

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
ЮРГИНСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Утверждаю
Зам.директора ЮТИ ТПУ по УР
_____ В.Л. Бибик
«__» _____ 2011 г

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
ЧАСТЬ 2. ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**
Методические указания для студентов инженерных специальностей,
очной и заочной формы обучения

Издательство
Юргинский технологический институт (филиал)
Томского политехнического университета

2011

УДК 54(075)
ББК 24.1я73
Т61

Аналитическая химия и физико-химические методы анализа.
Часть 2. Физико - химические методы анализа: методические указания для студентов инженерных специальностей очной и заочной формы обучения / В.Ф. Торсян – Юрга: Изд-во Юргинского технологического института (филиала) Томского политехнического университета, 2011. – 106 с.

Доктор химических наук,
профессор ТГПУ

Л.П. Еремин

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры ЕНО ЮТИ ТПУ, протокол №13 от 28.02. 2011 года.

Зав. кафедрой ЕНО
кандидат педагогических наук

Е.В. Полицинский

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	6
I. Гравиметрический метод анализа	7
Общая характеристика	7
1.1. Операции гравиметрического метода анализа	8
Лабораторная работа №1 «Гравиметрическое определение сульфат-ионов»	10
Лабораторная работа № 2 « Гравиметрическое определение никеля»	12
II. Физико-химические методы анализа	14
Общая характеристика	14
2.1. Достоинства и недостатки физико-химических методов анализа.	16
2.2. Основные приемы, используемые в физико-химических методах анализа	16
III. Оптические методы анализа, Общая характеристика	18
3.1. Краткая характеристика некоторых оптических методов анализа	18
Лабораторная работа № 1 « Фотометрическое определение кальция с кислотным хром синим К»	25
Лабораторная работа № 2 « Фотометрическое определение марганца и хрома при их совместном присутствии»	29
Лабораторная работа № 3 « Фотометрическое определение железа (III) методом добавок»	32

3.2. Турбидиметрический анализ	37
Лабораторная работа № 4 «Определение концентрации хлорид-ионов турбидиметрическим методом»	39
3.3. Инфракрасная спектроскопия	41
Лабораторная работа №5 «Определение строения неизвестного органического вещества методом ИК спектроскопии»	44
IV. Хроматографические методы анализа. Общая характеристика	46
4.1. Ионообменная хроматография	48
Лабораторная работа № 1 «Определение ионов методом ионообменной хроматографии»	49
4.2. Распределительная хроматография	56
4.2.1. Бумажная распределительная хроматография	56
Лабораторная работа № 2 «Разделение и идентификация неорганических анионов методом круговой бумажной хроматографии»	59
Лабораторная работа № 3 «Разделение катионов и определение R_f методом бумажной хроматографии»	63
4.2.2. Тонкослойная хроматография	66
Лабораторная работа № 4 «Разделение и идентификация азокрасителей методом ТСХ»	70
Лабораторная работа №5 «Разделение аминокислот методом тонкослойной хроматографии»	71

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
ЧАСТЬ 2. ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Методические указания для студентов инженерных специальностей,
очной и заочной формы обучения

Составитель Торосян Вера Федоровна

Печатается в редакции составителя

Подписано к печати
Формат 60x84/16. Бумага офсетная.
Плоская печать. Усл.печ.л. 6,22. Уч-изд.л 5,63
Тираж 50 экз. Заказ 1321. Цена свободная.
ИПЛ ЮТИ ТПУ. Ризограф ЮТИ ТПУ.
652000, Юрга, ул Московская, 17

19. Даневич В. И., Яковлев К. И. Разделение и анализ смесей методом газо-жидкостной хроматографии. Методические указания. Л.: ЛХФИ, 1988.

20. Чакчир Б. А., Алексеева Г. М. Фотометрические методы анализа. Методические указания. СПб.: СПХФА, 1999.

21. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия: В двух книгах. М.: Химия, 1990.- кн.1. С.1-480. Кн.2. с. 481-846.

22. Практикум по физико-химическим методам анализа/Под ред О.М.Петрухина. М.: Химия, 1987.- 248 с.

23. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию: Учебн. Пособие для хим. спец. Вузов:-М.:Выш.шк.,1983.-240 с.

24. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия: физико-химические методы анализа. М., Высшая школа, 1991.

25. Крешков А.П., Ярославцев А.А. Курс аналитической химии. Количественный анализ. М.: Химия, 1982.

26. Ч. Кунце, Г Шведт Основы качественного и количественного анализа. М.: Мир, 1997.

27. Пономарева В.Д. Аналитическая химия. М.: Высшая школа.,1982.

V. Электрохимические методы анализа	74
5.1.Потенциометрическое титрование и прямая потенциометрия	75
Лабораторная работа № 1 «Потенциометрическое титрование слабого основания»	78
Лабораторная работа № 2 «Потенциометрическое определение железа (II)»	82
Лабораторная работа № 3 «Потенциометрическое определение железа (III)»	84
5.2. Амперометрическое титрование	87
5.3. Прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование	89
Лабораторная работа №4 «Кондуктометрическое определение содержания водорастворимых солей в почве»	93
Лабораторная работа № 5 « Определение содержания хлорида бария методом кондуктометрического титрования»	94
Рекомендуемая литература	105

Предисловие

Данное практическое руководство предназначено для студентов инженерных специальностей высших учебных заведений, изучающих Аналитическую химию и физико-химические методы анализа. В нем представлены теория и лабораторные работы по аналитической химии и физико-химическим (инструментальным) методам анализа. Принята единая схема изложения материала: сначала приводится общая характеристика метода, затем описание теоретических положений конкретного анализа и методика его выполнения с подробным перечнем всех реактивов, оборудования и приборов, необходимых при выполнении эксперимента.

Ко всем лабораторным работам даны контрольные вопросы и задачи. В приложении к руководству приведены справочные данные, необходимые для выполнения лабораторных работ и подготовки к коллоквиумам.

Учебно-методическое пособие ориентировано на анализ большого числа веществ как неорганических, так и органических. Оно позволяет, используя ту или иную методику, менять объекты анализа, учитывая будущую специальность студентов.

В пособии, по мнению авторов, представлены наиболее наглядные и интересные работы.

Рекомендуемая литература

1. Основы аналитической химии. В 2-х кн. / Под ред. Ю.А. Золотова. Москва: Высшая школа, 2003.
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство./ Под ред. Ю.А. Золотова. Москва: Высшая школа, 2003. - 463с.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч.1. Гравиметрия и титриметрические методы анализа: Учеб. Для химико-технол. спец. Вузов.- М.: Высш. шк., 1989.- 380 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч.2..Физико-химические методы анализа: Учеб. для химико-технол. спец. вузов - М.: Высш. шк., 1989 - 384 с.
5. Цитович И.К. Курс аналитической химии: Учебник 9-е изд.стер.- СПб.,Издательство «Лань»,2007. -496с.
6. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика. Книги 1 и 2. "Высшая школа". М, 2001.
7. Пономарев В. Д. Аналитическая химия. Книги 1 и 2. "Высшая школа", М., 1982.
8. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. "Химия" 4-е изд. М., 1971..
9. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. "Химия", М., 1979.
10. Алексеев В. Н. Количественный анализ. "Химия", М., 1972.
11. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Книги 1,2,3. "Химия", М., 1976.
12. Сельдерханова Л. Б., Яковлев К.И., Дьяченко С. А. и др. Качественный химический анализ катионов: Методические указания. СПб.: СПХФА, 1998.
13. Алексеева Г. М. Анализ анионов. Методические указания. - СПб.: СПХФА, 1995.
14. Яковлев К.И., Алексеева Г. М. Гравиметрический (весовой) анализ. Методические указания. Л: ЛХФИ, 1989.
15. Сельдерханова Л. Б. Кислотно-основное титрование. Методические указания. - СПб.: СПХФА, 1997.
16. Даневич В. И., Буренева М. И. Окислительно-восстановительное титрование. - СПб.: СПХФА, 2001.
17. Стеценко А. И. Комплексонометрическое титрование. - СПб.: СПХФА, 1997.
18. Белозерская В. В., Титов В. Е. Методы осаждения в титриметрии. Методические указания. – Л: ЛХФИ, 1986.

Т а б л и ц а 5. Органические кислоты

Название	Формула	K_a	pK_a
Адипиновая	$(CH_2CH_2COOH)_2$	(I) $3,8 \cdot 10^{-5}$	4,42
		(II) $5,2 \cdot 10^{-6}$	5,28
м-Аминобензойная	м- $H_2N-C_6H_4COOH$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
п-Аминобензойная	п- $H_2N-C_6H_4COOH$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,85
Бензойная	C_6H_5COOH	$6,6 \cdot 10^{-5}$	4,18
Бензолсульфокислота	$C_6H_5SO_3H$	$2 \cdot 10^{-1}$	0,7
о-Бромбензойная	о-Br- C_6H_4COOH	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,85
Валериановая	$CH_3(CH_2)_3COOH$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,86
Глицин (аминоуксусная)	H_2NCH_2COOH	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,88
Капроновая	$CH_3(CH_2)_4COOH$	$1,39 \cdot 10^{-5}$	4,86
Малеиновая	HOOC-CH=CH-COOH	(I) $1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
		(II) $5,5 \cdot 10^{-7}$	6,26
Масляная	$CH_3(CH_2)_2COOH$	$1,52 \cdot 10^{-5}$	4,82
Молочная	$CH_3CH(OH)COOH$	$1,37 \cdot 10^{-4}$	3,86
Муравьиная	HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
1-Нафтойная	$C_{10}H_7COOH$	$2 \cdot 10^{-4}$	3,70
Пропионовая	CH_3CH_2COOH	$1,34 \cdot 10^{-5}$	4,87
Салициловая	о-НОС ₆ H ₄ COOH	(I) $1,0 \cdot 10^{-3}$	3,00
		(II) $1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82
Сульфаниловая	п- $H_2N-C_6H_4SO_3H$	$5,93 \cdot 10^{-4}$	3,23
м-Сульфобензойная	м-НООС- $C_6H_4SO_3H$	(I) $4,9 \cdot 10^{-1}$	0,31
		(II) $1,7 \cdot 10^{-4}$	3,78
Уксусная	CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,75
Фенол	C_6H_5OH	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0
Щавелевая	$(COOH)_2$	(I) $5,4 \cdot 10^{-2}$	1,27
		(II) $5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27

I. Гравиметрический метод анализа

Общая характеристика

Гравиметрический анализ основан на законе сохранения массы и постоянства состава вещества и заключается в определении массы определяемого компонента, полученного в виде соединения известного химического состава.

Гравиметрический анализ можно разделить на три группы методов: выделения, отгонки и осаждения. Метод выделения основан на извлечении из исследуемого вещества определяемого компонента в свободном состоянии, который затем точно взвешивают. Метод отгонки основан на полном удалении определяемого компонента в виде летучего соединения и взвешивании остатка.

Метод осаждения основан на количественном осаждении искомого иона в виде малорастворимого соединения определенного химического состава. Важнейшей стадией метода осаждения является процесс образования осадка. В гравиметрическом анализе различают осаждаемую и весовую (гравиметрическую) формы.

Осаждаемая форма — это химический состав осадка, в виде которого осаждают определяемые компоненты.

Весовая (гравиметрическая) форма — химический состав высушенного (прокаленного) осадка. Если осадок при прокаливании не изменяет своего химического состава, то осаждаемая и гравиметрическая формы представляют одно и то же соединение.

Основные требования к осаждаемой форме:

1) должна быть практически нерастворимой, т. е. ПР осадка не должно превышать $1 \cdot 10^{-8}$;

2) должна образовывать достаточно крупные кристаллы, что способствует быстрому фильтрованию и легкому отмыванию осадка от примесей;

3) должна полностью превращаться в гравиметрическую форму.

Гравиметрическая форма должна иметь определенную химическую формулу и быть химически устойчивой.

Осаждение — это главная операция весового анализа. После осаждения осадок фильтруют, промывают и переводят в весовую форму одним из трех методов:

- высушиванием без нагревания;
- высушиванием при слабом нагревании;
- прокаливанием.

Наиболее распространенным способом получения весовой формы является прокаливание осадков при 600 - 1100 °С.

Массу определяемого вещества (g, г) при анализе по методу осаждения рассчитывают по формуле

$$g = aF,$$

где a – масса весовой формы определяемого вещества, г;

F – аналитический множитель (фактор) весового анализа.

Величину F находят по справочным таблицам. Он представляет собой отношение

$$F = \frac{mM}{nM_A} \quad (1)$$

где m, n — коэффициенты;

M — молекулярная масса определяемого вещества, г/моль;

M_A — молекулярная масса весовой формы определяемого вещества, г/моль.

Массовую долю определяемого вещества (ω) рассчитывают по формуле

$$\omega = \frac{aF}{a_1},$$

где a – навеска образца анализируемого вещества, г;

F – аналитический множитель (фактор) весового анализа;

a – масса весовой формы анализируемого образца, г.

1.1. Операции гравиметрического метода анализа

Гравиметрический метод анализа предусматривает последовательное выполнение следующих операций: отбор пробы и подготовка ее к анализу; взятие навески; переводение навески в раствор; получение формы осаждения; фильтрование и промывание осадка; высушивание осадка и получение гравиметрической формы.

Способы отбора пробы зависят от агрегатного состояния вещества. Отбор пробы газов и жидкостей проводят с помощью специальных пробоотборников. При отборе пробы твердых неоднородных материалов сначала отбирают *первичную пробу* путем усреднения большого числа порций вещества, взятых произвольно из разных точек исследуемой партии. Первичную пробу измельчают и квартованием уменьшают до размеров, пригодных для получения

Таблица 10. Важнейшие типы индикаторных бумаг*

Название	Окраска в среде		pH цветовой шкалы
	кислой	щелочной	
Тропеолин	Фиолетовая	Желтая	—
Метиловая фиолетовая	Желтая	Фиолетовая	—
Метиловая оранжевая	Красная	Желтая	—
Конго красный	Синяя	Красная	—
Метиловый красный	Красная	Желтая	—
Лакмус синий	>>	Синяя	—
Лакмус красный	>>	>>	—
Бриллиант желтый	Желтая	Красная	—
Куркумовая	>>	Красно-коричневая	—
Крезолфталеиновая	Белая	Фиолетово-красная	—
Фенолфталеин	>>	Красная	—
Тимолфталеиновая	>>	Синяя	—
ФАН	Желто-зеленая	Фиолетовая	0,1–1,4
>>	Красно-фиолетовая	Желтая	1,0–2,3
>>	Красно-фиолетовая	Желтая	1,9–3,2
>>	Желто-зеленая	Синяя	3,9–5,4
>>	Желтая	Пурпурная	5,2–6,7
>>	Желто-зеленая	Синяя	6,0–7,5
>>	>>	>>	6,6–8,1
>>	Желто-коричневая	Пурпурная	7,3–8,8
>>	Желтая	Фиолетовая	9,2–11,0
>>	Синяя	Желтая	9,5–14,0
>>	>>	Розовая	11,0–13,1
>>	>>	Желтая	12,0–14,0

* Индикаторные бумаги типа «ФАН» предназначены для быстрого определения pH растворов с погрешностью ±0,1 единицы pH.

Окончание табл.

Вещество, формула	P, моль/л	ПР
Hg ₃ (PO ₄) ₂	Нерастворим	
Fe ₃ (PO ₄) ₂	>>	
Гидроксиды		
Al(OH) ₃	2,9 · 10 ⁻⁹	1,9 · 10 ⁻³³
Cd(OH) ₂	3,9 · 10 ⁻⁵ (18°C)	2,4 · 10 ⁻¹³
Co(OH) ₂	3,7 · 10 ⁻⁷	2,0 · 10 ⁻¹⁶
Cr(OH) ₃	1,2 · 10 ⁻⁸ (17°C)	5,4 · 10 ⁻³¹
Sb(OH) ₃	2,0 · 10 ⁻¹¹	4,0 · 10 ⁻⁴²
Cu(OH) ₂	2,4 · 10 ⁻⁷	5,5 · 10 ⁻²⁰
Fe(OH) ₂	1,6 · 10 ⁻⁵ (18°C)	1,64 · 10 ⁻¹⁴
Fe(OH) ₃	4,5 · 10 ⁻¹⁰ (18°C)	1,1 · 10 ⁻³⁹
Mg(OH) ₂	2,0 · 10 ⁻⁴ (18°C)	1,2 · 10 ⁻¹¹
Mn(OH) ₂	2,1 · 10 ⁻⁵ (18°C)	4,0 · 10 ⁻¹⁴
Ni(OH) ₂	6,0 · 10 ⁻⁷ (17°C)	8,7 · 10 ⁻¹⁹
Pb(OH) ₂	5,5 · 10 ⁻⁵ (18°C)	6,8 · 10 ⁻¹³
Sn(OH) ₂	2,3 · 10 ⁻⁹	5,0 · 10 ⁻²⁶
Ti(OH) ₂	—	1,0 · 10 ⁻³⁵
Zn(OH) ₂	1,4 · 10 ⁻⁶	1,0 · 10 ⁻¹⁷
Ca(OH) ₂	2,0 · 10 ⁻²	3,1 · 10 ⁻⁵

Т а б л и ц а 3. Степень электролитической диссоциации важнейших электролитов в 0,1 н. растворах

Кислота	α, %	Гидроксид	α, %	Соль	α, %
HMnO ₄	93	KOH	95	KCl	86
HNO ₃	92	NaOH	90	CH ₃ COOK	85
HCl	91	Ca(OH) ₂	90	KNO ₃	83
HI	90	Ba(OH) ₂	77	NaNO ₃	83
HBr	90	LiOH	63	AgNO ₃	81
HClO ₄	88	Al(OH) ₃	39	CH ₃ COONa	78

лабораторной пробы. Из лабораторных проб формируют аналитическую пробу.

Из аналитической пробы берут навеску 0,1 - 2 г. Для взвешивания твердой навески ее помещают в бюкс или на часовое стекло. Легколетучие вещества взвешиваются в специальных ампулах.

Для перевода навески в раствор ее переносят в химический стакан, используя в качестве растворителя воду, кислоту или щелочь. Чтобы ускорить растворение, содержимое стакана подогревают и перемешивают стеклянной палочкой. Образцы, нерастворимые ни в каких растворителях, переводят в растворимое состояние сплавлением в металлических или фарфоровых тиглях с плавнями (соединениями щелочных металлов, например содой) при 300 - 1100 °С.

Осаждение проводят с целью перевода определяемого компонента из раствора в осадок (форма осаждения). При этом необходимо, чтобы осаждение происходило количественно, т. е. определяемый ион полностью переходил в раствор. Осаждение ведут, приливая раствор осадителя в стакан с раствором анализируемого вещества при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой. Осадитель берут с избытком в 50 - 100 %. Полноту осаждения проверяют после отстаивания осадка и образования над ним прозрачного раствора. К нему осторожно добавляют несколько капель раствора осадителя. Если в месте добавления капли раствор мутнеет, то это свидетельствует о том, что осаждение неполное и необходимо добавить новую порцию осадителя. Кристаллические осадки оставляют стоять для их созревания в течение 6 - 24 ч. При этом мелкие кристаллики укрупняются, и раствор можно фильтровать. Аморфные осадки отфильтровывают сразу после осаждения. Фильтрацию проводят с помощью бумажных беззольных фильтров или фильтрующих тиглей. Беззольные фильтры выпускают с различной величиной пор. Они различаются по цвету ленты на упаковке фильтра. Фильтры с синей лентой (наиболее плотные) имеют наименьший размер пор; фильтры средней плотности – с белой лентой. Наименее плотные, быстро фильтрующие – это фильтры с красной лентой. Фильтрацию ведут, декантируя жидкость. Когда почти весь раствор слит, добавляют промывную жидкость, перемешивают осадок, дают ему отстояться и вновь декантируют. Декантацию повторяют 2 - 3 раза. Затем осадок количественно переносят на фильтр и промывают небольшими порциями промывной жидкости. В качестве промывной жидкости используют дистиллированную воду или разбавленные растворы электролитов.

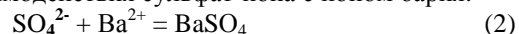
Влажный фильтр с осадком перед прокаливанием подсушивают. Для этого воронку с фильтром накрывают листом бумаги, проколотым в нескольких местах, и помещают в сушильный шкаф. Высушивание осадка осуществляется при 100 - 125 °С.

Перед прокаливанием осадка проводят операцию озоления фильтра. Прокаливание осадков обычно проводят при 600 - 1100 °С в тиглях, предварительно доведенных до постоянной массы. Температура и время прокаливания определяются свойствами осадка. Если химический состав осадка не изменяется при переходе его в весовую форму, то прокаливание ведут при сравнительно невысокой температуре. Высокая температура прокаливания требуется в тех случаях, когда превращение осадка в весовую форму связано с изменением химического состава осадка.

Тигель с осадком прокалывают в течение некоторого времени, а затем переносят в эксикатор, где охлаждают до комнатной температуры. Его взвешивают и вновь ставят в муфель для прокаливания. Операция прокаливания и охлаждения в эксикаторе повторяется до тех пор, пока масса при двух последовательных взвешиваниях будет различаться не более чем на 0,0002 г.

Лабораторная работа № 1 Гравиметрическое определение сульфат-ионов

Гравиметрическое определение сульфат-ионов основано на реакции взаимодействия сульфат-иона с ионом бария:



Образующийся сульфат бария (весовая форма) — это малорастворимое кристаллическое вещество. $\text{PR}_{\text{BaSO}_4} = 1 \cdot 10^{-10}$. Анализируют технический сульфат натрия. Навеску (g) рассчитывают по формуле

$$g = \frac{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot 0,5}{M_{\text{BaSO}_4}} = 0,3(z) \quad (3)$$

где 0,5 — найденная опытным путем удобная масса весовой формы определяемого вещества для кристаллических осадков, г.

