+}, \frac{1}{2}Zn^{2+}$	56,6	$\frac{1}{2}CrO_4^{2-}$	85,0	CNS^-	66,5
$\frac{1}{2}Pb^{2+}$	70,0	$\frac{1}{2}Cd^{2+}$	54,0	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	80,0	HS^-	65,0
$\frac{1}{3}La^{3+}$	69,7	$\frac{1}{2}Ni^{2+}$	54,0	I^-	78,8	$\frac{1}{2}HPO_4^{2-}$	57,0
$\frac{1}{3}Nb^{3+}$	69,4	$\frac{1}{2}Fe^{2+}$	53,5	Br^-	78,1	F^-	55,4
$\frac{1}{3}Fe^{3+}$	68,0	$\frac{1}{2}Mn^{2+}$	53,5	CN^-	78,0	$HCOO^-$	54,6
$\frac{1}{2}Ba^{2+}$	63,6	$\frac{1}{2}Mg^{2+}$	53,1	Cl^-	76,4	HCO_3^-	44,5
$\frac{1}{3}Al^{3+}$	63,0	$\frac{1}{2}Co^{2+}$	52,8	$\frac{1}{2}C_2O_4^{2-}$	74,0	$CHCOO^-$	40,9
Ag^+	61,9	Na^+	50,1	NO_3^-	71,5	$H_2PO_4^-$	36,0

Учебное пособие

Елена Владимировна Сальникова

Татьяна Георгиевна Мишукова

**ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРАКТИЧЕСКОЕ
ПРИМЕНЕНИЕ**

ISBN 978-5-7410-1725-8



9 785741 017258