Сульфат-ион осаждают при $\text{pH} < 2$ из горячего раствора. Требуемое количество осадителя $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ рассчитывают на основе уравнения реакции



Продолжение таб

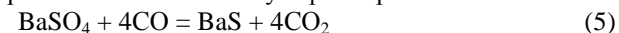
Вещество, формула	P, моль/л	ПР
BaCO_3	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-9}$
CdCO_3	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$
FeCO_3	$5,0 \cdot 10^{-6}$ (20°C)	$2,5 \cdot 10^{-11}$
HgCO_3	$9,3 \cdot 10^{-9}$	$9,0 \cdot 10^{-17}$
MgCO_3	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
MnCO_3	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-11}$
PbCO_3	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-13}$
SrCO_3	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
ZnCO_3	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$
Хроматы		
Ag_2CrO_4	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-12}$
BaCrO_4	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$
CaCrO_4	0,15 (18°C)	$2,3 \cdot 10^{-10}$
PbCrO_4	$1,3 \cdot 10^{-7}$ (18°C)	$1,77 \cdot 10^{-14}$
SrCrO_4	$5,9 \cdot 10^{-3}$ (15°C)	$3,5 \cdot 10^{-5}$
Оксалаты		
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$
$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$ (18°C)	$1,61 \cdot 10^{-7}$
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$ (18°C)	$2,57 \cdot 10^{-9}$
$\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,53 \cdot 10^{-8}$
MgC_2O_4	$9,1 \cdot 10^{-3}$ (18°C)	$8,57 \cdot 10^{-5}$
PbC_2O_4	$5,6 \cdot 10^{-4}$ (18°C)	$3,2 \cdot 10^{-11}$
SrC_2O_4	$2,3 \cdot 10^{-4}$ (18°C)	$5,61 \cdot 10^{-8}$
ZnC_2O_4	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-9}$
NiC_2O_4	$2,05 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-10}$
Фосфаты		
Ag_3PO_4	$1,6 \cdot 10^{-5}$ (20°C)	$1,8 \cdot 10^{-18}$
MgNH_4PO_4	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-34}$

<i>Продолжение 1</i>		
Вещество, формула	P, моль/л	ПР
PbBr ₂	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$
Иодиды		
AgI	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-16}$
CuI	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Hg ₂ I ₂	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$4,5 \cdot 10^{-29}$
PbI ₂	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-9}$
Сульфиды		
Ag ₂ S	$3,4 \cdot 10^{-17}$	$1,6 \cdot 10^{-49}$
Bi ₂ S ₃	$1,7 \cdot 10^{-15}$ (18°C)	$1,6 \cdot 10^{-72}$
CdS	$6 \cdot 10^{-15}$ (18°C)	$3,6 \cdot 10^{-29}$
CoS (α)	$5,5 \cdot 10^{-12}$	$3,1 \cdot 10^{-23}$
CuS	$1,8 \cdot 10^{-19}$	$3,2 \cdot 10^{-38}$
Cu ₂ S	$4,1 \cdot 10^{-17}$	$2,6 \cdot 10^{-49}$
FeS	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \cdot 10^{-20}$
HgS	$6,3 \cdot 10^{-27}$ (18°C)	$4,0 \cdot 10^{-53}$
Hg ₂ S	$3,0 \cdot 10^{-23}$	$1,0 \cdot 10^{-45}$
MnS	$3,1 \cdot 10^{-8}$ (18°C)	$1,4 \cdot 10^{-15}$
NiS (α)	$5,5 \cdot 10^{-11}$ (18°C)	$3,0 \cdot 10^{-21}$
PbS	$8,2 \cdot 10^{-15}$	$6,8 \cdot 10^{-29}$
Sb ₂ S ₃	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-27}$
SnS	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-28}$
ZnS	$2,8 \cdot 10^{-13}$ (20°C)	$7,9 \cdot 10^{-26}$
Сульфаты		
Ag ₂ SO ₄	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$
BaSO ₄	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-10}$
CaSO ₄	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$
SrSO ₄	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
Hg ₂ SO ₄	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
Карбонаты		
Ag ₂ CO ₃	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$6,15 \cdot 10^{-12}$

Масса BaCl₂·2H₂O, необходимая для осаждения сульфат-иона, содержащегося в 0,3 г Na₂SO₄, равна 0,5 г. Практически осадителя берут в 1,5 раза больше.

После осаждения сульфата бария осадок отфильтровывают, сползая беззольный плотный фильтр (синяя лента), так как даже в оптимальных условиях осаждения образуется мелкокристаллический осадок BaSO₄.

Осадок необходимо прокалить в открытом тигле, обеспечивая достаточный доступ воздуха для предохранения осадка от восстановления. При недостатке воздуха образуется оксид углерода (II), который восстанавливает сульфат бария



Реактивы и оборудование: 1 н. раствор BaCl₂; 6 н. раствор соляной кислоты; 5%-ный раствор AgNO₃; беззольный фильтр «синяя лента»; воронка для фильтрования; стеклянная палочка с резиновым наконечником; стакан вместимостью 250 мл; водяная баня; фарфоровый тигель; тигельные щипцы; муфель; эксикатор; аналитические весы.

ХОД АНАЛИЗА

Рассчитанную навеску сульфата натрия взвешивают на аналитических весах, количественно переносят в стакан и растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Раствор подкисляют 2 мл 6 н. раствора соляной кислоты и нагревают на водяной бане до 90-95 °С.

К содержимому стакана осторожно, по каплям при перемешивании добавляют 6 мл 1 н. раствора BaCl₂, предварительно разбавленного дистиллированной водой до 50 мл. Раствор осадителя должен быть предварительно нагрет на водяной бане почти до кипения.

Стакан с выпавшим осадком BaSO₄ ставят на кипящую водяную баню и оставляют на 2 - 3 ч до полного осаждения сульфата бария. Проверяют полноту осаждения BaSO₄, приливая по каплям раствор хлорида бария. Если раствор мутнеет, то добавляют 0,5 - 1 мл раствора осадителя и спустя 1 ч вновь проверяют полноту осаждения BaSO₄.

После достижения полноты осаждения сульфата бария раствор оставляют на 2 ч. для созревания осадка. Затем раствор охлаждают и начинают процесс декантации и фильтрования осадка. Для фильтрования используют фильтр «синяя лента».

Осадок количественно переносят на фильтр. После этого сульфат бария промывают дистиллированной водой, подкисленной

соляной кислотой. С целью полного удаления ионов, адсорбированных сульфатом бария, осадок промывают не менее трех раз. Затем сульфат бария промывают дистиллированной водой, контролируя полноту удаления ионов хлора раствором AgNO_3 .

Фильтр с осадком осторожно сворачивают и помещают в прокаленный до постоянной массы тигель. Тигель ставят в муфельную печь, прокаливают до постоянной массы при 800°C , охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Массовую долю сульфат-ионов (ω) рассчитывают по формуле

$$\omega = \frac{aM_{\text{SO}_4^{2-}}}{gM_{\text{BaSO}_4}} \quad (6)$$

где a – масса полученного осадка после прокаливания, г;

g – навеска образца анализируемого вещества, г.

Контрольные вопросы и задачи

1. Каковы пути увеличения полноты осаждения сульфата бария?
2. От каких факторов зависят размер и число частиц осадка?
3. Какие требования предъявляются к осадителю в гравиметрическом анализе?
4. Выпадет ли осадок BaSO_4 если к 1 мл 0,01 М раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ прибавить равный объем насыщенного раствора CaSO_4 ?
5. Для определения содержания серы в чугуне взята навеска массой 6,1432 г.

После соответствующей обработки получен сульфид меди, при прокаливании которого образовалось 0,0612 г SiO . Определите массовую долю серы в чугуне.

6. Рассчитайте объем 2 н. раствора серной кислоты, необходимый для осаждения бария из раствора, содержащего 0,025 г хлорида бария.

7. Вычислите растворимость сульфата бария в 0,01 М растворе сульфата натрия.

Лабораторная работа № 2

Гравиметрическое определение никеля

Методика основана на осаждении никеля органическим реагентом – диметилглиоксимом. При этом образуется диметилглиоксимат никеля – нерастворимое внутрикомплексное соединение:

Окончание табл.

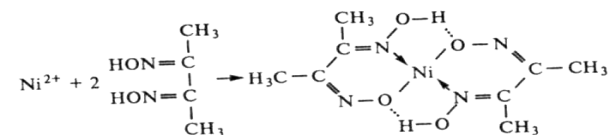
№ п/п	Анализируемый материал	Реактив	Способ перевода в раствор
		Na_2O_2	Сплавление в никелевом тигле при 700°C с последующим растворением в горячей воде
21	Золы	Na_2CO_3	См. № 2
22	Металлургические шлаки:		
	а) основные	Конц. HCl	Растворение
	б) кислые	См. № 2	Сплавление при 1000°C
23	Цементы	Конц. HCl См. № 2	Растворение См. № 2
24	Стекло	Смесь 40 %-ной HF и конц. H_2SO_4 в соотношении 20 : 1	Растворение
25	Силикаты	Конц. HCl Смесь 40 %-ной HF с конц. H_2SO_4 и водой в соотношении 10 : 2 : 2 Смесь NH_4Cl и CaCO_3 в соотношении 1 : 8 См. № 2	То же — — Спекание при 550°C с последующим растворением в 20 %-ной HCl См. № 2

Т а б л и ц а 2. Растворимость (Р) и произведение растворимости (ПР) некоторых малорастворимых веществ

Вещество, формула	Р, моль/л	ПР
Хлориды		
AgCl	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-10}$
Cu_2Cl_2	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$
Hg_2Cl_2	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-18}$
PbCl_2	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Бромиды		
AgBr	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$7,7 \cdot 10^{-13}$
CuBr	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-9}$
Hg_2Br_2	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-23}$

Продолжение табл.

№ п/п	Анализируемый материал	Реактив	Способ перевода в раствор
9	Марганец и его сплавы	H ₂ SO ₄ , 20 %-ный раствор	→→
		HCl, 18 %-ный раствор	→→
10	Медь и ее сплавы	Конц. H ₂ SO ₄	→→
		HNO ₃ , 35 %-ный раствор	→→
		Смесь конц. HCl и HNO ₃ в соотношении 2 : 1	→→
11	Кобальт и его сплавы	Конц. H ₂ SO ₄	→→
		HCl, 18 %-ный раствор	→→
12	Никель и его сплавы	HNO ₃ , 35 %-ный раствор	→→
13	Олово и его сплавы	Конц. H ₂ SO ₄	→→
14	Свинец и его сплавы	CH ₃ COOH, 98 %-ный раствор	→→
		HNO ₃ , 35 %-ный раствор	→→
15	Свинца сульфат	См. №2	См. № 6
16	Серебро и его сплавы	HNO ₃ , 35 %-ный раствор	Растворение
17	Титан и его сплавы	HCl, 18 %-ный раствор	То же
18	Хром и его сплавы	H ₂ SO ₄ , 40 %-ный раствор	→→
19	Цинк и его сплавы	HCl, 18 %-ный раствор	→→
20	Ферросплавы	HNO ₃ , 35 %-ный раствор	→→
		H ₂ SO ₄ , 20 %-ный раствор	→→
		Смесь 40 %-ной HF и конц. HNO ₃ в соотношении 1 : 10	Растворение при нагревании с последующим упариванием



Полнота осаждения достигается в среде аммиачного буфера (рН около 9). Осадок диметилглиоксимата никеля практически нерастворим в воде, легко отфильтровывается. Осадок в большинстве случаев не содержит примесей других веществ (кроме ионов железа). Он загрязняется только избытком диметилглиоксима, который мало растворим в холодной воде и может перейти в осадок. Диметилглиоксим можно удалить промыванием осадка горячей водой, так как с повышением температуры его растворимость резко возрастает.

Осаждаемая форма — диметилглиоксимат никеля — является и весовой формой.

Реактивы и оборудование: 1%-ный спиртовой раствор диметилглиоксима; 1%-ный раствор AgNO₃; аммиачно-хлоридный буферный раствор; 2 н. раствор соляной кислоты; стеклянный фильтрующий тигель № 3 или № 4; коническая колба вместимостью 250 мл; стеклянная палочка; электроплитка; насос Комовского или водоструйный насос; колба Бунзена; сушильный шкаф.

ХОД АНАЛИЗА

Рассчитывают навеску соли никеля таким образом, чтобы она содержала около 0,03 г никеля. Точную навеску (взвешивают на аналитических весах) помещают в коническую колбу, растворяют в 100 мл дистиллированной воды, добавляют 4 - 5 мл 2 н. раствора соляной кислоты. Осаждают ионы никеля, добавляя 15 - 18 мл 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима. Затем раствор нагревают до 80 - 90 °С и сразу же по каплям добавляют аммиачно-хлоридный буферный раствор до достижения слабощелочной реакции (ощущается запах аммиака). Кислый раствор, содержащий диметилглиоксим, нельзя долго нагревать, так как последний разлагается кислотой, что может привести к неполному осаждению никеля.

Через час после осаждения диметилглиоксимата никеля осадок отфильтровывают через высушенный до постоянной массы стеклянный фильтрующий тигель. Осадок на фильтре промывают горячей водой до отрицательной пробы на присутствие хлорид-ионов в промывной воде. Процесс фильтрования осуществляют с помощью насоса Комовского или водоструйного насоса.

Промытый осадок высушивают в течение часа в сушильном шкафу при 110 - 120 °С и взвешивают. Высушивание повторяют до получения постоянной массы фильтрующего тигля с осадком.

Массовую долю никеля (ω) вычисляют по формуле

$$\omega = \frac{M_{Ni} a}{M_{\text{диметилглиоксимат никеля}} g} \quad (7)$$

где M_{Ni} - молекулярная масса никеля, г/моль;

$M_{\text{диметилглиоксимат никеля}}$ - молекулярная масса диметилглиоксимата никеля, г/моль;

a – масса весовой формы определяемого вещества, г;

g – навеска образца анализируемого вещества, г.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какая реакция лежит в основе гравиметрического метода определения никеля?

2. С какими ионами металлов, кроме никеля, диметилглиоксим образует нерастворимые соединения?

3. Катионы каких металлов мешают определению никеля?

4. Каковы условия осаждения диметилглиоксимата никеля?

5. Какую жидкость надо использовать для промывания осадка диметилглиоксимата никеля?

6. Каковы условия высушивания осадка диметилглиоксимата никеля? Почему осадок не прокаливают в муфельной печи?

7. Открываемый минимум реакции Ni^{2+} с диметилглиоксимом равен 0,16 мкг, предельное разбавление составляет 300 000 мл/г. Вычислите минимальный объем анализируемого раствора, необходимый для определения иона никеля.

II. Физико-химические методы анализа

Общая характеристика

Физико-химические методы анализа основаны на проведении реакций, конец которых определяется с помощью приборов, поэтому эти методы называются также инструментальными. Известно несколько десятков физико-химических методов анализа.

Важнейшими физико-химическими методами анализа являются:

- 1) спектральные и другие оптические методы;
- 2) хроматографические методы;
- 3) электрохимические методы.

№ п/п	Анализируемый материал	Реактив	Способ перевода в раствор
1	Алюминий и его сплавы	HCl, 18 %-ный раствор NaOH, 20 %-ный раствор	Растворение То же
2	Алюминия оксид и руды	Смесь Na_2CO_3 и K_2CO_3 в соотношении 1 : 1	Сплавление в платиновом тигле при 950 °С с последующим растворением в конц. HCl
3	Железо и его сплавы	HCl, 18 %-ный раствор HNO_3 , 35 %-ный раствор H_2SO_4 , 20 %-ный раствор	Растворение То же —→—
4	Железа оксид и его руды	Конц. HCl Плавленный $KHSO_4$	—→— Сплавление при 600 °С с последующим растворением в 20 %-ной H_2SO_4
5	Известняки и доломиты	HCl, 18 %-ный раствор	Растворение
6	Гипс	См. №2	Сплавление в платиновом тигле при 950 °С с последующим растворением сплава в холодной воде, тщательной промывкой осадка водой и его растворением в 18 %-ной HCl
7	Фосфориты	Царская водка Конц. H_2SO_4	Растворение То же
8	Магний и его сплавы	HCl, 18 %-ный раствор	—→—

4. Приведите примеры кривых кондуктометрического титрования.

5. Как определяется точка эквивалентности при кондуктометрическом титровании? Как производится расчет концентрации анализируемого вещества?

6. Можно ли методом кондуктометрического титрования анализировать смесь сильной и слабой кислот?

7. В чем сущность высокочастотного титрования? Каковы его преимущества при проведении измерений в агрессивных средах; при анализе смолистых веществ? Какие электроды используются в методе высокочастотного титрования?

8. При титровании 50 мл соляной кислоты 2 н. раствором КОН были получены результаты:

Объем раствора КОН, мл,	2	6,0	9,2	15,6	20,0	23,4
Удельная электропроводность, $\text{См}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.	3,1	2,6	1,8	1,6	2,4	2,9

Определите нормальность соляной кислоты.

Таблица 14

Способы перевода в раствор важнейших видов анализируемого материала

Наиболее обширной является группа спектральных и других оптических методов анализа, включающая методы эмиссионной спектроскопии, абсорбционной спектроскопии, люминесценции, рефрактометрии и др. Оптические методы используют связь между анализируемым веществом и его оптическими свойствами.

Хроматография – это метод разделения сложных смесей, основанный на распределении веществ между двумя фазами, одна из которых неподвижна, а другая – поток, движущийся через неподвижную фазу. Хроматография основана на многократном повторении актов сорбции и десорбции веществ при их перемещении в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента. Для хроматографического разделения смесей веществ может быть использован любой механизм сорбции. В группу хроматографических методов анализа входят методы газовой и газожидкостной хроматографии, жидкостной распределительной хроматографии и др.

Электрохимические методы анализа основаны на существовании зависимости между составом анализируемого вещества и его электрохимическими свойствами. Электрохимические методы анализа, основанные на измерении электрической проводимости, потенциалов и других свойств, включают методы кондуктометрии, потенциометрии, полярографии, кулонометрии и др.

Кроме перечисленных физико-химических методов существуют и другие методы инструментального анализа.

Масс-спектрометрические методы основаны на определении масс ионизированных атомов, молекул после их разделения в результате комбинированного действия электрических и магнитных полей. Масс-спектрометр разделяет с помощью электрических и магнитных полей пучки заряженных частиц (обычно ионов) с разным отношением массы частицы m к ее заряду e .

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) основан на явлении резонансного поглощения некоторыми атомами, молекулами или радикалами энергии переменного электромагнитного поля радиочастотного диапазона.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) использует явление резонансного поглощения энергии переменного электромагнитного поля радиочастотного диапазона веществом, находящимся в постоянном магнитном поле, обусловленное магнетизмом атомных ядер. ЯМР основан на существовании у атомного ядра магнитного момента. ЯМР по своей природе подобен ЭПР.

Радиометрические методы основаны на использовании радиоактивных изотопов и измерении радиоактивного излучения.

2.1. Достоинства и недостатки физико-химических методов анализа

Физико-химические методы позволяют определять малое содержание компонентов в анализируемых объектах. Они снизили предел обнаружения до 10^{-5} - 10^{-10} % (в зависимости от метода анализа). Химические методы анализа (титриметрический и гравиметрический) не позволяют обнаружить такое количество определяемого компонента. Их предел обнаружения – 10^{-3} %.

Физико-химические методы позволяют проводить анализ достаточно быстро. Экспрессность этих методов дает возможность корректировать технологический процесс.

Инструментальные методы анализа позволяют автоматизировать сам процесс анализа, а некоторые приборы – проводить анализ на расстоянии.

Анализ можно проводить с помощью физико-химических методов без разрушения анализируемого образца и в какой-то определенной точке.

Достоинством физико-химических методов анализа является использование ЭВМ как для расчета результатов анализа, так и для решения других аналитических вопросов.

Недостатки физико-химических методов анализа заключаются в том, что погрешность анализов составляет 2 - 5 %, что выше погрешности классических химических методов. Для применения физико-химических методов требуются дорогостоящие приборы, эталоны и стандартные растворы.

2.2. Основные приемы, используемые в физико-химических методах анализа

Основные приемы, используемые в физико-химических методах анализа, - это метод прямых измерений и метод титрования (косвенный метод).

В прямых методах используется зависимость физико-химического свойства вещества, называемого аналитическим сигналом, от природы анализируемого вещества и его концентрации. Наибольшее распространение получили следующие методы прямого

где N_{BaCl_2} – нормальность раствора $BaCl_2$, моль экв/л;

N_T – нормальность раствора Na_2SO_4 , моль экв/л;

V_T – объем раствора Na_2SO_4 , пошедший на титрование $BaCl_2$, мл;

K_{BaCl} – объем раствора $BaCl_2$, взятого на анализ, мл.

Первое титрование проводится для определения приблизительного количества титранта, необходимого для установления точки эквивалентности, поэтому раствор титранта можно добавлять порциями по 1 мл. Второе и третье титрования проводят, прибавляя сначала титрант порциями по 1 мл, а по мере приближения к точке эквивалентности — по 0,5 мл. По результатам титрования строят кривую титрования в координатах $\kappa - V_{титранта}$. Минимальная электрическая проводимость соответствует точке эквивалентности

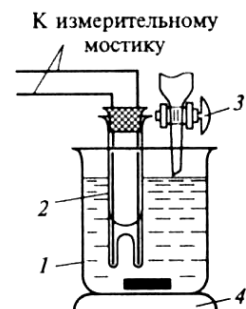


Рис. VI.37. Установка для кондуктометрического титрования: 1 – стакан, 2 – электроды, 3 – бюретка, 4 – магнитная мешалка

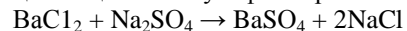
Контрольные вопросы и задачи

1. Каковы преимущества и недостатки кондуктометрического титрования в сравнении с прямой кондуктометрией?
2. Можно ли для упрощения расчетов при построении кривой кондуктометрического титрования вместо удельной электрической проводимости взять обратную ей величину — сопротивление раствора? Как в этом случае будет выглядеть кривая титрования хлорида бария раствором сульфата натрия?
3. Какие реакции можно использовать в кондуктометрическом титровании?

Определение содержания хлорида бария методом кондуктометрического титрования

Цель работы: ознакомление с методом кондуктометрического титрования.

Сущность работы: в анализируемом растворе содержатся ионы бария и хлора. В процессе титрования хлорида бария сульфатом натрия содержание ионов в растворе меняется. Образуется нерастворимое и малодиссоциирующее вещество – сульфат бария



Вместо ионов бария в растворе появляется эквивалентное количество ионов натрия. Подвижность ионов натрия меньше, чем подвижность ионов бария, поэтому электрическая проводимость раствора снижается. В точке эквивалентности все ионы бария выпадают в осадок в виде сульфата бария, и электрическая проводимость раствора минимальная. При дальнейшем прибавлении сульфата натрия концентрация ионов в растворе повышается, и электрическая проводимость раствора возрастает. Ход кондуктометрического титрования можно представить в виде кривой (см. рис. VI.34). Точка эквивалентности соответствует излому на кривой титрования.

Приборы и реактивы: реохордный мост и электролитическая ячейка с двумя платиновыми электродами или комплектный прибор для определения электрической проводимости; магнитная мешалка; стакан ($K = 100$ мл); пипетка; бюретка; 0,1 н. раствор сульфата натрия; анализируемый раствор хлорида бария.

ХОД АНАЛИЗА

Анализируемый раствор хлорида бария с помощью пипетки помещают в ячейку для титрования или в стакан с погруженными в него электродами (рис. VI.37). Перемешивают раствор с помощью магнитной мешалки. В бюретку наливают 0,1 н. раствор сульфата натрия и титруют анализируемый раствор хлорида бария. После введения каждой порции титранта измеряется электрическая проводимость раствора. Концентрацию анализируемого вещества (BaCl_2) вычисляют по расчетной формуле прямого объемного титрования

$$N_{\text{BaCl}_2} = \frac{N_m V_m}{V_{\text{BaCl}_2}} \quad (30)$$

количественного определения с помощью физико-химических измерений:

- 1) метод градуировочного графика;
- 2) метод молярного свойства;
- 3) метод добавок.

Данные методы основаны на использовании стандартных образцов или стандартных растворов.

Метод градуировочного графика основан на измерении интенсивности аналитического сигнала I нескольких стандартных образцов (эталонных) или нескольких стандартных растворов различной концентрации. По полученным данным строят градуировочный график в координатах $I = f(c)$, где c — концентрация определяемого вещества в стандартном образце или стандартном растворе. Затем, измеряя интенсивность сигнала анализируемой пробы, по градуировочному графику находят концентрацию анализируемого компонента.

Метод молярного свойства основан на измерении аналитического сигнала нескольких стандартных образцов (эталонных) или растворов и расчете молярного свойства;

$$A = I / c,$$

где A – интенсивность аналитического сигнала, пропорциональная 1 моль вещества.

Затем в тех же условиях измеряют интенсивность сигнала анализируемой пробы и по соотношению $c = I/A$ рассчитывают концентрацию анализируемого вещества.

Метод добавок используется в тех случаях, когда анализируемая проба содержит много иных компонентов, кроме определяемого. В этом методе сначала измеряют интенсивность аналитического сигнала пробы, затем в пробу вводят известный объем стандартного раствора до концентрации c_{ct} и снова измеряют интенсивность сигнала;

$$c_x = c_{cm} \frac{I_x}{I_{x+cm} - I_x},$$

где c_x – концентрация определяемого компонента; I

c_{cm} – интенсивность аналитического сигнала пробы;

I_{x+cm} – интенсивность аналитического сигнала после добавки стандартного раствора.

Во всех трех методах связь интенсивности аналитического сигнала I с концентрацией вещества должна выражаться линейным соотношением

$$I = Ac, \quad (8)$$

где A – константа;

c – концентрация.

Строгое соблюдение приведенного выше соотношения должно выдерживаться по крайней мере в области анализируемых концентраций.

Методы титрования. В этих методах анализируемый раствор титруется раствором известной концентрации (титрантом). В ходе титрования изменяется интенсивность аналитического сигнала I и строится кривая титрования в координатах $I - V$, где V – объем добавленного титранта, мл. Точка эквивалентности находится на кривой титрования. Дальнейшие расчеты аналогичны тем, которые проводятся в классическом титриметрическом анализе.

III. Оптические методы анализа

Общая характеристика

Из оптических методов анализа наиболее эффективным методом исследования можно считать оптическую спектроскопию. Классификация спектроскопических методов анализа представлена на рис. VI. 1. Спектроскопией называется совокупность методов определения качественного и количественного составов веществ, основанных на изучении электромагнитного излучения, поглощенного (испущенного, отраженного или рассеянного) веществом. Электромагнитное излучение, разложенное по длинам волн или по энергии, образует спектр. Свет имеет двойственную природу: волновую и корпускулярную. Волновые характеристики – это частота колебаний, длина волны и волновое число. Квантовая характеристика – это энергия квантов. Частота колебаний (ν) показывает число колебаний в одну секунду и измеряется герцах, мегагерцах.

Длина волны (λ) показывает наименьшее расстояние между точками, колеблющимися в одинаковых фазах. Измеряется в метрах, нанометрах.

Длина волны и частота колебаний связаны между собой соотношением

$$\nu = c / \lambda, \quad (9)$$

где c – скорость света.

Величина, обратная длине волны, называется волновым числом (ν') и выражается в обратных сантиметрах.

0,0005; 0,0001 н. Затем измеряют сопротивление каждого раствора, начиная с самого разбавленного.

Для определения константы электролитической ячейки (k) измеряют сопротивление 0,1 н. раствора КС1. По уравнению (1) рассчитывают константу электролитической ячейки, выбирая в зависимости от температуры значение удельной электрической проводимости 0,1 н. раствора КС1. По результатам измерений строят калибровочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию растворов КС1, а по оси ординат – электрическую проводимость этих растворов.

По заданию преподавателя готовят водную вытяжку из почвы: 2 – 3 г почвы помещают в стакан, приливают 40 мл дистиллированной воды и перемешивают в течение 10 - 15 мин. Отделяют твердую фазу фильтрованием; фильтрат помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Измеряют сопротивление анализируемого раствора, рассчитывают его электрическую проводимость и по калибровочной кривой находят концентрацию растворимых солей в водной вытяжке из почвы.

Контрольные вопросы и задачи

1. В чем сущность кондуктометрического метода анализа?
2. Дайте определение понятиям: а) удельная электрическая проводимость раствора; б) эквивалентная электрическая проводимость раствора. Приведите уравнение, связывающее удельную и эквивалентную электрические проводимости.
3. Как влияют на электрическую проводимость растворов следующие факторы: а) природа электролита и растворителя; б) концентрация электролита (сильного, слабого); в) температура?
4. В чем причины аномальной подвижности иона гидроксония? Каково соотношение между абсолютной скоростью движения ионов и подвижностью. Сформулируйте закон Кольрауша.
5. Что из себя представляет электролитическая ячейка? Как определяют постоянную электролитической ячейки? Почему в случае кондуктометрического титрования необходимость в постоянной электролитической ячейке отпадает?
6. Назовите области применения прямой кондуктометрии и кондуктометрического титрования.
7. Назовите достоинства и недостатки прямой кондуктометрии и кондуктометрического титрования.

Лабораторная работа № 5

0,1 н.	0,01048	0,01167	0,01288
0,01 н.	0,001147	0,001278	0,001413

Электролитическую ячейку заполняют раствором хлорида калия известной концентрации, например 0,1 н., и измеряют его электрическую проводимость. Удельная электрическая проводимость 0,1 н. раствора хлорида калия при температуре измерения, например, 20 °С приведена выше. Подставляя в формулу найденные значения, находят значение постоянной электролитической ячейки.

При проведении кондуктометрического титрования константу ячейки определять не надо.

Лабораторная работа № 4

Кондуктометрическое определение содержания водорастворимых солей в почве

Цель работы: ознакомление с методом прямой кондуктометрии.

Сущность работы: в почве содержатся различные соли минеральных и органических кислот. Некоторые из них хорошо растворимы в воде, т. е. являются электролитами. В воде эти соли диссоциируют на ионы, которые находятся в беспорядочном движении. Когда в растворе создается электрическое поле, ионы начинают двигаться в определенном направлении, перенося электрические заряды. Чем больше ионов участвует в переносе зарядов, тем больше электролитическая проводимость раствора (до определенной концентрации солей в растворе). Прямым кондуктометрическим измерением определяется суммарное содержание ионов в водной вытяжке из почвы.

Приборы и реактивы: реохордный мост и электролитическая ячейка с двумя платиновыми электродами или комплектный прибор для определения электрической проводимости; стакан (K = 100 мл); мерные колбы вместимостью 50 мл; стеклянная палочка; фильтр, воронка для фильтрования; образец почвы; 0,1 н. стандартный раствор КС1.

Для построения калибровочного графика в мерных колбах вместимостью 50 мл методом разбавления 0,1 н. стандартного раствора КС1 готовят пять растворов КС1 с концентрациями: 0,01; 0,005; 0,001;

Энергия электромагнитного излучения (Дж/моль) определяется соотношением

$$E = h\nu \quad (10)$$

где h - постоянная Планка ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж*с).

3.1. Краткая характеристика некоторых оптических методов анализа

Методы эмиссионной спектроскопии основаны на измерении длины волны, интенсивности и других характеристик света, излучаемого атомами или ионами вещества в газообразном состоянии. Атомы вещества возбуждаются пламенем, искрой или электрической дугой. Возбужденные атомы или ионы, возвращаясь в нормальное или более низкое возбужденное состояние, испускают свет, который диспергирующим элементом (призмой или дифракционной решеткой) разлагается в спектр. Каждый атом имеет свой характерный спектр, анализ которого позволяет определить вид атома и его содержание в пробе.



Рис. V.1: Классификация спектроскопических методов анализа:

1 – активационный анализ, 2 – спектроскопия ЯГР, 3 – фотоэлектронная спектроскопия с УФ-возбуждением, 4 – рентгенноэлектронная,

5 – ожеспектроскопия, 6 – эмиссионная, 7 – флуоресцентная, 8 – рентгеновский электронно-зондовый анализ, 9 – спектроскопия ЯМР, 10 – спектроскопия ЯКР,

11 – спектроскопия ЯПР, 12 – микроволновая, 13 – эмиссионная,

14 – абсорбционная, 15 – флуоресцентная, 16 – ИК-спектроскопия,

Молекулярная абсорбционная спектроскопия основана на поглощении веществами электромагнитного излучения светового потока. В зависимости от энергии поглощаемых фотонов она подразделяется на абсорбционную спектроскопию в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной, микроволновой и рентгеновской областях. Спектроскопия в видимой и УФ областях называется спектрофотометрией.

Люминесцентный анализ — это исследование свечения атомов, молекул и других частиц, возникающее в результате электронного перехода при возвращении из возбужденного состояния в основное. В аналитической химии наиболее часто используется фотолюминесценция.

В зависимости от длины волны в электромагнитном спектре выделяют следующие участки:

Интервал длин волн	Участок спектра
$10^{-4} - 10^{-2}$	γ - Излучение
$10^2 - 10$	Рентгеновское излучение
10 – 400	Ультрафиолетовое излучение
400 – 760	Видимый свет
$760 - 10^6$	Инфракрасное излучение
$10^{-3} \text{ м} - 1 \text{ м}$	Микроволны
$\lambda > 1 \text{ м}$	Радиоволны

Абсорбционный спектральный анализ

Закон Ламберта – Бугера – Бера связывает уменьшение интенсивности света, прошедшего через слой светопоглощающего вещества, с концентрацией вещества и толщиной слоя;

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon lc} \quad (11)$$

сопротивления R_m включают магазины сопротивлений типа Р-58. Можно использовать комплекты приборы для определения электрической проводимости растворов – мосты переменного тока и кондуктометры. В прямой кондуктометрии используют ячейки с жестко закрепленными электродами (рис. VI.36, б). В методах кондуктометрического титрования используются вышеназванные ячейки или ячейки с погружными электродами (рис. VI.36, в).

При проведении анализа методом прямой кондуктометрии необходимо определять значение постоянной электролитической ячейки (k) путем измерения в данной электролитической ячейке сопротивления стандартного раствора KCl (R_{KCl}) с определенной концентрацией:

$$k = R_{KCl} \kappa_{KCl}$$

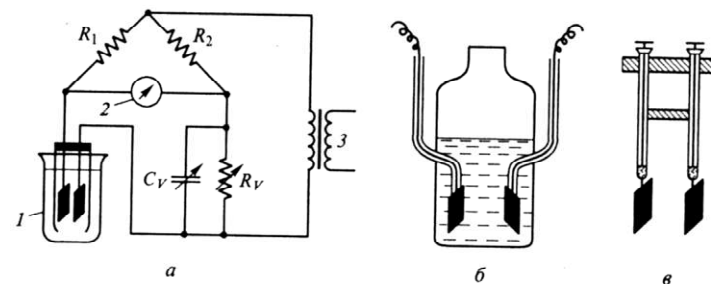


Рис. VI.36. Установка для измерения электрической проводимости: а – схема установки, 1 – измерительная ячейка, 2 – нуль-гальванометр, 3 – источник переменного тока, C_V – переменная емкость, R_V – переменное сопротивление, R_1, R_2 – постоянное сопротивление, в – ячейка с жестко закрепленными электродами, в – погруженные электроды

Значение κ_{KCl} растворов хлориды калия различной концентрации в зависимости от температуры:

Таблица 13

Концентрация и температура хлорида калия

Концентрация	Температура, °C		
	15	20	25
1 н.	0,09252	0,10207	0,11180

При использовании метода прямой кондуктометрии готовят серию растворов с известным содержанием анализируемого электролита и определяют их электрическую проводимость. По полученным данным строят калибровочную кривую — график зависимости удельной электрической проводимости раствора от его концентрации. Затем определяют удельную электрическую проводимость раствора неизвестной концентрации и с помощью калибровочной кривой вычисляют содержание в нем электролита.

Чаще применяют кондуктометрическое титрование. Этот метод позволяет проводить измерение концентрации электролита с высокой точностью даже в очень разбавленных растворах. Кондуктометрическое титрование основано на использовании химических реакций, в результате которых происходит заметное изменение электрической проводимости раствора вследствие образования малодиссоциирующих и малорастворимых соединений.

Находят точку эквивалентности (Т.Э.), строя график зависимости электрической проводимости от объема израсходованного титранта (рис. VI.34). В качестве примера приведена кривая кондуктометрического титрования соляной кислоты раствором NaOH (рис. VI.35). Точка пересечения нисходящей и восходящей ветвей на кривой кондуктометрического титрования соответствует точке эквивалентности.

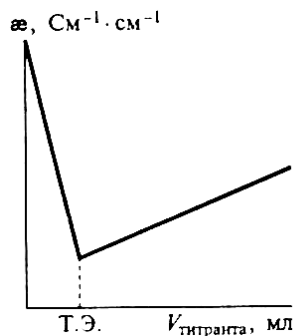


Рис. VI.34. Зависимость удельной электрической проводимости от объема пролитого титранта.

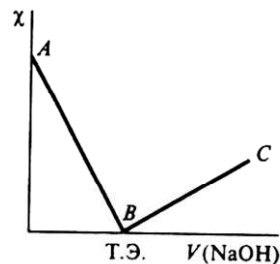


Рис. VI.35. Кондуктометрическое титрование сильной кислоты раствором щелочи

Электрическую проводимость определяют, используя мостик Уитстона, питаемый генератором (рис. VI.36). Для питания моста используется ток частотой порядка 1000 Гц. В качестве эталонного

где I и I_0 — интенсивность света, прошедшего через раствор и растворитель соответственно;

ϵ — молярный коэффициент светопоглощения;

l — толщина слоя;

c — концентрация раствора.

Отношение $I/I_0 = T$, где T — коэффициент светопропускания. Взятый с обратным знаком логарифм T называется оптической плотностью A .

В зависимости от используемой аппаратуры фотометрические методы анализа делят на две группы: **фотоколориметрический** анализ и **спектрофотометрический** анализ. Схема фотометрического анализа представлена на рис. V.2.

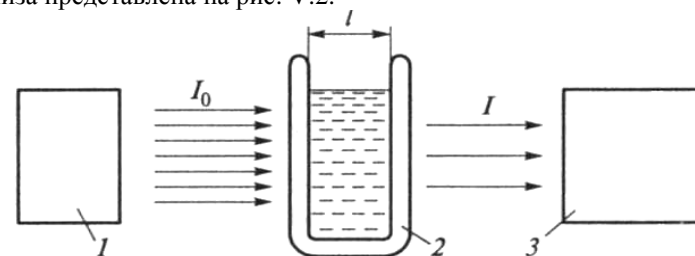


Рис. V.2. Схема фотометрического анализа: 1 — источник излучения, 2 — кювета, 3 детектор

При фотоколориметрическом методе анализа измеряют поглощение световых лучей широких участков видимого спектра. При спектрофотометрическом анализе измеряют поглощение монохроматического света. Спектрофотометрический анализ используется для видимой, ультрафиолетовой и ближней инфракрасной областей спектра.

Связь цвета, прошедшего через раствор (окраска раствора), и цвета поглощенного светового потока представлена в табл. V. 1.

Таблица V.1

Цвет раствора и длины волн света

Цвет раствора и длины волн света, прошедшего через раствор, нм	Цвет и длина волны света, поглощенного раствором, нм

Фиолетовый	400 – 450	Желто-зеленый	550 – 575
Синий	450 – 480	Желтый	575 – 585
Зелено-синий	480 – 490	Оранжевый	585 – 620
Сине-зеленый	490 – 500	Красный	620 – 750
Зеленый	500 – 560	Пурпурный (красно-голубой)	
Желто-зеленый	550 – 575	Фиолетовый	400 – 450
Желтый	575 – 585	Синий	450 – 480
Оранжевый	585 – 620	Зелено-синий	480 – 490
Красный	620 – 750	Сине-зеленый	490 – 500
Пурпурный (красно-голубой)		Зеленый	500 – 560

В зависимости от природы окрашенного вещества лучи с одной длиной волны поглощаются сильнее, а с другой длиной волны — слабее. В результате этого световой пучок, выходящий из раствора, окрашен в дополнительный цвет. Следовательно, визуально наблюдаемый цвет раствора является дополнительным к цвету поглощенных лучей. Для характеристики окрашенных растворов различных соединений используют их спектры поглощения (кривые светопоглощения). Для получения спектра поглощения (кривой светопоглощения), построенной в координатах оптическая плотность (A) – длина волны (λ), проводят серию измерений оптической плотности раствора при различных длинах волн. По полученным данным строят кривую (рис. V.3).

Длина волны, при которой отмечается максимум поглощения света, обозначается через λ_{max} . При работе с разбавленными окрашенными растворами измерение их оптической плотности желателен проводить в той области спектра, в которой поглощение лучей определяемым веществом является максимальным. Это позволяет произвести количественное определение вещества с наибольшей точностью и чувствительностью. Для того чтобы из всей видимой части спектра выделить лучи определенных длин волн, на

4) на результаты определений не влияют природа индифферентного электролита, характеристика капилляра и другие факторы;

5) селективность определения можно повысить, подобрав соответствующие условия для протекания химической реакции. Этим методом можно анализировать мутные и окрашенные растворы.

5.3. Прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении электрической проводимости растворов кислот, оснований, солей. Электрическая проводимость растворов электролитов является результатом диссоциации веществ и движения ионов под действием внешнего источника напряжения. Электрическая проводимость вещества зависит от природы электролита, его концентрации, температуры, от размеров и расположения электродов.

Чтобы можно было сравнивать между собой результаты измерений, проведенных с разными электродами, вводят понятие удельной электрической проводимости. Удельная электрическая проводимость (χ , См⁻¹ · см⁻¹) равна электрической проводимости 1 см³ раствора, находящегося между электродами с площадью поверхности 1 см², удаленными друг от друга на расстояние 1 см.

Эквивалентная электрическая проводимость (λ , См·см²/моль экв) – это проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалент вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см.

Удельная и эквивалентная проводимости взаимосвязаны соотношением

$$\lambda = 1000\chi/c,$$

где c – нормальная концентрация раствора, моль экв/л.

Различают прямую кондуктометрию и косвенную (или кондуктометрическое титрование). Прямую кондуктометрию используют в том случае, если необходимо определить суммарное содержание ионов в растворе, так как электрическая проводимость является величиной аддитивной и определяется присутствием всех ионов в растворе. Прямые кондуктометрические измерения проводят для контроля качества воды, для анализа водных вытяжек из почв. Прямое кондуктометрическое определение удобно также и для серийных анализов растворов, содержащих только один электролит, особенно мутных или окрашенных растворов.

титрованием с биметаллической парой. При этом оба электрода погружены непосредственно в анализируемый раствор и между ними создается разность потенциалов. Чаще всего употребляются два одинаковых по размерам платиновых электрода.

Большим преимуществом метода титрования с биметаллической парой в сравнении с обычным амперометрическим титрованием является настолько резкое изменение тока в точке эквивалентности, что не требуется вычерчивать кривую титрования. Это значительно упрощает и ускоряет выполнение анализа.

Для определения концентрации анализируемого вещества в обычном варианте метода строятся кривые титрования, представляющие собой график зависимости силы тока (7), от объема прилитого титранта (V) (рис. V.32).

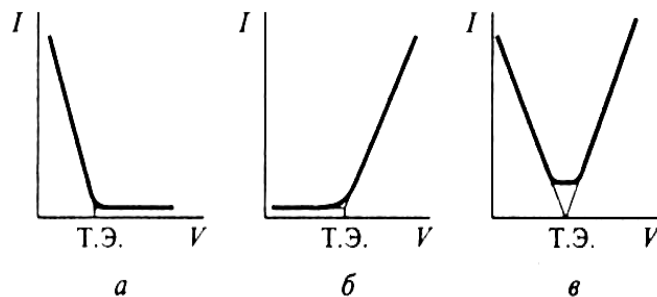


Рис. V.32. Типы кривых амперометрического титрования: а – титруемый ион восстанавливается, титрующий ион не восстанавливается; б – титрующий ион восстанавливается, титруемый ион не восстанавливается; в – титруемый и титрующий ионы восстанавливаются.

Точка эквивалентности определяется по перегибу кривой титрования. Преимущество амперометрического титрования перед другими электрохимическими методами состоит в том, что:

- 1) для построения кривой титрования достаточно снять несколько точек, причем эти точки можно снимать, когда в растворе имеется избыток одного из реагирующих веществ;
- 2) можно производить анализ катионов и анионов в более разбавленных растворах (до 10^{-6} моль/л);
- 3) в качестве титрантов могут применяться многие органические реактивы;

пути света перед поглощающими растворами помещают светофильтры.

При колориметрическом методе анализа интенсивность окрашивания (оптическую плотность) анализируемого раствора сравнивают либо с оптической плотностью раствора, концентрация которого известна (стандартный раствор), либо раствора, не содержащего определяемого вещества (раствор сравнения). Сравнение ведут визуально (метод стандартных серий, метод уравнивания окрасок) или при помощи приборов, снабженных фотоэлементами, — фотоэлектроколориметров. При визуальном анализе добиваются равенства оптической плотности (интенсивность окрашивания) анализируемого и стандартного растворов.

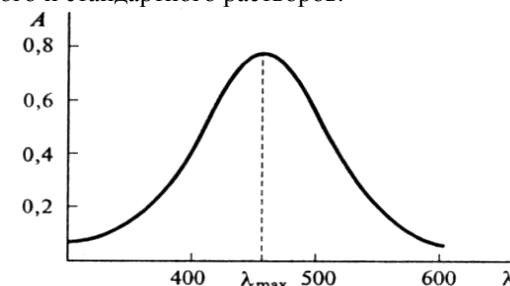


Рис. V.3. Спектр поглощения света в видимой области

В соответствии с законом Ламберта – Бугера – Бера оптическая плотность анализируемого раствора равна

$$A_x = \epsilon_{\lambda} l_x c_x \quad (12)$$

Оптическая плотность стандартного раствора

$$A_0 = \epsilon_{\lambda} l_0 c_0 \quad (13)$$

В момент равенства оптических плотностей

$$A_0 = A_x \quad (14)$$

Молярный коэффициент светопоглощения (ϵ_x) – величина постоянная для данного окрашенного вещества, а измерения оптических плотностей стандартного и исследуемого растворов производят в одной и той же кювете ($l_x = l_0$), следовательно,

$$c_x = c_0 \frac{I_0}{I_x} \quad (15)$$

Для определения концентрации вещества при помощи градуировочного графика (калибровочная кривая) приготавливают

серию стандартных окрашенных растворов, концентрации которых охватывают область возможных определяемых концентраций. Затем измеряют величины их оптических плотностей и строят график зависимости оптической плотности раствора от концентрации растворенного вещества. Для этого по оси ординат откладывают значения оптических плотностей растворов, а по оси абсцисс — их концентрацию. Полученные точки соединяют прямой линией. В случае правильно построенного графика он представляет собой отрезок прямой, проходящей через начало координат (рис. VI.4).

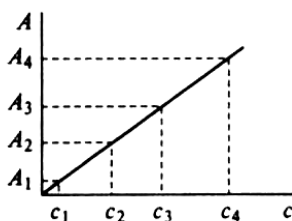


Рис. VI.4. Зависимость оптической плотности от концентрации вещества (градуировочный график)

Определение концентрации раствора при помощи калибровочного графика выполняется следующим образом: величина оптической плотности анализируемого раствора отмечается на оси ординат. Из этой точки проводят прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с калибровочной прямой. Из точки пересечения опускают перпендикуляр на ось абсцисс и отсчитывают искомую концентрацию. Оптическую плотность анализируемого раствора измеряют по отношению к раствору сравнения (нулевому раствору). В качестве последнего используют либо дистиллированную воду, либо раствор реактива. Раствор реактива используют только в тех случаях, когда применяемый реагент обладает собственной окраской.

Важным моментом выполнения фотоколориметрического анализа является измерение оптической плотности окрашенных растворов. Для этого используют фотоколориметры различной конструкции. В зависимости от оптической схемы прибора все фотоколориметры делятся на два типа: однолучевые и двухлучевые.

Аналитическая абсорбционная спектрофотометрия основана на тех же законах светопоглощения, что и фотоколориметрические методы, но в отличие от последних в спектрофотометрии, как сказано

Вольтамперометрическими называют методы анализа, основанные на регистрации и изучении зависимости тока, протекающего через электролитическую ячейку, от внешнего наложенного напряжения. Графическое изображение этой зависимости называется вольтамперограммой. Для регистрации вольтамперограмм используют индикаторный электрод и электрод сравнения. В зависимости от типа индикаторного электрода вольтамперометрические методы принято делить на полярографию и собственно вольтамперометрию.

В вольтамперометрии в качестве электрода можно использовать любой электрод, кроме капающего ртутного, который применяют в полярографии.

Различают прямую, инверсионную и косвенную вольтамперометрию (амперометрическое титрование).

Амперометрическое титрование представляет собой разновидность классического титриметрического анализа, в котором эквивалентная точка в процессе титрования определяется по изменению тока в процессе титрования. Этот метод применим тем реакциям, в которых одно из реагирующих веществ способно окисляться или восстанавливаться на индикаторном электроде.

При амперометрическом титровании могут быть использованы реакции осаждения, окисления — восстановления и комплексообразования. В процессе амперометрического титрования раствора изменяется величина предельного диффузионного тока, проходящего через раствор при постоянной разности потенциалов между индикаторным электродом и электродом сравнения. Предельным диффузионным током является сила тока, при которой достигается полный разряд всех ионов, поступающих вследствие диффузии в приэлектродное пространство. Его величина пропорциональна исходной концентрации определяемого вещества в растворе.

Для осуществления амперометрического титрования необходимо задать на индикаторном электроде потенциал, отвечающий области диффузионного тока того вещества, которое участвует в электродном процессе и концентрация которого изменяется в процессе титрования. В качестве индикаторных электродов используются твердые электроды (платиновый, золотой, графитовый). Электродами сравнения могут служить хлорсеребряный и каломельный электроды.

Амперометрическое титрование можно проводить с двумя индикаторными электродами. Такой вид титрования называют

Техника титрования и запись результатов аналогична описанным в работе № 2. Анализ выполняют в трех параллельных определениях.

Строят кривые титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$ и определяют объем раствора титранта, израсходованный при титровании до точки эквивалентности. Содержание железа (III) в пересчете на оксид железа (III), в граммах, вычисляют по формуле

$$g_{Fe_2O_3} = \frac{N_K K_K V M_f}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_a} \quad (29)$$

где M_f – молярная масса эквивалента оксида железа (III), г/моль;
 V_K и V_a – соответственно общий объем и объем аликвоты анализируемого раствора, мл;

N_K и K_K – соответственно нормальность и поправочный коэффициент стандартного раствора титранта;

V – объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование, мл

Контрольные вопросы и задачи

1. В чем заключаются различия методов прямой и косвенной потенциометрии? В чем преимущества косвенной потенциометрии?
2. Объясните выбор электродов в данной работе.
3. Приведите формулу трилона Б и комплекса трилона Б с железом (III).
4. Приведите состав соли Мора. С какой целью ее используют в данной работе?
5. Какой вид будет иметь кривая титрования, если при заданном значении потенциала индикаторного электрода электрохимически активно только определяемое вещество?
6. Применительно к какому электроду уравнение Нернста имеет вид

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ок}}{a_{вос}} ?$$

7. Назовите соответствующие пары электродов и приведите примеры потенциметрического титрования с использованием: а) реакции нейтрализации; б) реакции осаждения; в) реакции окисления — восстановления.

5.2. Амперметрическое титрование

выше, используют поглощение монохроматического света, т. е. света очень узкого интервала длин волн (1 – 2 нм).

Достоинства спектрофотометрических методов при сравнении их с фотоколориметрическими следующие:

- более высокая чувствительность и точность количественного определения, а также возможность работы с «бесцветными» для глаза растворами, которые поглощают излучение в ультрафиолетовой или инфракрасной области спектра;
- возможность анализа большого количества компонентов в смеси.

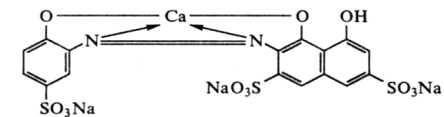
ИК спектроскопия – один из лучших методов идентификации и исследования органических и некоторых неорганических веществ. При проведении спектрофотометрических анализов используют более сложные приборы, чем фотоэлектроколориметры. С помощью отечественных спектрофотометров СФ-4А, СФ-9, СФ-26, импортных U-1800, U-2800, Specord UV-VIS, серии Helios и других проводят измерения в ультрафиолетовой области. Отечественные спектрофотометры ИКС-16, ИКС-21, ИКС-22Ф, импортные UR-10, UR-20, IR-75, ИК-Фурье спектрометры серии AVATAR используются для проведения анализов в инфракрасной области.

Лабораторная работа № 1

Фотометрическое определение кальция с кислотным хром синим К

Цель работы: ознакомление с методом фотометрического определения кальция при помощи градуировочной кривой.

Сущность работы: кальций образует с металлоиндикатором кислотным хром синим К при pH 10 - 12 комплексное окрашенное соединение:



Щелочная среда устраняет влияние ионов магния на результаты анализа. Линейная зависимость между концентрацией кальция и оптической плотностью окрашенного раствора сохраняется при содержании кальция 1—30 мкг в объеме 25 мл. В указанном интервале концентраций, используя метод градуировочного графика, можно определять содержание кальция в исследуемом растворе. Максимум поглощения раствора кислотного хром синего К — 550 нм, его соединения с кальцием — 480 нм. Максимальная окраска раствора

возникает сразу после добавления к соли кальция металлоиндикатора и сохраняется в течение 2—3 ч.

Приборы и реактивы: фотоколориметр «ФЭК-М» (или прибор аналогичной конструкции); кюветы; весы аналитические; мерная колба вместимостью 1 л; мерная колба вместимостью 100 мл; мерные колбы вместимостью 25 мл, пипетки вместимостью 5 мл; кислотный хром синий К; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, марки х.ч.; аммиачно-хлоридная буферная смесь; анализируемый раствор соли кальция.

ХОД АНАЛИЗА

Для проведения спектрофотометрического анализа используют фотоэлектрориметр «ФЭК-М» (или прибор аналогичной конструкции). Фотоколориметр «ФЭК-М» (рис. VI.5) является двухлучевым прибором. Отразившиеся лучи проходят через парные светофильтры и кюветы. Затем правый световой пучок проходит щелевую диафрагму, жестко связанную с измерительным барабаном, и оба пучка света при помощи преломляющих призм отклоняются под углом 90° . На пути левого светового пучка после призмы располагается узел нейтральных фотометрических клиньев, позволяющий плавно регулировать световой поток.

Интенсивность световых потоков измеряют при помощи селеновых фотоэлементов, включенных в цепь с нуль - гальванометром по дифференциальной схеме, т. е. таким образом, чтобы при равенстве световых потоков, падающих на фотоэлементы, возникающие фототоки взаимно компенсировались. Оптическую плотность измеряют при помощи правого или левого барабана. На них нанесены две шкалы: оптической плотности (красные цифры) и коэффициента светопропускания (черные цифры). Шкала оптической плотности левого барабана проградуирована от 0 до 2, а правого барабана от 0,00 до 0,52. При выполнении работ, предусмотренных настоящим практикумом, необходимо брать отсчет по красной шкале левого барабана. За 20 мин до начала измерения включают стабилизатор СТН-35М. После прогрева стабилизатора включают при помощи переключателя необходимые светофильтры и на пути обоих световых пучков помещают кюветы с раствором сравнения. Вращением правого отчетного барабана полностью открывают щелевую диафрагму.

Это соответствует установке красной шкалы на нуль. Затем переключатель чувствительности ставят в положение «1» и с помощью большого фотометрического клина выводят стрелку гальваномера на нуль. Затем переключатель ставят на положение «2» и вновь

разбавленной в соотношении 1:1 и 1 - 2 мл концентрированной азотной кислоты. Раствор нагревают на плитке до кипения и кипятят в течение 15 мин. Затем в раствор добавляют по каплям 25 %-ный раствор аммиака до появления мути (осадок гидроксида железа), которую затем растворяют прибавлением по каплям раствора соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:4. Раствор охлаждают, количественно переносят в мерную колбу на 250 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Приводят рН-метр в рабочее состояние согласно инструкции (см. с. 150). Помещают в стакан для титрования 10 мл анализируемого раствора. Туда же добавляют 30 - 40 мл воды, по каплям 10 %-ный раствор ацетата аммония до тех пор, пока раствор не окрасится в желто-оранжевый цвет в результате гидролиза соли железа (III). Добавляют 5 - 10 капель 10 %-ного раствора соли Мора. В анализируемый раствор опускают платиновый электрод, магнитный элемент и один конец электролитического ключа. Другой конец электролитического ключа опускают в стакан ($V = 100$ мл), содержащий насыщенный раствор хлорида калия, туда же помещают насыщенный каломельный электрод (рис. V.30).

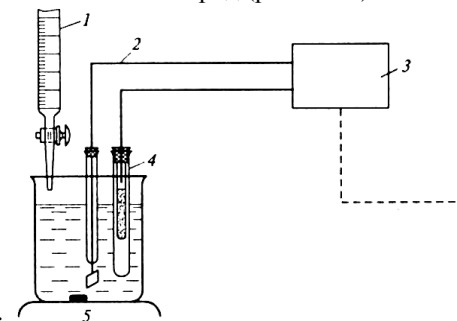


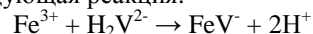
Рис. V. 30. Схема установки для потенциометрического титрования:
1 – бюретка, 2 – индикаторный электрод, 3 – потенциометр,
4 – электрод сравнения, 5 – магнитная мешалка

Платиновый и каломельный электроды соединяют проводом с клеммами датчика рН-метра «Изм» и «Всп» соответственно. Стакан с анализируемым раствором ставят на магнитную мешалку и титруют 0,1 н. раствором комплексона III. Вблизи точки эквивалентности потенциал устанавливается медленно, ждут установления равновесия и записывают установившиеся значения ЭДС.

Лабораторная работа № 3 Потенциометрическое определение железа (III)

Цель работы: ознакомление с методом потенциометрического комплексонометрического титрования.

Сущность работы: определение железа (III) по методу комплексообразования основано на титровании раствора железа (III) 0,1 н. раствором трилона Б – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексон III). Анион трилона Б сокращенно обозначим H_2V^{2-} . В кислой среде (рН 3 – 4) ионы железа (III) образуют с комплексонем III комплексное соединение (FeV^-). При этом происходит следующая реакция:



Окислительно-восстановительный потенциал определяется потенциалом окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$E = E_{0, \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

После точки эквивалентности, когда все ионы железа (III) связаны в комплекс, дальнейшее прибавление титранта почти не изменяет потенциал индикаторного электрода. Для получения устойчивых равновесных потенциалов в титруемом растворе должны присутствовать ионы Fe^{2+} , которые в кислой среде практически не реагируют с H_2V^{2-} .

Точку эквивалентности находят потенциометрическим методом, измеряя ЭДС элемента, состоящего из индикаторного платинового электрода, опущенного в анализируемый раствор, и каломельного электрода сравнения.

Приборы и реактивы: рН-метр «ЛПУ-0,1»; платиновый и каломельный электроды; магнитная мешалка; электроплитка; стакан (K= 200 мл); стакан (K= 100 мл); мерная колба вместимостью 250 мл; пипетка; бюретка; соляная кислота (1:1); соляная кислота (1:4); концентрированная азотная кислота; 25 %-ный раствор аммиака; 10 %-ный раствор ацетата аммония; 10 %-ный раствор соли Мора; насыщенный раствор хлорида калия; 0,1 н. раствор трилона Б; анализируемый раствор соли железа (III) по указанию преподавателя.

ХОД АНАЛИЗА

Анализируемый раствор соли железа (III) помещают в стакан (V = 200 мл). Туда же добавляют 20 мл соляной кислоты,

устанавливают стрелку гальванометра на нуль вращением малого фотометрического клина. После этого переключатель чувствительности устанавливают в положение «0» и в правый световой пучок поворотом кюветодержателя вводят кювету с окрашенным анализируемым раствором.

Внимание! Смену кювет, во избежание неоправимой порчи дорогостоящего прибора, нужно производить только при нулевом положении переключателя чувствительности.

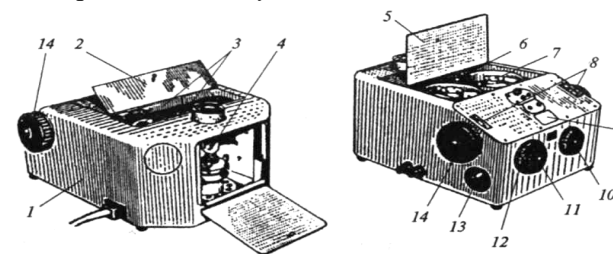


Рис. V.5. Внешний вид фотоэлектроколориметра «ФЭК-М»: 1 – корпус, 2 – крышка отделения светофильтра, 3 – секторы со светофильтрами, 4 – лампа, 5 – крышка кюветного отделения, 6 – рукоятка шторки, 7 – кюветосодержатель, 8 – шкала, 9 – гальванометр, 10 – лимб смены светофильтров, 11 – оптический клин тонкой настройки, 12 – оптический клин грубой настройки, 13 – переключатель чувствительности отсчетный барабан.

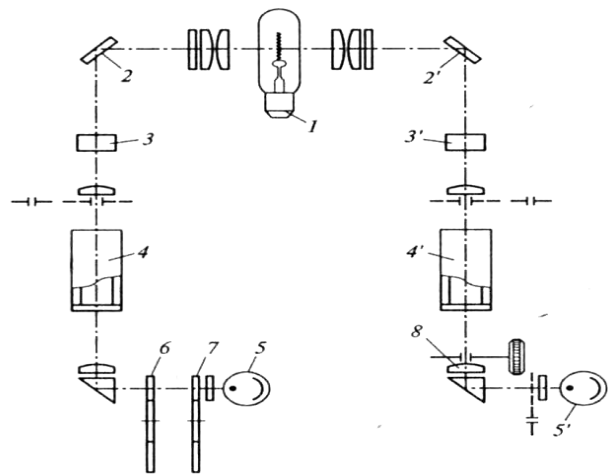


Рис. V.6. Оптическая схема фотоэлектроколориметра «ФЭК-М»:
 1 – источник света, 2, 2' – зеркала, 3, 3' – светофильтры, 4, 4' – кюветы,
 5, 5' – селеновые фотоэлементы, 6, 7 – нейтральные клинья (их вводят для
 ослабления светового потока), 8 – диафрагма, связанная с барабаном

После этого переключатель ставят в положение «1» и вращением левого измерительного барабана выводят стрелку гальванометра на нуль. Затем эту же операцию повторяют при переключателе, установленном в положении «2», и снимают отсчет по красной шкале левого барабана.

После ознакомления с принципом действия фотоколориметра и инструкцией по его эксплуатации можно приступить к выполнению работы. Для приготовления стандартного раствора соли кальция, содержащего 2 мкг кальция в 1 мл, навеску 0,45466 г х. ч. $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л. Перемешивают, отбирают 2 мл раствора в мерную колбу на 100 мл, доводят раствор до метки и перемешивают.

Для построения калибровочной кривой в мерные колбы вместимостью 25 мл пипеткой вводят рассчитанные объемы растворов, содержащие 2, 5, 10, 20 и 25 мкг кальция. В каждую колбу добавляют 2 мл аммиачно-хлоридного буфера, 1 мл 0,1 %-ного раствора

металлоиндикатора – кислотного хром синего К, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Оптическую плотность измеряют на фотоколориметре в кювете с

E и $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ от V , по которым определяют точку эквивалентности.

Содержание железа (II) в пересчете на оксид железа (II) в граммах рассчитывают по формуле

$$g_{\text{FeO}} = \frac{N_{\text{к}} K_{\text{к}} V M_f}{1000} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_a} \quad (28)$$

где M_f – молярная масса эквивалента оксида железа (II), г/моль;

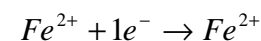
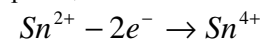
$V_{\text{к}}$ и V_a – соответственно общий объем и объем аликвоты анализируемого раствора, мл;

$N_{\text{к}}$ и $K_{\text{к}}$ – соответственно нормальность и поправочный коэффициент стандартного раствора титранта;

V – объем раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, пошедшего на титрование, мл.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие окислители наиболее часто используют при потенциометрическом титровании восстановителей?
2. Какой вид имеют кривые потенциометрического титрования в случае окислительно-восстановительных реакций?
3. Как определяется точка эквивалентности на кривой потенциометрического титрования в случае окислительно-восстановительных реакций?
4. Какие электроды используются в качестве индикаторных при потенциометрическом титровании в случае окислительно-восстановительных реакций?
5. Какой электрод называется стандартным водородным электродом? Приведите его конструкцию. Достоинства и недостатки стандартного водородного электрода.
6. Каломельный электрод сравнения. Его устройство и принцип действия.
7. Составьте схему гальванического элемента, в котором протекают электродные реакции:



8. Постройте кривую титрования 50 мл 0,1 н. раствора сульфата меди (I) 0,1 н. раствором дихромата калия.

Приборы и реактивы: рН-метр «ЛПУ-0,1»; платиновый и хлорсеребряный электроды; магнитная мешалка; бюретка; стакан (K=200 мл); соляная кислота (1:4), насыщенный раствор KCl; 0,1 н. раствор $K_2Cr_2O_7$; анализируемый раствор соли железа (II).

ХОД АНАЛИЗА

Прибор приводят в рабочее состояние согласно инструкции (см. лабораторную работу № 1). Аликвотную часть анализируемого раствора помещают в стакан для титрования. Туда же добавляют 50 мл раствора соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:4, и содержимое стакана тщательно перемешивают. Стакан ставят на мешалку; осторожно опускают в него магнитный элемент, платиновый электрод и конец электролитического ключа. Другой конец электролитического ключа опускают в стакан с насыщенным раствором хлорида калия, в который погружают насыщенный хлорсеребряный электрод.

Электролитический ключ закрепляют с помощью держателя в штативе. Электроды подключают к датчику прибора «ЛПУ-01»: платиновый — к клемме «Изм», хлорсеребряный — к клемме «Всп». Бюретку заполняют 0,1 н. раствором титранта. Затем включают мешалку и титруют анализируемый раствор, прибавляя титрант порциями по 0,5 мл. Значение ЭДС записывают в лабораторный журнал. После ориентировочного титрования строят кривую титрования $E=f(V)$ и, определив точку эквивалентности, вновь повторяют титрование. Вблизи точки эквивалентности титрант прибавляют по каплям.

Таблица 12

Результаты титрования

№ п/п	Объем титранта, мл	ΔV	E	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
1.					
2.					
3.					

На основании полученных данных строят кривые зависимости

толщиной слоя 2 см со светофильтром № 3. В качестве нулевого используют раствор, содержащий все реактивы, кроме металлоиндикатора.

По полученным данным строят калибровочный график откладывая по оси ординат оптическую плотность, а по оси абсцисс – содержание кальция в (мкг). Анализируемый раствор содержит 5 - 30 мкг кальция.

Аликвоту анализируемого раствора отмеряют пипеткой и помещают в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют те же реагенты и тщательно перемешивают. Проводят фотометрирование в тех же условиях, как описано выше.

Определив оптическую плотность исследуемого раствора, находят ее значение на оси ординат калибровочного графика, а на оси абсцисс – соответствующее значение концентрации анализируемого раствора (c_x , мкг/мл). Массу кальция g (в мкг) в исследуемом растворе определяют по формуле

$$g = c_x \frac{V_x}{V_1} V_{\text{общ}} \quad (16)$$

где V_x – объем окрашенного исследуемого раствора, мл;

V_1 – объем аликвотной части исследуемого раствора, взятой для приготовления окрашенного раствора, мл;

$V_{\text{общ}}$ – общий объем исследуемого раствора, мл.

Лабораторная работа № 2

Фотометрическое определение марганца и хрома при их совместном присутствии

Цель работы: ознакомление с фотометрическим определением элементов при их совместном присутствии методом калибровочного графика.

Сущность работы: одновременное определение концентрации двух веществ (хрома и марганца) при их совместном присутствии основано на различии спектров поглощения окрашенных растворов перманганат- и дихромат-ионов. Спектры поглощения определяемых ионов частично накладываются друг на друга (рис. VI.7).

В этом случае при фотометрировании с разными светофильтрами можно пренебречь светопоглощением лишь одного из компонентов окрашенной смеси. При 550 ± 20 нм поглощает преимущественно перманганат-ион и оптическая плотность A_{550} обусловлена только перманганат-ионом (незначительным светопоглощением дихромат-иона пренебрегаем).

При 430 ± 20 нм поглощают оба аниона и оптическая плотность раствора A_{430} аддитивно складывается из оптической плотности, обусловленной перманганат-ионом, и оптической плотности, обусловленной дихромат-ионом.

Измеряют оптическую плотность стандартных растворов $KMnO_4$ при 550 и 430 нм и оптическую плотность стандартных растворов $K_2Cr_2O_7$ при 430 нм. Строят три калибровочных графика (рис. VI.8).

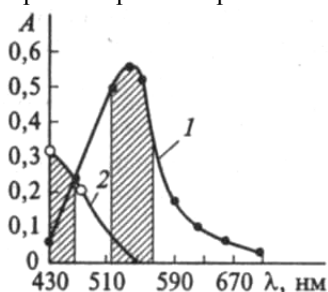


Рис. V.7: Спектры поглощения $KMnO_4$ (1) и $K_2Cr_2O_7$ (2), частично накладывающиеся друг на друга

По величине оптической плотности анализируемого раствора, измеренного в области 550 нм, и калибровочной кривой 2 сразу определяют неизвестную концентрацию марганца. Одновременно при помощи калибровочной кривой 3 определяют оптическую плотность раствора перманганат-иона при 430 нм. Затем по разности оптических плотностей исследуемого раствора и раствора $KMnO_4$, измеренных при 430 нм ($\Delta A_x = A_{x(430)} - A_{Mn(430)}$), определяют концентрацию хрома.

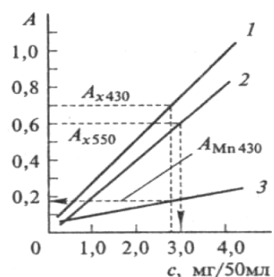


Рис. V.8: Калибровочный график для определения марганца и хрома при их совместном присутствии: 1 – кривая для определения хрома при 430 нм, 2 – кривая для определения марганца при 550 нм, 3 – кривая для определения

4. Какие электроды называются индикаторными электродами и электродами сравнения? Устройство стеклянного и хлорсеребряных электродов.

5. Приведите принципиальную электрическую схему установки для потенциометрического титрования.

6. Какой вид имеют кривые кислотно-основного потенциометрического титрования?

7. Вычислите pH раствора при 25 °C. В качестве индикаторного электрода использован водородный электрод, электрод сравнения – хлорсеребряный в 0,1 н. растворе HCl; $E=0,486$ В.

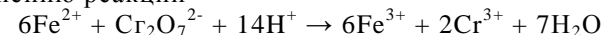
8. Постройте кривую изменения потенциалов при 20 °C в процессе титрования 0,1 н. раствора H_2SO_4 0,1 н. раствором KOH. В качестве электродов использованы хингидронный и 0,1 н. каломельный электроды.

Лабораторная работа № 2

Потенциометрическое определение железа (II)

Цель работы: ознакомление с методом потенциометрического редокс-титрования.

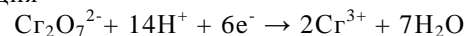
Сущность работы: определение железа (II) основано на титровании раствора Fe (II) раствором дихромата калия по уравнению реакции



При титровании до точки эквивалентности потенциал редокс-пары Fe^{3+}/Fe^{2+} изменяется согласно уравнению

$$E = E_0 + 0,059 \lg \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right] \quad (26)$$

После точки эквивалентности в растворе идет только реакция



и потенциал определяется потенциалом редокс-пары $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ / 2Cr^{3+} + 7H_2O$ по уравнению

$$E = E_0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \quad (27)$$

Точку эквивалентности находят потенциометрическим методом, измеряя ЭДС элемента, состоящего из индикаторного платинового электрода, опущенного в анализируемый раствор, и каломельного электрода сравнения.

Вблизи точки эквивалентности раствор титранта прибавляют по 1 - 2 капли.

Таблица 11

Результаты титрования

№ п/п	Объем титранта, мл	ΔV	pH	ΔpH	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$
1.					
2.					
3.					

На основании полученных данных строят кривые зависимости pH от V и $\Delta pH/\Delta V$ от V , по которым определяют точку эквивалентности, эквивалентный объем раствора титранта V_K и рассчитывают нормальную концентрацию основания (N_0) моль экв/л, по формуле

$$N_0 = \frac{N_K K_K}{V_0} \quad (25)$$

где N_K , K_K – соответственно нормальность и поправочный коэффициент стандартного раствора титранта;

V_0 – объем аликвоты анализируемого раствора.

После окончания измерений электроды промывают водой и оставляют для хранения в стакане с дистиллированной водой. При использовании pH -метров иной конструкции подготовку прибора к работе и проведение измерений pH проводят в соответствии с инструкцией к прибору.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какой принцип лежит в основе потенциометрического метода анализа? Приведите уравнение Нернста и объясните смысл входящих в него величин.

2. Какие виды потенциометрии используются в анализе и на чем они основаны? В чем сущность этих методов? Каковы их достоинства и недостатки?

3. Какие индикаторные электроды используются в потенциометрическом кислотно-основном титровании?

оптической плотности раствора перманганата калия при 430 нм.

Приборы и реактивы: фотоэлектроколориметр «ФЭК-М»; кюветы; пипетка вместимостью 1 мл; пипетка вместимостью 10 мл; мерная колба вместимостью 100 мл; мерная колба вместимостью 1 л; мерные колбы вместимостью 50 мл; полумикробюретка вместимостью 5 мл; 50 %-ная серная кислота; 0,1 н. стандартный раствор $KMnO_4$.

Перед применением 9,1 мл стандартного раствора $KMnO_4$ помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят раствор дистиллированной водой до метки. Раствор содержит 0,1 мг марганца в 1 мл.

Стандартный раствор $K_2Cr_2O_7$: навеску 0,2818 г $K_2Cr_2O_7$ помещают в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят раствор дистиллированной водой до метки. Раствор содержит 0,1 мг хрома в 1 мл; исследуемый раствор, содержащий $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ (по указанию преподавателя).

ХОД АНАЛИЗА

Для построения калибровочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл помещают с помощью микробюретки 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10 мл подготовленного стандартного раствора перманганата калия. Затем добавляют в каждую колбу по 5 мл раствора серной кислоты. Содержимое колб доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность полученной серии в кювете толщиной 1 см при длинах волн 550 и 430 нм. Полученные данные помещают в табл. V.2.

Концентрация $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ мг/50 мл, оптическая плотность

Стандартный набор	Номер эталона	Объем эталона в растворе, мл	с, мг/50 мл		А	
			Mn	Cr	При 550 нм	При 430 нм
$KMnO_4$	1	1,0	0,1		$A_1 A_2$	$A_1 A_2 A_3$
	2	2,5	0,25		A_3	
	3	5,0	0,50			
	4	7,5	0,75			

	5	10	1,00			
K ₂ Cr ₂ O ₇	1	1,0		0,1		
	2	2,5		0,25		
	3	5,0		0,50		
	4	7,5		0,75		
	5	10		1,00		

По данным строят калибровочный график (см. рис. V.8, кривые 2, 3): найденные величины оптической плотности откладывают по оси ординат, а соответствующие им концентрации (мг/50 мл) — по оси абсцисс. Затем в колбы той же вместимости помещают такие же количества стандартного раствора дихромата калия. Добавляют в каждую колбу по 5 мл раствора серной кислоты, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность в тех же кюветах при длине волны 430 нм. Полученные данные помещают в табл. V. 2. По полученным данным строят калибровочный график для дихромата калия (см. рис. V. 8, кривая 1).

Аликвотную порцию анализируемого раствора (5 мл) помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл серной кислоты. Содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Оптическую плотность полученного раствора измеряют при 430 и 550 нм в кювете толщиной 1 см. В качестве нулевого раствора используют дистиллированную воду.

Содержание марганца в растворе определяют по кривой 2 (см. рис. VI. 8). По найденной концентрации марганца при помощи кривой 3 (см. рис. VI. 8) определяют его оптическую плотность при длине волны 430 нм – $A_{Mn(430)}$. Затем находят разность оптической плотности смеси и перманганат-иона при 430 нм по формуле

$$\Delta A_{x(430)} = A_{см(430)} - A_{Mn(430)} \quad (17)$$

где $A_{см(430)}$ - оптическая плотность смеси, найденная при длине волны 430 нм. По найденной величине

$\Delta A_{x(430)}$ при помощи кривой 1 вычисляют содержание хрома в исследуемом растворе.

Пределы измерения рН устанавливаются переключателем «Пределы измерений». В центре панели располагается переключатель «Виды работ»; он предназначен для переключения прибора из режима измерения рН в режим измерения ЭДС. При измерении рН переключатель должен находиться в среднем положении.

Электродная система рН-метра состоит из измерительного электрода и электрода сравнения. В качестве индикаторного электрода используется стеклянный электрод. Внутри стеклянного электрода смонтирован электрод, погруженный в раствор с постоянным значением рН (обычно хлорсеребряный электрод).

Приводят рН-метр в рабочее состояние согласно приведенной ниже инструкции.

1. Перед началом работы переключатель «Виды работ» устанавливают в положение «рН» или «mV» в зависимости от того, измеряют рН или ЭДС. Переключатель «Пределы измерения» должен находиться в положении «2 - 14».

2. Включают прибор, переводя тумблер в верхнем правом углу прибора в положение «Включено», за 15 - 20 мин до начала работы.

Перед измерением рН или ЭДС электроды тщательно промывают дистиллированной водой, затем ополаскивают анализируемым раствором. Аликвотную порцию анализируемого раствора помещают в стакан для титрования, добавляют 50 мл дистиллированной воды и тщательно перемешивают. Стакан ставят на магнитную мешалку и осторожно опускают в него магнитный элемент, стеклянный и хлорсеребряный электроды на 1 - 2 см ниже уровня раствора.

2. Переключатель «Температура раствора» устанавливают на деление шкалы, соответствующее температуре раствора.

3. Через 2 – 3 мин после погружения электродов в анализируемый раствор по нижней шкале микроамперметра (2 - 14) определяют приблизительное значение рН раствора.

4. Переключатель «Пределы измерения» переводят на тот поддиапазон измерения, в пределах которого находится значение рН анализируемого раствора, и по верхней шкале находят точное значение рН раствора.

Бюретку наполняют 0,1 н. стандартным раствором титранта. Затем включают мешалку и титруют содержимое стакана порциями по 0,5 мл титранта.

Процесс титрования прекращают по достижении рН 2,0. Затем титрование повторяют с новой порцией анализируемого раствора.

раствора в процессе титрования, определяют эквивалентную точку титрования.

Приборы и реактивы: рН-метр; стеклянный и хлорсеребряный электроды; магнитная мешалка; бюретка; стакан ($K=200$ мл); слабое основание (по указанию преподавателя); 0,1 н. раствор соляной кислоты.

ХОД АНАЛИЗА

Для выполнения потенциометрического титрования используют универсальный лабораторный рН-метр типа ЛПУ-01 с датчиком ДЛ-01 (рис. VI.29). Этот прибор представляет собой настольный многошкальный потенциометр, предназначенный для измерения рН различных растворов. Он также может применяться в качестве высокоомного вольтметра. Элементы измерительной системы и электронный усилитель размещены в металлическом корпусе. Все управление прибором вынесено на переднюю панель. В верхней части панели располагается измерительный гальванометр, шкала которого отградуирована в единицах рН и милливольтх. Для увеличения точности отсчета одна из шкал рН отградуирована только на четыре единицы рН с ценой деления 0,05.

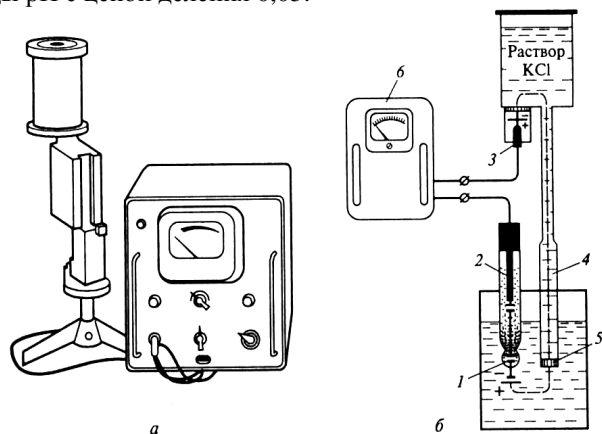
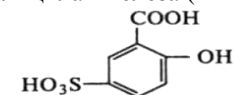


Рис. VI. 29. Общий вид (а) и принципиальная схема лабораторного рН-метра ЛПУ-0,1 (б): 1 – стеклянный электрод, 2 – внутренний контактный электрод, 3 – вспомогательный электрод, 4 – электролитический контакт, 5 – пористая перегородка, 6 – ламповый усилитель.

Лабораторная работа № 3 Фотометрическое определение железа (III) методом добавок

Цель работы: ознакомление с фотометрическим определением железа (III) в строительных материалах методом добавок.

Сущность работы: сульфосалициловая кислота (2-окси-5-сульфо-бензойная) образует с ионами железа (III) ряд комплексных соединений, строение которых зависит от концентрации ионов водорода. При рН 8 - 11 образуется окрашенное комплексное соединение трисульфосалицилат железа (III)



В качестве объекта исследования берут какой-либо строительный материал, содержащий железо (силикатный кирпич, облицовочная керамическая плитка и т. д.). Строительные материалы изготавливают из природных материалов. В их состав кроме железа входят другие элементы, которые могут образовывать с сульфосалициловой кислотой комплексные соединения.

Поэтому в данной работе при определении железа (III) в форме трисульфосалицилата используется метод добавок, позволяющий исключить влияние других катионов на результат анализа. В этом методе сначала измеряется оптическая плотность исследуемого раствора A_x , затем в пробу вводится определенный объем стандартного раствора, содержащий известное количество железа (III), и вновь измеряется оптическая плотность

A_{x+a} . Содержание железа (III) определяют по формуле

$$c_x = c_a \frac{A_x}{A_{x+a} - A_x} \quad (18)$$

где c_x — неизвестная концентрация железа (III) в исследуемом окрашенном растворе; c_a — концентрация добавки в исследуемом растворе (из расчета только добавленного объема стандартного раствора); c_a связана с концентрацией стандартного раствора добавки ($c_{ст}$) соотношением

$$c_a = \frac{c_{ст} V_{cm}}{V_{x+a}}$$

При графическом определении концентрации анализируемого вещества – железа (III) – в три одинаковые мерные колбы помещают аликвотные части исследуемого раствора, во вторую колбу добавляют а,

стандартного раствора, в третью – a_2 стандартного раствора. Во все колбы вводят необходимые реагенты и измеряют оптические плотности A_x ; A_{x+a_1} ; A_{x+a_2} .

Строят график зависимости оптической плотности от концентрации: через полученные три точки A_x ; A_{x+a_1} ; A_{x+a_2} проводят прямую линию до пересечения ее с продолжением оси абсцисс в точке c_x (рис. V.9).

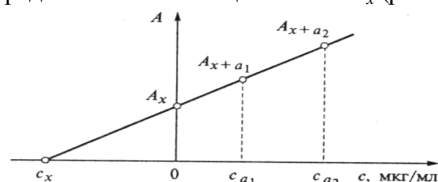


Рис. V.9. Калибровочный график для определения концентрации вещества методом добавок

Приборы и реактивы: фотоэлектроколориметр «ФЭК-М»; кюветы; аналитические весы, сушильный шкаф; электроплитка; термостойкий стакан (K=200мл); мерная колба вместимостью 250 мл; мерные колбы вместимостью 100 мл; пипетки градуированные вместимостью 5 мл; мерные цилиндры вместимостью 10 мл; воронка; фильтр; стандартный раствор соли железа (0,864 г неветренных железоаммонийных квасцов растворяют в дистиллированной воде, приливают 5 мл концентрированной серной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят уровень раствора до метки. Раствор содержит 0,1 мг железа в 1 мл); 10 %-ный раствор соляной кислоты; 10 %-ный раствор сульфосалициловой кислоты; 10 %-ный раствор аммиака; тонкоизмельченный образец строительного материала (по указанию преподавателя).

ХОД АНАЛИЗА

Навеску силикатного кирпича (или иного строительного материала) массой 1 - 2 г, предварительно высушенного в сушильном шкафу при 105 - 110° С помещают в термостойкий стакан, приливают 30 мл 10 %-ного раствора соляной кислоты и кипятят 4 - 5 мин. Содержимое стакана через воронку с фильтром переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл. Фильтр и стакан тщательно промывают дистиллированной водой, собирая промывные воды в мерной колбе. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

Пипеткой отбирают по 3 мл анализируемого раствора и помещают в три мерные колбы вместимостью 100 мл. Во вторую колбу приливают 2,5 мл

проводить в окрашенных растворах, а также анализировать смеси близких по свойствам кислот и оснований, окислителей и восстановителей без предварительного разделения.

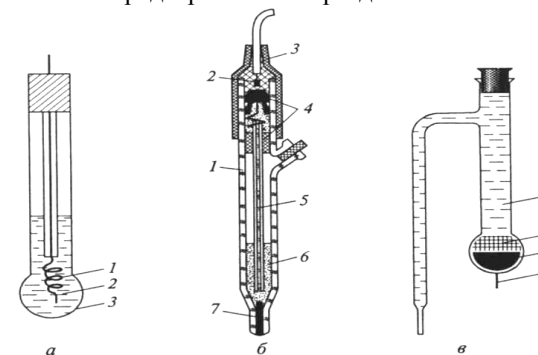


Рис. V. 28. Электроды: а – стеклянный электрод, 1 – Ag, AgCl, 2 – 0,1 н.раствор HCl; 3 – стеклянная мембрана; б – хлорсеребряный электрод, 1 – корпус, 2 – контактный электрод, 3 – колпак, 4 – резиновые пробки, 5 – электролитический ключ, 6 – насыщенный раствор KCl, 7 – контакт (асбестовая нить); в – каломельный электрод, 1 – агарагарс KCl, 2 – паста из Hg, Hg₂Cl₂, KCl, 3 – ртуть, 4 – платиновый контакт.

Потенциометрическое титрование требует большей затраты времени, чем обычное титрование с цветным индикатором. Поэтому данный метод применяют только в тех случаях, когда невозможно выполнить анализ обычными приемами объемного анализа.

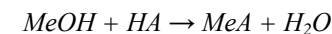
Недостатком потенциометрического метода является необходимость использования сравнительно сложной аппаратуры.

Лабораторная работа № 1

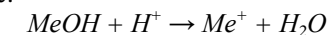
Потенциометрическое титрование слабого основания

Цель работы: ознакомление с методом потенциометрического кислотно-основного титрования.

Сущность работы: в процессе кислотно-основного титрования протекает реакция



в ионном виде:



сопровождающаяся изменением величины pH раствора. При помощи кривой титрования, построенной по результатам измерения pH

Точку эквивалентности (Т.Э.) находят по перегибу кривой титрования. Более точно точку эквивалентности можно определить по точке пересечения ветвей дифференциальной кривой титрования, построенной в координатах $\frac{\Delta E}{V} - V$ (рис. V. 27).

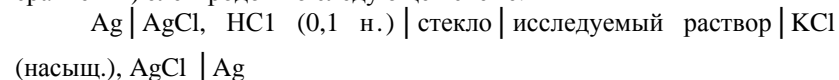
В зависимости от типа используемой реакции различают несколько методов потенциометрического титрования: кислотно-основное, редокс-, в реакциях осаждения, комплексонометрическое и др. В прямой потенциометрии определяют значение электродного потенциала, вычисляя затем концентрацию определяемого иона. Этот метод часто используют в рН-метрии, ионометрии. При потенциометрическом определении рН чаще всего пользуются стеклянным электродом (рис. V.28, а), представляющим собой тонкостенный шарик с толщиной стенок 0,06 - 0,1 мм, расположенный на конце стеклянной трубки. Он изготавливается из специального сорта стекла и заполняется раствором с определенным рН (0,1 н, HCl). При опускании электрода в раствор с другим значением рН на поверхности стеклянного шарика возникает потенциал (E), величина которого меняется с изменением разности рН между внутренним и внешним растворами по уравнению:

$$E = E_{ac} + V \lg c_{H^+} \quad (24)$$

где E_{ac} – потенциал асимметрии, связанный с различием в свойствах внутренней и внешней поверхностей стеклянного электрода.

Наиболее распространенным электродом сравнения является насыщенный хлорсеребряный электрод (рис. V.28, б). Он представляет собой серебряную проволоку, помещенную в стеклянную трубку с оттянутым концом, в который вплавлена асбестовая нить. Трубка заполнена раствором, насыщенным относительно KCl и AgCl. В качестве электрода сравнения может быть также использован каломельный электрод (рис. V. 28, в).

Характер изменения потенциала стеклянного электрода с изменением рН определяется путем измерения ЭДС элемента, состоящего из стеклянного и хлорсеребряного (внешнего электрода сравнения) электродов по следующей схеме:



Достоинствами потенциометрического метода являются высокая точность и воспроизводимость определений, особенно при титровании разбавленных растворов. Потенциометрическое титрование можно

стандартного раствора, в третью – 5 мл стандартного раствора. Затем в каждую из трех колб приливают по 5 мл раствора аммиака и по 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты. Заполняют колбы дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В четвертую колбу помещают по 5 мл раствора аммиака и сульфосалициловой кислоты. Дистиллированной водой доводят объем раствора в колбе до метки.

С помощью фотоэлектроколориметра определяют оптические плотности первых трех растворов относительно четвертого, используя фиолетовый светофильтр. Количество определяемого железа (III) рассчитывают с учетом разбавления:

$$g_x = c_x \frac{V_x}{V_1} V_{\text{общ}} \quad (19)$$

где g_x – масса определяемого железа, мкг;

c_x – неизвестная концентрация железа в исследуемом растворе, мкг/мл;

V_x – объем окрашенного исследуемого раствора без добавки, мл;

V_1 – объем аликвотной части исследуемого раствора, взятого для приготовления окрашенного раствора, мл;

$V_{\text{общ}}$ – общий объем исследуемого раствора, мл.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие методы анализа относятся к физико-химическим (инструментальным)? Назовите их преимущества и недостатки по сравнению с классическими химическими методами анализа.

2. Охарактеризуйте основные приемы, используемые в физико-химических методах анализа: метод градуировочного графика; метод молярного свойства; метод добавок. Раскройте сущность методов титрования.

3. Какие методы анализа входят в группу спектральных методов? Кратко охарактеризуйте их.

4. Какова природа и происхождение атомных эмиссионных спектров? Почему атомные спектры имеют линейный характер?

5. Метод пламенной фотометрии. Качественный и количественный анализ. Устройство пламенного фотометра.

6. Дайте общую характеристику метода люминесцентного анализа: классификация методов люминесценции, факторы, влияющие на интенсивность люминесценции.

7. Приведите примеры люминесцентного анализа для качественных и количественных определений.

8. Абсорбционная спектроскопия. Спектры поглощения. Основной закон светопоглощения (закон Ламберта – Бугера – Бера). Отклонения от закона Ламберта – Бугера – Бера.

9. Что называется спектром поглощения и в каких координатах его представляют?

10. Что называется коэффициентом пропускания T и оптической плотностью A ? В каких пределах изменяется их величина?

11. Каков физический смысл молярного коэффициента светопоглощения? Какие факторы влияют на его величину?

12. Что представляют собой нулевые растворы или растворы сравнения? С какой целью их используют? Как выбирают длину волны и светофильтры при фотометрическом методе анализа?

13. Вычислите оптическую плотность раствора хлорида меди (II) с концентрацией 0,01000 моль/л с толщиной поглощающего слоя 1 см ($\epsilon = 100$).

14. Для количественного определения калия методом пламенной фотометрии приготовили его водные растворы с концентрациями 5, 10, 15, 20 мкг/мл. Интенсивность излучения калия в этих растворах составила 6, 12, 17, 26 у.е. (условные единицы). Определите содержание калия (мкг) в колбе вместимостью 100 мл, если интенсивность излучения калия в исследуемом растворе равна 14 у. е.

15. Вычислите молярный коэффициент светопоглощения раствора окрашенного соединения железа (III) с концентрацией 0,1 мг в 50 мл раствора, если оптическая плотность раствора составила 0,410 при толщине поглощающего слоя 3 см.

16. Рассчитайте оптимальную толщину поглощающего слоя кюветы (мм), необходимую для измерения оптической плотности раствора сульфата меди (II), содержащего 5 мг соли в 50 мл раствора. Величина оптической плотности составляет 0,610, молярный коэффициент светопоглощения $\epsilon = 103$.

17. Какие реакции можно использовать для фотометрического определения элементов: Si, Co, Mo, Ni, Mn? Составьте уравнения реакций.

18. Образец стальной проволоки массой 0,4400 г растворили в колбе вместимостью 50 мл. Аликвотные части раствора по 20 мл поместили в две мерные колбы вместимостью 50 мл. В колбы добавили раствор пероксида водорода. В одну из колб добавили раствор, содержащий 0,00100 г титана. В обеих колбах довели раствор до метки. Вычислите массовую долю титана в стальной проволоке, если

N – число принимаемых или отдаваемых ионами электронов;

F – постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл/моль;

c – концентрация ионов в растворе, моль/л.

В процессе титрования потенциал электрода меняется прямо пропорционально изменению логарифма концентрации титруемого вещества или титранта.

Для измерения электродного потенциала необходимо составить гальванический элемент, состоящий из индикаторного электрода, анализируемого раствора и электрода сравнения, и измерить ЭДС этого элемента.

Индикаторным электродом называют электрод, потенциал которого зависит от концентрации определяемого иона в растворе. В титриметрическом анализе он заменяет собой кислотно-основный или редокс-индикатор. Вторым компонентом гальванического элемента является электрод сравнения, потенциал которого не зависит от природы и концентрации ионов, присутствующих в титруемом растворе. В качестве индикаторных электродов для измерения pH растворов используют стеклянный, водородный и хингидронный, для измерения редокс-потенциала – платиновый, золотой и графитовый электроды. Электродами сравнения являются хлорсеребряный, каломельный и др.

Процесс титрования изображают при помощи кривых титрования, представляющих собой график зависимости величины pH раствора или ЭДС гальванического элемента от количества прибавленного титранта. Кривые титрования строят в координатах pH - V или ЭДС - V (рис. V. 26).

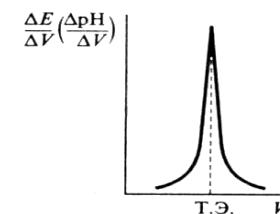
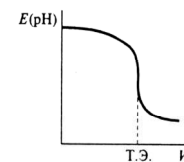


Рис. V. 26. Кривая потенциометрического титрования

Рис. V. 27. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования



Рис. V.25. Классификация электрохимических методов анализа: 1 – прямая, 2 – косвенная, 3 – кондуктометрическое титрование, 4 – классическая полярография, 5 – исследование поляризационных кривых, 6 – амперометрическое титрование, 7 – потенциостатическая, 8 – гальваностатическая, 9 – редоксометрия, 10 – монометрия, 11 – рН-метрия, 12 – катионометрия, 13 – анионометрия, 14 – потенциометрическое титрование, 15 – прямое, 16 – дифференциальное

5.1. Потенциометрическое титрование и прямая потенциометрия

Потенциометрическое титрование представляет собой один из физико-химических методов титриметрического анализа. Потенциометрическое титрование основано на измерении изменения потенциала в процессе титрования. Потенциометрическое титрование отличается от обычного титриметрического метода тем, что эквивалентную точку титрования определяют не по изменению окраски индикатора, а по скачку потенциала в процессе титрования. Основная идея потенциометрического метода заключается в замене индикатора электродами, погруженными в титруемый раствор.

Электрод, погруженный в раствор, приобретает определенный потенциал, зависящий от концентрации ионов в растворе. Эта зависимость выражается уравнением Нернста;

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln c \quad (23)$$

где E – потенциал электрода, В;

E_0 – нормальный редокс-потенциал, В;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

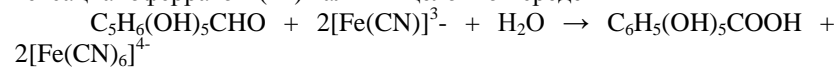
T – абсолютная температура, К;

при фотометрировании растворов получили оптические плотности $A_x = 0,27$; $A_{x+a} = 0,52$.

19. Для определения никеля с диметилглиоксимом навеску стали растворяют и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл. Доводят дистиллированной водой раствор до метки. Отбирают 5 мл раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Добавляют необходимые реагенты для образования окрашенного комплекса никеля с диметилглиоксимом и доводят дистиллированной водой раствор до метки. Фотометрируют окрашенный раствор при $l=1,0$ см, $\lambda_{эфф} = 470$ нм ($\epsilon = 1,30 \cdot 10^4$). Вычислите массу навески стали для анализа, если оптимальное значение оптической плотности составляет 0,435 и приблизительное массовое содержание (%) никеля в стали равно: 1) 0,5; 2) 1,0; 3) 5,0.

20. Вычислите молярную концентрацию раствора комплексного соединения титана с пероксидом водорода ($\epsilon = 10^4$), оптическая плотность которого равна 0,31 ($l = 1$ см).

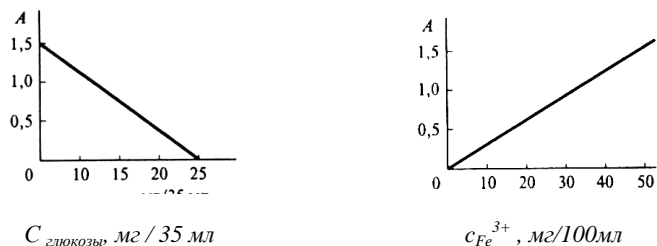
21. Для определения Сахаров в кондитерских изделиях используют способность редуцирующих Сахаров взаимодействовать с гексацианоферратом (III) калия в щелочной среде



Метод основан на измерении светопоглощения гексацианоферрата калия, не вступившего в реакцию с сахаром. Навеску конфет массой 1,1094 г измельчили, перенесли в колбу вместимостью 200 мл, добавили 50 мл дистиллированной воды, нагрели для гидролиза сахарозы и осаждения нерастворимых в воде веществ, отфильтровали. Фильтрат количественно перенесли в мерную колбу вместимостью 200 мл и довели объем раствора до метки. На анализ отобрали 8 мл фильтрата, добавили 2 мл дистиллированной воды и 25 мл раствора гексацианоферрата (III) калия. При фотокolorиметрировании раствора получили оптическую плотность, равную 0,4. Используя калибровочный график, рассчитайте содержание сахара в конфетах (мг/100 г).

22. Для определения Fe^{3+} в воде используют способность Fe^{3+} реагировать в кислой среде с сульфосалициловой кислотой с образованием комплексов фиолетового цвета. Используя калибровочный график, рассчитайте содержание Fe^{3+} в 1 л воды, если для анализа взяли 20 мл воды, перенесли в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавили сульфосалициловую и серную кислоты, объем довели до метки дистиллированной водой. При

фотометрировании полученного раствора оптическая плотность равна 0,3.



3.2. Турбидиметрический анализ

Световой поток, проходя через дисперсную систему, например, взвесь мельчайших частиц твердого вещества в жидкости, часть света рассеивает твердыми частицами и в результате становится менее интенсивным (ослабляется). На этом явлении основаны *нефелометрический и турбидиметрический* методы анализа.

При нефелометрическом методе анализе измеряется интенсивность потока рассеянного света (I_p). Измерение ведут под углом 90° по отношению к падающему световому потоку (рис. V. 10).

Турбидиметрическим называют метод оптического анализа, основанный — на измерении ослабления интенсивности светового потока, прошедшего через суспензию, вследствие поглощения и рассеивания светового потока суспензией.

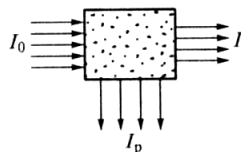


Рис. V.10. Схема прохождения светового потока через суспензию

Если какой-либо ион можно выделить в виде устойчивой суспензии труднорастворимого вещества, то для его количественного определения можно использовать турбидиметрический метод. Интенсивность светового потока, прошедшего через суспензию, определяется уравнением

$$\lg \frac{I_0}{I} = K' \frac{cld^3}{d^4 + \alpha\lambda^4}, \quad (20)$$

Контрольные вопросы и задачи

1. В чем сущность тонкослойной хроматографии? Каковы преимущества тонкослойной хроматографии перед другими хроматографическими методами?

2. Что представляет собой неподвижная твердая фаза в ТСХ? Как она наносится на стеклянную или металлическую пластинку? Какие требования предъявляются к твердой фазе?

3. Какие растворители используются в ТСХ? Как осуществляется выбор растворителей?

4. Как характеризуются сорбционные свойства системы в ТСХ? Назовите известные виды ТСХ.

5. С какой целью используются в ТСХ «свидетели» (метчики)? Как осуществляется процесс тонкослойного хроматографирования? Как проявляется хроматограмма?

6. Как осуществляются в ТСХ количественные определения компонентов?

7. Для количественного определения аминокислоты в анализируемом образце использовали метод тонкослойной хроматографии. Для стандартных образцов получены следующие результаты:

Концентрация аминокислоты, мкг/0,01 мл.	5,0	10,0	15,0
Площадь пятна, мм ²	14,1	23,6	36,2

Для построения калибровочного графика использована зависимость площади пятна от концентрации аминокислоты. Навеску массой 1,008 г растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл.

Затем 0,01 мл раствора хроматографировали методом ТСХ и получили пятно площадью 18,6 мм². Определите массовую долю аминокислоты в анализируемой навеске.

V. Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа делятся на группы (рис. V.25), основанные на: 1) использовании законов Фарадея (электролиз, кулонометрия); 2) измерении электродного потенциала системы (потенциометрия); 3) измерении тока системы (вольтамперометрия); 4) измерении электрической проводимости растворов (кондуктометрия).

Наибольшее распространение получили потенциометрия и вольтамперометрия.

индивидуальных аминокислот; раствор смеси аминокислот (по указанию преподавателя).

ХОД АНАЛИЗА

На хроматографической пластинке на расстоянии 1,5 см от нижнего края простым карандашом намечают стартовую линию. Пипеткой осторожным прикосновением, чтобы не нарушить слой адсорбента, наносят анализируемую пробу. Диаметр пятна не должен превышать 5 - 6 мм. На расстоянии 1,5 - 2 см от анализируемой пробы наносят пробы индивидуальных аминокислот («свидетели»). Расстояние между пробами должно быть не менее 1 см. После нанесения каждой пробы пластинку подсушивают. При использовании в качестве растворителя смеси бутано-ла-1, уксусной кислоты и воды компоненты сначала смешивают в указанном соотношении непосредственно перед употреблением, а после расслаивания применяют верхний слой жидкости. Верхний слой — *n*-бутанол, уксусная кислота, вода (47:13:40) наливают в качестве подвижной фазы в кювету и помещают в камеру для хроматографирования. Пластину с нанесенными на нее пробой и «свидетелями» помещают в кювету таким образом, чтобы пластинка была погружена в растворитель не более чем на 5 мм. Растворитель не должен касаться стартовой линии. Для насыщения камеры парами растворителя на задней стенке камеры прикрепляется смоченный растворителем лист фильтровальной бумаги, доходящий до дна кюветы.

Через 3 ч процесс хроматографирования заканчивают. Хроматограмму высушивают и затем для локализации анализируемых аминокислот проявляют, опрыскивая из пульверизатора, раствором нингидрина в ацетоне. Аминокислоты обнаруживаются в виде синих пятен.

Каждая аминокислота характеризуется относительной скоростью перемещения R_f которая определяется отношением

$$R_f = l_x / l_p \quad (22)$$

где l_x – расстояние от линии старта до центра зоны, см;

l_p – расстояние, пройденное растворителем от линии старта до линии фронта, см.

Для количественного определения содержания аминокислот в анализируемой смеси строится калибровочная кривая зависимости площади пятна (мм^2) от количества аминокислоты (г), используемой в качестве «свидетеля». Между количеством аминокислоты и площадью пятна на пластинке должна существовать зависимость, выражаемая прямой, выходящей из начала координат.

где I_0 – интенсивность исходного светового потока;

I – интенсивность светового потока, прошедшего через суспензию;

c – концентрация суспензии;

l – толщина поглощающего слоя (кюветы);

d – средний диаметр частиц;

λ – длина волны светового потока;

K', α – константы.

Для аналитических целей турбидиметрические измерения проводят при определенных и постоянных значениях K' , α , d и λ . Обозначив их через k , получим

$$\lg \frac{I_0}{I} = klc \text{ или } A = klc.$$

Коэффициент k называют молярным коэффициентом мутности. Он равен оптической плотности 1 М суспензии нерастворимого вещества, измеренной в слое толщиной 1 см. Турбидиметрический анализ менее точен, чем фотокolorиметрический. Это связано с тем, что рассеивание света обусловлено не столько концентрацией рассеивающих частиц в суспензии, сколько формой, размером и характером поверхности частиц твердой фазы. Поэтому турбидиметрический анализ используют только для определения тех ионов, для которых не существует удовлетворительных колориметрических методов. Это относится главным образом к сульфат- и хлорид-ионам. Из уравнения (1) видно, что оптическая плотность раствора пропорциональна среднему диаметру частицы суспензии. На существовании подобного рода зависимости основан широко применяемый в настоящее время метод определения дисперсности частиц в суспензии.

При применении турбидиметрического анализа необходимо учитывать, что на результаты измерения оказывают влияние следующие факторы: концентрация ионов, образующих осадок; порядок смешивания растворов; скорость смешивания растворов; температура растворов; стабильность суспензии.

Поэтому в процессе выполнения работы необходимо строго выполнять все предписания рабочей методики. Для повышения стабильности суспензии необходимо вводить в суспензию защитные коллоиды – стабилизаторы суспензии. В качестве последних обычно используют растворы желатина или крахмала.

Лабораторная работа № 4

Определение концентрации хлорид-ионов турбидиметрическим методом

Цель работы: ознакомление с турбидиметрическим методом анализа суспензий

Сущность работы: турбидиметрическое определение концентрации хлорид-ионов основано на осаждении хлорид-ионов нитратом серебра и образовании малорастворимого соединения AgCl (суспензия хлорида серебра). Для повышения устойчивости суспензии в нее добавляют раствор желатина (природный биологический полимер – белок). Для предотвращения гидролиза хлорида серебра в суспензию вводят азотную кислоту. Определение концентрации хлорид-иона проводят методом градуировочного графика.

Приборы и реактивы: фотоэлектроколориметр «КФК-2» (рис. VI. 11); кюветы; аналитические весы; градуированная пипетка вместимостью 10 мл; мерная колба вместимостью 500 мл; мерные колбы вместимостью 50 мл; мерный цилиндр; 0,5 %-ный раствор желатина, не содержащий Cl⁻; 0,1 М раствор азотной кислоты; 0,005 М раствор нитрата серебра; стандартный раствор хлорида калия; анализируемый раствор хлорида калия.

Приготовление раствора желатина: 0,5 г желатина растворяют при нагревании в 100 мл воды, раствор отфильтровывают и охлаждают до комнатной температуры.

Приготовление раствора нитрата серебра: 0,8495 г AgNO₃ (х. ч.) растворяют в 1 л дистиллированной воды (раствор хранят в темной склянке).

Приготовление стандартного раствора хлорида калия: навеску 0,1 г KCl (х. ч.), взвешенную на аналитических весах, растворяют в мерной колбе вместимостью 500 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой. 1 мл такого раствора соответствует приблизительно 0,1 мг хлора (действительное содержание хлора рассчитывают по массе навески).

ХОД АНАЛИЗА

Готовят стандартный раствор хлорида калия. Рассчитывают действительную концентрацию хлора в растворе, исходя из массы навески. В мерные колбы вместимостью 50 мл пипеткой последовательно помещают 2, 4, 5, 6, 7 мл стандартного раствора KCl, добавляют 10 мл азотной кислоты, 2 мл раствора желатина и 10 мл раствора AgNO₃. Доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Сущность работы: смесь аминокислот можно разделить, используя силикагель (сорбент) и смесь *n*-бутилового и *n*-пропилового спиртов с водой (растворитель). В качестве камеры, в которой проводят разделение, применяют мелкий стеклянный кристаллизатор с притертой крышкой (рис. VI.23). Растворитель наливают непосредственно в камеру или в стеклянную кювету.

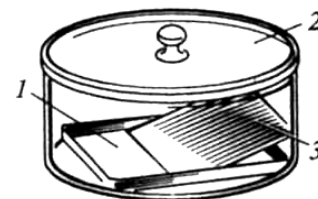


Рис. VI.23. Тонкослойная хроматография: 1 – кювета, 2 – камера, 3 – пластинка с нанесенным сорбентом

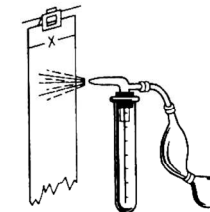
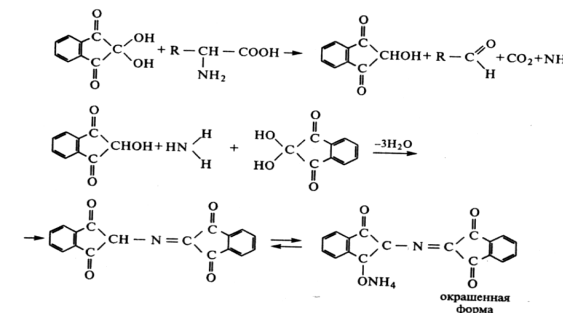


Рис. VI.24. Техника проявления хроматограммы, полученной методом ТСХ

После окончания процесса хроматографирования проявляют хроматограмму с помощью раствора нингидрина (рис. VI.24). Образование окрашенного вещества при взаимодействии α-аминокислот с нингидридом описывается уравнениями:



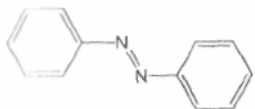
Образовавшееся соединение благодаря наличию сопряженных двойных связей окрашено в интенсивный сине-фиолетовый цвет.

Приборы и реактивы: пластинки с силикагелем (толщина слоя 0,5 мм); камера с шлифованной крышкой; кювета; пипетка; пульверизатор; фильтровальная бумага; растворитель (бутанол-1, уксусная кислота, вода в соотношении 4: 1: 5 по объему или бутанол-1, пропанол-1, вода в соотношении 1 2 : 5 : 3 по объему); 0,2 %-ный раствор нингидрина в ацетоне; растворы

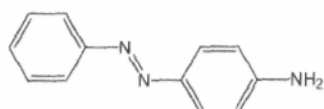
расстояние между ними и от края пластин было не менее 5 мм. После высыхания пластину помещают в камеру для хромато-графирования. *Во время разделения камера должна быть герметично закрыта.*

После подъема фронта растворителя примерно на 2/3 по высоте пластины, ее достают, отмечают карандашом линию фронта, сушат в вытяжном шкафу.

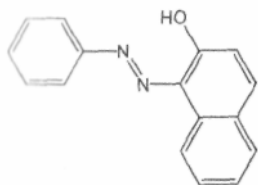
Азобензол



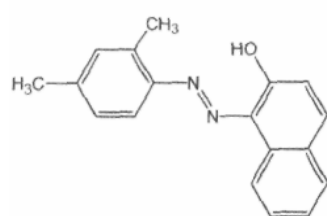
n-Аминоазобензол



Судан желтый (судан I)



Судан оранжевый (судан II)



Для определения значений R_f измеряют расстояния от стартовой линии до центра каждой зоны и фронта растворителя, отношение этих двух величин и есть R_f для данного компонента. По значениям R_f , окраске и форме зон идентифицируют компоненты анализируемой смеси.

Представление результатов

В отчет заносят характеристики хроматографических зон «свидетелей» и компонентов смеси (R_f , окраска, форма) и вывод о качественном составе анализируемой смеси. Хроматограмма прикладывается к отчету. Объясните порядок расположения хроматографических зон азокрасителей на основании их химического строения и свойств сорбента.

Лабораторная работа № 5

Разделение аминокислот методом тонкослойной хроматографии

Цель работы: познакомиться с разделением аминокислот методом тонкослойной хроматографии с последующей идентификацией их с помощью проявителя.

Через 5 мин (время образования суспензии $AgCl$) растворы поочередно переносят в кювету фотоэлектроколориметра и не менее трех раз измеряют оптическую плотность. Находят среднее значение оптической плотности каждой суспензии. По полученным данным строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрацию хлорид-ионов (в мг/мл), а по оси ординат — соответствующее среднее значение оптической плотности суспензии. Аналогично готовят суспензию хлорида серебра из анализируемого раствора KCl . Для этого определенное количество анализируемого раствора KCl (например, 5 мл) помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и выполняют аналогичные операции как для стандартного раствора. Оптическую плотность полученной суспензии измеряют после перемешивания через 5 мин. По градуировочному графику определяют содержание хлорид-иона в исследуемом растворе.

Контрольные вопросы и задачи

1. В чем сущность нефелометрического и турбидиметрического методов анализа? Чем различаются эти методы?
2. Приведите основной закон светорассеяния (уравнение Рэлея). Охарактеризуйте величины, входящие в это уравнение.
3. Что характеризует молярный коэффициент мутности?
4. Какой свет рассеивается в наибольшей степени частицами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии: а) красный; б) желтый; в) зеленый; г) синий?
5. Укажите, какой светофильтр надо использовать для турбидиметрического изучения монодисперсной коллоидной системы с размерами частиц 400 нм, если полоса пропускания светофильтров имеет следующие параметры: фиолетовый 400 – 450; синий 450 – 480; зеленый 500 – 560; желтый 575 – 590; красный 625 – 700 нм?
6. С какой целью при приготовлении суспензии в рабочие растворы вводят стабилизирующие агенты? Какое вещество используют для стабилизации суспензии $AgCl$?
7. Для анализа, каких суспензий используют турбидиметрический и нефелометрический методы анализа?
8. Какие приборы используют для проведения нефелометрического и турбидиметрического анализов? Охарактеризуйте принцип их действия.

3.3. Инфракрасная спектроскопия

Спектрофотометрический анализ в инфракрасной области основан на поглощении излучений в инфракрасной (ИК) области. В практической инфракрасной спектроскопии измерения проводятся в интервале 0,7 - 20 мкм. Спектры поглощения в ИК области связаны с колебательно - вращательными уровнями атомов в молекуле. При поглощении фотона с энергией менее 80 кДж молекула способна лишь на изменение колебаний атомов, но не на электронный переход (не хватает энергии). Молекула переходит из одного колебательного состояния в другое.

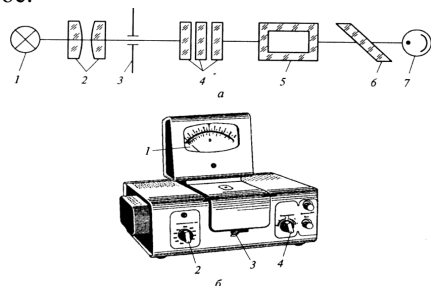


Рис. V.11. Оптическая схема (а) и внешний вид (б) фотоэлектроколориметра «КФК-2»: а – 1 – лампа, 2 – конденсор, 3 – диафрагма, 4 – светофильтры (теплозащитные и цветные), 5 – кювета, 6 – пластина, направляющая световой поток на фотозащитный элемент (область спектра 315 – 540 нм) и фотодиод (область спектра 590 – 980 нм), 7 – фотозащитный элемент. б – 1 – микроамперметр со шкалой коэффициентов пропускания, 2 – ручка введения светофильтра в световой пучок, 3 – ручка переключателя кювет в световом пучке, 4 – ручка включения фотоприемника.

Колебательные переходы обязательно сопровождаются вращательными, поэтому колебательная спектральная линия превращается в полосу, состоящую из множества линий. ИК спектр представляет собой набор полос поглощения. В спектре можно выделить полосы, характерные для определенных групп атомов, например металлической группы (CH_3), гидроксильной (ОН) и т. д.

Такие полосы называются характеристическими и наблюдаются в спектрах всех молекул, содержащих эти группы. Для изображения ИК спектров используют частоту (в см^{-1}), реже длину волны (в мкм). Интенсивность поглощения ИК излучения, как правило, выражают величиной пропускания T (в процентах). Каждое вещество имеет свой характерный ИК спектр – важнейшую характеристику вещества (рис. V. 12). Идентичность инфракрасных спектров двух веществ

вещества окрашены) или в ультрафиолетовом свете (если вещества бесцветны). Если качество хроматограмм хорошее (отсутствие "хвостов" разделяемых веществ, хорошее разделение зон, их правильная форма), то определяют значения R_f пятен. Величины R_f в сочетании с окраской и формой пятен используются для идентификации компонентов.

Необходимо помнить, что значения R_f являются качественной характеристикой компонентов для строго определенных условий хроматографирования. Поэтому при проведении исследований веществ с предполагаемым составом применяют метод хроматографирования *со свидетелем* - известным веществом.

Для определения местоположения компонентов и идентификации конкретных соединений в ТСХ используется также проявление хроматограмм (обработка серной кислотой, парами иода и т. п.). Достоинство ТСХ состоит в том, что после хроматографирования каждое разделенное вещество можно в дальнейшем исследовать другими методами. Для этого необходимо снять соответствующий компоненту слой сорбента, элюировать из него вещество и исследовать его с помощью ИК- и УФ-спектроскопии, ЯМР и т. д.

Лабораторная работа № 4 Разделение и идентификация азокрасителей методом ТСХ

Разделение азокрасителей и их идентификацию проводят на пластинах «*Sorbfil*» (сорбент – силикагель с зернением 5-17 мкм, толщина слоя 100 мкм, связующее – силиказоль, подложка – алюминиевая фольга) с толуолом в качестве подвижной фазы.

Методика анализа

В чистые сухие маленькие стаканчики отбирают из капельниц по 3 капли растворов азобензола (2%), *n*-аминоазобензола (1%), судана желтого (0,5%) и судана оранжевого (0,5%) в хлороформе. В такой же стаканчик получают анализируемую смесь.

Пластины «*Sorbfil*» размером 10x10 см аккуратно расчерчивают карандашом пополам (по вертикали, параллельно нанесенному сорбенту) и разрезают ножницами. На пластине простым карандашом слегка намечают стартовую линию на расстоянии 1-2 см от нижнего края. На стартовую линию осторожным прикосновением стеклянных капилляров (1-2 раза) наносят азобензол, *n*-аминоазобензол, анализируемую смесь, судан желтый и судан оранжевый. Важно, чтобы нанесенные пятна компонентов имели одинаковый размер (1-2 мм), а

При правильно подобранной концентрации форма пятен разделенных компонентов такая же, как и форма пятна, нанесенного на линию старта. Если пятна разделенных компонентов имеют размеры гораздо большие, чем пятно на старте, то нанесенное количество вещества слишком велико. Появление "хвостов", неправильная форма разделенных пятен говорит о чрезмерном количестве нанесенного на пластину вещества, но может быть и следствием неудачного выбора подвижной фазы. Подбором количества нанесенного вещества системы растворителей можно добиться полного разделения на одной пластинке до десяти компонентов.

Анализируемые вещества с помощью капилляров наносят на «линию старта», которая располагается на расстоянии 1-2 см от нижнего края пластины. Это связано с тем, чтобы при опускании пластины в систему не происходило растворение в ней образцов, а все нанесенное вещество подверглось хроматографированию. Размер наносимого пятна не должен превышать 1-2 мм, расстояние между наносимыми пятнами должно быть 0,5 – 1 см. Нанесение на пластины исследуемых веществ не должно сопровождаться разрушением сорбента (что довольно сильно влияет на качество разделения), поэтому *капля должна наноситься касанием, а не надавливанием капилляра о слой сорбента.*

Следует отметить, что на размер образующегося пятна влияет не только количество нанесенного раствора, но и полярность растворителя и его температура кипения.

После нанесения исследуемых веществ на пластинку, необходимо добиться полного удаления растворителя, так как даже его не большое содержание в исследуемом веществе может повлиять на разделение. Удаление растворителей обычно проводят естественной сушкой пластин в течение 5-10 мин.

После разделения исследуемых веществ пластины сушат. Если подвижная фаза имеет в своем составе только низкокипящие компоненты, то достаточно естественной сушки пластины в течение 3-5 мин. Если же в состав системы входят высококипящие жидкости (спирты, вода, органические кислоты и т. п.), то пластины следует сушить на воздухе не менее 10 мин или помещать в сушильный шкаф. Высушенная пластина является первичной хроматограммой исследуемых веществ.

Идентификация разделенных веществ

Для идентификации разделенных веществ в ТСХ используются следующие методы: пластинку рассматривают в видимом (если

свидетельствует об идентичности этих веществ. При идентификации снимают спектр исследуемого вещества, выписывают частоты поглощения, оценивают их интенсивность. Полученные данные сравнивают с табличными, пользуясь атласами спектров и учитывая возможные сдвиги полос.

Поглощение света в ИК области спектра подчиняется тем же законам, что и поглощение в видимой части спектра. Для количественного определения веществ обычно используют метод градуировочного графика. Значение ИК-спектроскопии в количественном анализе ограничено, так как определяемые концентрации веществ довольно большие, а точность результатов невысока.

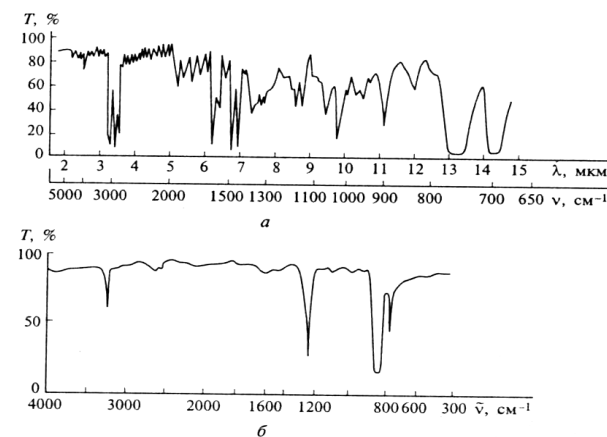


Рис. V.12. ИК спектры органических веществ: 1 – полистирол, 2 – фхлороформ (CHCl_3)

Для работы в инфракрасной области используют ИК спектрофотометры (рис. V. 13). В качестве источников инфракрасного излучения чаще всего используют *штифтовую лампу Нернста* и *глобар*. Штифтовая лампа представляет собой стержень, изготовленный из смеси оксидов редкоземельных элементов. Для получения ИК излучения стержень нагревают до 1500 °С.

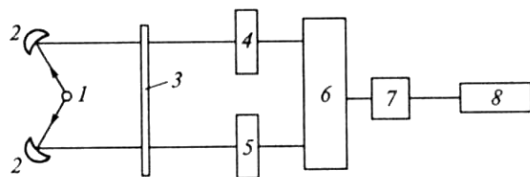


Рис. V.13. Схема инфракрасного спектрофотометра: 1 – источник ИК излучения, 2 – зеркала, 3 – модулятор, 4 – кювета для анализируемого вещества, 5 – кювета для вещества сравнения, 6 – монохроматор,

7 – детектор, 8 – индикатор

Глобар изготовляют из карбида кремния. Рабочая температура стержня 1000 - 1200 °С. Для монохроматизации светового потока используются *призмы*, изготовленные из материалов, прозрачных в ИК области спектра, и *дифракционные решетки*. Стекло не может служить материалом призмы, так как оно не обладает прозрачностью для инфракрасного излучения. Для изготовления призм используют кристаллы LiF, NaCl, KBr, CsI. Эти вещества растворимы в воде, поэтому их надо хранить в специальных эксикаторах. Для работы с жидкими органическими веществами в качестве кюветы используют две пластинки, закрепленные в металлическом кожухе (рис. V. 14). Пробу вводят в пространство между пластинками.

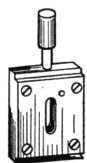


Рис. V.14. Кювета для инфракрасного спектрофотометра

Твердые пробы, для которых трудно подобрать растворитель, суспендируют в вазелиновом масле или смешивают с порошком KBr и прессуют в виде прозрачной таблетки диаметром около 13 мм и толщиной 1 мм.

В качестве детекторов применяют термопары и болометры. Детектирование сигнала в ИК области основано на выделении теплоты при возвращении молекул из возбужденного колебательного состояния

3. Подвижная фаза не должна вызывать химические изменения разделяемых компонентов.

4. В выбранной подвижной фазе анализируемые вещества должны иметь различные значения R_f и распределяться по всей длине хроматограммы. Значение R_f должно быть в пределах 0,05-0,85.

5. При выборе подвижной фазы необходимо учитывать природу разделяемых веществ. Так, при хроматографировании веществ, имеющих основные свойства, подвижная фаза не должна обладать кислотными свойствами, и наоборот.

По направлению движения растворителя различают *восходящую, нисходящую, двумерную и радиальную* ТСХ.

Метод восходящей тонкослойной хроматографии наиболее распространен и основан на том, что фронт растворителя поднимается по пластине под действием капиллярных сил. Для этого метода используется наиболее простое оборудование, так как в качестве хроматографической камеры можно использовать любую емкость с плоским дном и плотно закрывающейся крышкой, в которую свободно помещается хроматографическая пластинка. Метод восходящей ТСХ имеет ряд своих недостатков. Так, поднятие фронта растворителя по пластинке происходит неравномерно: в нижней части скорость движения растворителя самая высокая, а по мере поднятия фронта уменьшается. Связано это с тем, что в верхней части камеры насыщенность парами растворителя меньше, поэтому растворитель с хроматографической пластинки испаряется интенсивнее, следовательно, уменьшается его концентрация, и скорость движения замедляется. Для устранения этого недостатка по стенкам хроматографической камеры прикрепляют полоски фильтровальной бумаги, по которым поднимающаяся подвижная фаза насыщает парами камеру по всему объему.

Техника нанесения исследуемых растворов

Нанесение исследуемого вещества - простая операция, но вместе с тем, она сильно влияет на результаты хроматографирования. В ТСХ принято использовать концентрации растворов ~ 1%, хотя чувствительность метода позволяет определять вещества с гораздо меньшими концентрациями. Если в исследуемой смеси неизвестна общая концентрация компонентов, то сначала необходимо определить какое количество исследуемого раствора достаточно для получения качественных хроматограмм. Для этого на пластину наносят несколько пятен анализируемой смеси, равные по размеру, но различающиеся по количеству вещества (например, 1, 2, 5 мкл). После хроматографирования изучают форму и размеры разделенных пятен.

ОН-группы. Он легко сорбирует на поверхности воду и образует водородные связи.

Оксид алюминия является слабоосновным сорбентом и используется в основном для разделения соединений слабоосновного и нейтрального характера. Недостатком пластин на основе оксида алюминия является обязательная активация поверхности перед использованием в сушильном шкафу при температуре 100 – 150°C и низкая по сравнению с силикагелем, адсорбционная емкость слоя.

Кизельгур – сорбент, полученный из природных минералов: диатомовых земель. Сорбент обладает гидрофильными свойствами, но более низкой адсорбционной емкостью слоя по сравнению с силикагелем.

Целлюлоза – тонкослойные пластины с нанесенной целлюлозой очень эффективны для разделения сложных органических молекул. Адсорбент представляет собой в основном шарики целлюлозы диаметром 50 мкм, закрепленные на носителе крахмалом.

В *ионообменных* хроматографических пластинках в качестве адсорбента используют ионообменные смолы, содержащие четвертичный аммоний или активные сульфогруппы, участвующие в ионном обмене. Тонкослойная хроматография на такого типа пластинках проводится с подвижными фазами, содержащими сильные кислоты или щелочи. Данные пластинки эффективны для разделения высокомолекулярных и амфотерных соединений.

Вышеперечисленные сорбенты являются наиболее распространенными, но помимо них существует множество веществ, используемых как сорбенты. К ним относятся тальк, сульфат кальция, крахмал и ид. В то же время даже указанные сорбенты могут быть модифицированы для придания им новых сорбционных свойств (пропитка сорбентов реактивами, например нитратом серебра). Именно такое разнообразие возможных фаз при минимальных затратах позволяет использовать ТСХ для огромного числа веществ.

В качестве *подвижной фазы* используют либо чистые растворители (этилацетат, бензол и т. п.), либо их смеси. Подбор подвижной фазы проводится последующим правилам.

1. Разделяемые компоненты должны иметь сравнительно небольшую растворимость в подвижной фазе (если растворимость вещества высокая, то они будут перемещаться с фронтом, при низкой растворимости – оставаться на старте). В распределительной хроматографии растворимость веществ должна быть выше в подвижной фазе, чем в неподвижной.

2. Состав подвижной фазы должен быть постоянным и легко воспроизводимым.

в основное. Болومتر преобразует тепловую энергию в электрический сигнал. В ИК спектрофотометрах, работающих по двухлучевому принципу (например, в UR-20), свет от источника излучения (глобара) проходит через кювету сравнения и исследуемого вещества. Вращение зеркала обеспечивает переменное поступление светового потока из кюветы сравнения и исследуемого вещества на монохроматизатор. Световой поток монохроматизируется и передается на высокочувствительный термоэлемент.

Разность интенсивностей световых потоков, проходящих через кювету сравнения и кювету с анализируемым веществом, преобразуется термоэлементом в переменное напряжение. Приходит в движение мотор, вводящий фотометрический клин в световой поток, проходящий через кювету сравнения.

В любом спектрофотометре, работающем по двухлучевому принципу, свет от источника излучения делится на два световых потока: один световой поток проходит через исследуемое вещество, а другой — через раствор сравнения (например, растворитель). Если интенсивность обоих световых потоков одинакова, то сигнал детектора равен нулю. При поглощении света анализируемым веществом равенство световых потоков нарушается и в сигнале детектора возникает переменная составляющая, которая влияет на кинематическую схему прибора. Спектр пропускания регистрируется в виде непрерывной кривой.

Лабораторная работа № 5

Определение строения неизвестного органического вещества методом ИК спектроскопии

Цель работы: ознакомление с методом инфракрасной спектроскопии на примере качественного анализа органического соединения.

Сущность работы: в инфракрасной области спектра наблюдаются сигналы, соответствующие отдельным функциональным группам. Обнаружение отдельных функциональных групп проводят по их характеристическим частотам. Для структурного анализа используется следующая схема:

- 1) определяется класс органического соединения;
- 2) обнаруживаются функциональные группы (-ОН, - NH₂, -CN, -NO₂ и др.);
- 3) устанавливаются типы заместителей в ароматических соединениях; характер двойных связей.

4.2.2. Тонкослойная хроматография

Нормальные колебания органических молекул классифицируются по двум главным типам колебаний: скелетные колебания и колебания групп. Колебания групп обуславливают появление полос поглощения выше 1500 см^{-1} и могут быть с достаточной степенью достоверности отнесены к определенным функциональным группам. Скелетные колебания находятся в области $800 - 1500\text{ см}^{-1}$. Они возникают в результате колебаний скелета или частей молекулы. Полосы поглощения в этой области часто бывает трудно отнести к тому или иному определенному колебанию молекулы.

Важными характеристиками являются интенсивности полос поглощения. Большинство полос обладает высокой интенсивностью, поэтому в спектре наблюдаются очень сильные полосы. Наиболее полярные связи обладают более интенсивным поглощением, например связи $C = O$, $C = N$ характеризуются более интенсивным поглощением, чем связь $C - C$.

Приборы и реактивы: ИК спектрофотометр; кюветы; шприц; раствор анализируемого вещества и растворитель (по указанию преподавателя).

ХОД АНАЛИЗА

ИК спектрофотометр готовят к работе в соответствии с инструкцией. Затем снимаются спектры раствора анализируемого вещества и растворителя. С помощью таблиц характеристических частот наблюдаемые в спектре частоты относят к той или иной химической связи (и соответственно группе) в молекуле. На основании полученных данных делается предположение о строении анализируемого вещества.

Объясните, можно ли на основании расшифровки полученного ИК спектра сделать окончательный вывод о строении анализируемого вещества. Какие дополнительные исследования надо провести, чтобы подтвердить сделанное заключение?

Сравните ИК спектры раствора анализируемого вещества и растворителя. Почему в качестве растворителя рекомендовано данное вещество? Какие еще растворители можно использовать для инфракрасной спектроскопии органического вещества, который был выдан преподавателем для анализа?

Контрольные вопросы и задачи

Тонкослойная хроматография (ТСХ) – распространенный метод хроматографического анализа небольших количеств веществ самой разнообразной природы. К достоинствам метода следует отнести простоту, наглядность и быстроту.

В ТСХ разделение компонентов осуществляется в тонком слое сорбента, нанесенного на твердую плоскую подложку. Пластины для ТСХ можно изготавливать самостоятельно, либо использовать пластины заводского изготовления, имеющие достаточно широкий ассортимент как по типу сорбента и размерам его зерен, так и по материалу подложки (стекло, алюминиевая фольга или полимерная пленка). Для закрепления сорбента применяют гипс, крахмал, силиказоль и др. вещества, которые способны удерживать зерна сорбента на подложке. Слой сорбента должен быть равномерным по толщине в любом месте хроматографической пластинки.

В основе разделения веществ методом ТСХ лежит различие в степени сорбции-десорбции разделяемых компонентов на неподвижной фазе (сорбенте). Адсорбция компонентов осуществляется за счет ван-дер-ваальсовых сил (физическая сорбция) или химического взаимодействия адсорбента и адсорбата (хемосорбция, ионный обмен). Разделение веществ в ТСХ может осуществляться и по распределительному механизму, когда подвижная и неподвижная фазы - несмешивающиеся друг с другом жидкости. Различие в коэффициентах распределения компонентов между фазами приводит к разделению веществ.

Одним из основных показателей в ТСХ является величина R_f . Этот параметр связан с временем удерживания и зависит как от свойств разделяемых веществ, состава подвижной фазы и сорбента, так и от условий хроматографирования. *Значения R_f определяют как отношение расстояния, пройденного центром зоны вещества, к расстоянию от линии старта до фронта растворителя.* Если пятно имеет круглую форму и небольшой размер, то величина R_f - рассчитывается до второго знака после запятой. Если же полученное пятно размыто и имеет неправильную форму, то R_f такого пятна вычисляют с точностью до первого знака после запятой.

Наиболее распространенным сорбентом является *силикагель* - гидратированная кремневая кислота, образующаяся при действии минеральных кислот на силикат натрия с последующей сушкой полученного золя. После размалывания золя используют фракцию определенной зернистости (обычно 5-20 мкм). Силикагель является полярным сорбентом, у которого в качестве активных центров выступают

вынимают, отмечают карандашом фронт растворителя и высушивают над горячей песчаной баней. После этого полоску опрыскивают раствором проявителя и снова высушивают. Окрашенные зоны указывают на присутствие того или иного катиона. Рассчитывают R_f

Обнаружить катионы можно и иным путем. После проведения хроматографирования и сушки полоски бумаги по известному значению Σ вычисляют высоту подъема x зоны каждого катиона:

Катион.....	Co (II)	Si (II)	Cd (II)	Bi (III)	Fe (III)
R_f	0,54	0,77	0,1	0,1	0,1

Для обнаружения катиона капилляром с соответствующим проявителем прикасаются к участку хроматограммы на высоте x размещения зоны данного катиона. Появление характерной окраски подтверждает присутствие катиона в анализируемом растворе.

Контрольные вопросы и задачи

1. В чем сущность распределительной хроматографии? Охарактеризуйте бумажную хроматографию как разновидность распределительной хроматографии.
2. Какие требования предъявляются к бумаге, используемой в бумажной хроматографии?
3. Как «проявляют» хроматограмму, полученную при хроматографировании смесей неокрашенных веществ?
4. Как количественно оценивают способность различных веществ к разделению на бумаге?
5. Какое свойство разделяемых веществ характеризуется показателем R_f ? В чем его физический смысл? Какие факторы влияют на величину R_f ?
6. Как проводится хроматография на бумаге и какой простейший прибор можно для этого использовать?
7. Охарактеризуйте восходящие, нисходящие и круговые хроматограммы, полученные при хроматографировании веществ на бумаге.
8. Каковы достоинства и недостатки бумажной хроматографии?
9. Значения R_f при хроматографическом разделении ионов на бумаге в среде бутанола, насыщенного 2 М раствором HCl составляют: Cd – 0,6; Zn – 0,6; Bi – 0,5; Al – 0,1; Ca – 0,0. Какие из ионов не могут быть четко идентифицированы из смеси: а) Zn, Al, Co; б) Cd, Zn, Co; в) Bi, Al, Co?

1. В чем сущность инфракрасной спектроскопии? Почему полосы поглощения в ИК области более узкие, чем в видимой и ультрафиолетовой?

2. Какие колебания атомов могут происходить в молекуле SO_2 при поглощении фотона с энергией менее 80 кДж/моль?

3. Каков принцип работы двухлучевого спектрофотометра? Почему двухлучевые спектрофотометры более предпочтительны, чем однолучевые?

4. Какие кюветы используют для работы в ИК области? Какие материалы пригодны для изготовления кювет и призм, работающих в ИК области?

5. Какие требования предъявляются к растворителям? Какие растворители наиболее часто используются в инфракрасной спектроскопии? Каким образом можно подготовить образец для снятия инфракрасного спектра, если для него трудно подобрать растворитель?

6. Почему для получения ИК спектров предпочтительно использовать разбавленные растворы?

7. Сделайте вывод о возможном строении органического соединения, если в ИК спектре нашли полосы при следующих частотах поглощения (cm^{-1})- 3040-2960; 2874; 1613; 1595; 1488; 1450; 1395; 1215; 1110; 1072; 1013; 801 (рис. VI. 15).

8. Почему ИК спектроскопию ограничено используют для количественного определения веществ?

IV. Хроматографические методы анализа

Общая характеристика

Хроматографический метод анализа основан на хроматографическом разделении сложных смесей на отдельные компоненты с последующим определением компонентов химическими или инструментальными методами.

Анализируемые компоненты распределяются между подвижной и неподвижной фазами, т.е. в любом из вариантов хроматографического метода обязательно наличие двухфазной системы. Подвижной фазой может быть жидкость (раствор анализируемой смеси компонентов) или газ (смесь газов или паров веществ). Неподвижной фазой служит твердое вещество или жидкость, адсорбированная на твердом веществе – носителе. Неподвижную фазу называют сорбентом. Сорбция, происходящая на поверхности сорбента, называется *адсорбцией*. Вещества могут сорбироваться в

виде ионов, молекул и образовывать с сорбентом соединения различной прочности.

Своеобразие хроматографического метода разделения веществ, как динамического метода, состоит именно в том, что процесс разделения веществ происходит в условиях их движения в сорбционном поле, и это движение веществ осуществляется, как правило, через относительное движение соприкасающихся фаз. Исходя из этого, можно сформулировать основной закон хроматографии в полном соответствии с идеей М.С. Цвета (автор хроматографического метода анализа) в следующем виде: любая жидкая или газообразная смесь веществ разделяется в процессе движения ее через слой сорбента, если существуют различия в сорбционном взаимодействии между компонентами смеси и сорбентом. Чем сильнее сродство компонента к неподвижной фазе, тем сильнее он сорбируется и дольше удерживается сорбентом, а, следовательно, его продвижение в подвижной фазе происходит медленнее, чем в случае слабоадсорбирующегося вещества.

Хроматографические методы анализа можно классифицировать различными способами: в зависимости от природы сорбционного процесса, по агрегатному состоянию фаз, способу их относительного перемещения, аппаратурному оформлению процесса и т. д. На рис. V. 16 приведена классификация различных видов хроматографии в зависимости от природы сорбционного процесса.

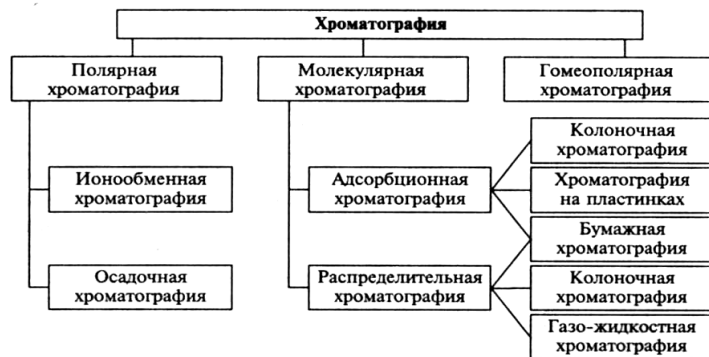


Рис. V. 16. Классификация различных видов хроматографии в зависимости от сорбционного процесса

По способу относительного перемещения фаз различают фронтальную, проявительную (элюэнтную) и вытеснительную хроматографию.

пятна не превышал трех миллиметров. Пятно обводят простым карандашом и высушивают.

Разделяемые пары катионы	Проявитель	Цвет зоны
Растворитель а		
Fe (III)	$K_4[Fe(CN)_6]$	Синий
Cu (II)	$K_4[Fe(CN)_6]$	Буро-красный
Fe (III)	NH_4CNS	Красный
Co (II)	NH_4CNS	Голубой
Растворитель б		
Cd (II)	Na_2S	Желтый
Bi (III)	Na_2S	Черный
Fe (III)	NH_4CNS	Красный
Bi (III)	Na_2S	Черный
Cd (II)	Na_2S	Желтый
Cu (II)	$K_4[Fe(CN)_6]$	Буро-красный

В разделительную камеру (стеклянный цилиндр) помещают 10 – 15 мл растворителя. Полоску бумаги с нанесенной на нее каплей анализируемого раствора опускают в цилиндр так, чтобы ее конец был погружен в растворитель не более чем на 0,5 см. Пятно не должно касаться растворителя, а полоска бумаги – стенок цилиндра. Цилиндр закрывают крышкой.

Дают подняться растворителю на 10 – 15 см. При комнатной температуре это обычно происходит в течение 1,5 – 2 ч. Затем полоску

1) приготовление искусственной смеси из предполагаемых анионов и ее испытание на всех видах бумаги;

2) проведение «холостого» опыта, т.е. испытание раствора, содержащего все идентифицированные анионы за исключением сомнительного, на соответствующей этому аниону бумаге.

Представление результатов

В отчет заносятся уравнения химических реакций, характеристики хроматографических зон и вывод о качественном составе анализируемой смеси. Хроматограммы прикладываются к отчету.

Лабораторная работа № 3

Разделение катионов и определение R_f методом бумажной хроматографии

Цель работы: познакомиться с разделением катионов методом бумажной хроматографии с последующей идентификацией их с помощью проявителя.

Сущность работы: анализируемая смесь содержит ионы металлов. С помощью специально подобранных растворителей разделяют катионы. Затем проводят идентификацию катионов, используя проявители — вещества, реагирующие с данным катионом с образованием окрашенных соединений.

Приборы и реактивы: разделительная камера (стеклянный цилиндр с крышкой); хроматографическая бумага; песчаная баня; смесь растворителей; проявители; растворы, содержащие ионы железа (III), кобальта (II), меди (II), кадмия (II), висмута (по 2 мг соответствующего металла в 1 мл раствора или их комбинации).

Растворители: а) смесь, содержащая 87 % ацетона, 5 % воды и % концентрированной соляной кислоты; б) смесь, содержащая мл этанола, 90 мл пропанола-2, 20 мл 20 %-ной соляной кислоты.

Проявители: 25 %-ный раствор аммиака; гексацианоферрат (II) калия, 10 %-ный раствор роданида аммония; 10 %-ный раствор сульфида натрия. Примеры разделения смесей, состоящих из двух катионов:

Вырезают полоску хроматографической бумаги шириной 1,5 см длиной 20 см. На полоске бумаги проводят стартовую линию на расстоянии приблизительно 2 см от края, на которую в центре капилляром наносят каплю исследуемого раствора так, чтобы диаметр

По агрегатному состоянию анализируемой смеси (подвижной фазы) различают газо-адсорбционную хроматографию, распределительную газо-жидкостную хроматографию (подвижная фаза — газообразная); жидкостно-адсорбционную колоночную, тонкослойную, ионообменную, осадочную, распределительную жидкостно-жидкостную (подвижная фаза — жидкая).

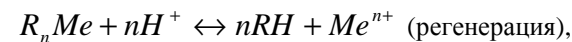
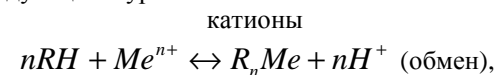
4.1. Ионообменная хроматография

В основе ионообменной хроматографии лежит обратимый стехиометрический обмен ионов, содержащихся в хроматографируемом растворе, на подвижные ионы веществ, называемых ионитами, или ионообменниками. Разделение смеси содержащихся в растворе ионов основано на различной способности их к обмену с ионами ионита.

Синтетические органические ионообменники по знаку заряда обмениваемых ионов делятся на две группы: на *катиониты* и *аниониты* (существуют также амфотерные иониты — *амфолиты*, способные осуществлять одновременный обмен катионов и анионов).

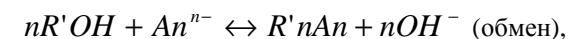
К первой группе относятся вещества, обладающие свойствами кислот; они представляют собой продукты полимеризации стирола или конденсации фенола и его производных с формальдегидом. В результате специальной обработки в их состав вводятся активные кислотные группы: $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{COOH}$; $-\text{OH}$ и др. Вследствие того, что активные группы структурно связаны с органическим скелетом, они не могут переходить в раствор. Подвижными являются только водородные ионы этих групп или заменяющие их катионы. Вторую группу образуют вещества, обладающие свойствами оснований, способные к обмену анионов; это свойство определяется присутствием в них аминных или иминных групп.

Процессы обмена и регенерации ионообменников могут быть выражены следующими уравнениями:



где RH — катионит в водородной форме;

Me — катионы; анионы





где R'OH – анионит в гидроксильной форме; An – анионы. Ионообменный процесс можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию между активными группами ионообменника и ионами раствора, протекающую в соответствии с законом действия масс. Ионообменивающие вещества, применяемые в химическом анализе, должны удовлетворять ряду требований: быть химически устойчивыми в различных средах, механически прочными в сухом и особенно в набухшем состоянии, обладать большой поглотительной способностью, обладать полной обратимостью процессов обмена.

Ионообменная способность зависит от pH среды, концентрации хроматографируемого раствора, природы поглощаемых ионов и других факторов. Ионообменный хроматографический анализ не требует сложной аппаратуры и позволяет разделять и анализировать смеси ионов с близкими свойствами.

Лабораторная работа № 1

Определение ионов методом ионообменной хроматографии

а) Определение сульфатов в цементе.

Цель работы: ознакомление со стандартным методом определения сульфатов в цементе с помощью ионообменной хроматографии.

Сущность работы: в цементе сульфаты содержатся в виде солей. При пропускании водной вытяжки цемента через ионообменную колонку катион кальция обменивается на H-ионы катеонита и выделяющаяся в результате ионного обмена серная кислота оттитровывается щелочью. Находящиеся в водной вытяжке кремниевая и борная кислоты не мешают определению сульфатов.

Приборы и реактивы, ионообменная колонка (можно использовать бюретку для титрования); аналитические весы; воронка; стаканы (K=250 мл); бюретка вместимостью 25 мл; коническая колба вместимостью 250 мл; стеклянная вата; стеклянная палочка; катионит КУ-2; беззольный фильтр «белая лента»; соляная кислота, разбавленная в соотношении 1:3; 5 %-ная борная кислота; 0,1 н. раствор NaOH; метиловый оранжевый; образец цемента.

Подготовка хроматографической колонки к работе. На дно ионообменной колонки помещают кусочек стеклянной ваты и через воронку вносят катионит КУ-2 вместе с водой таким образом, чтобы частицы катеонита плотно прилегали друг к другу. Контакт катеонита с воздухом недопустим. Колонку заполняют катионитом на 2/3 объема

4. Идентификация бромид-ионов

Получение хроматограммы. На бумагу, пропитанную 4 %-ным раствором хлорамина Т, наносят 1 каплю раствора бромида калия (натрия). Первичную хроматограмму промывают 5 каплями 1,0 М раствора азотной кислоты и проявляют фуксинсернистой кислотой.

Характеристика хроматографической зоны бромид-ионов приведена в табл. 10 (ПО = $6,0 \cdot 10^{-2}$ г/мл). Для того чтобы четко связать изменения на хроматограмме при проявлении с аналитическим сигналом бромид-ионов, обязательно выполняют «холостой» опыт.

Таблица 10

Идентификация Br на бумаге, модифицированной хлорамином Т (RNCINa, где R = H₃CC₆H₄SO₂)

Характеристика зоны	Уравнение реакции
Фиолетовое кольцо на периферии, появляющееся после проявления фуксинсернистой кислотой	$RNCINa + H_2O \leftrightarrow RNH_2 + NaClO$ $NaClO + H^+ \leftrightarrow HClO + Na^+$ $2HClO + 2H^+ + 2Br^- \leftrightarrow Br_2 + Cl_2 + 2H_2O$ Фуксинсернистая кислота взаимодействует с бромом с образованием бромзамещенного красителя фиолетового цвета

5. Контрольная задача

Для выполнения контрольной задачи получают у преподавателя в химически чистую маленькую пробирку без шлифа анализируемый раствор. Проводят его хроматографирование на всех видах бумаги (см. пп.1-4 данной методики).

Для идентификации компонентов сопоставляют хроматограммы анализируемой смеси с хроматограммами, полученными ранее. Следует иметь в виду, что в результате взаимного разбавления ионов для приготовления анализируемой смеси, интенсивность получаемых аналитических сигналов, как правило, несколько ниже. Кроме того, могут появиться *посторонние аналитические сигналы*, которых раньше не было, так как хроматографирование определенных анионов проводилось лишь на соответствующих им бумагах. На эти аналитические сигналы не нужно обращать внимания, даже если они похожи на необходимые. Помните, что Вас интересуют аналитические сигналы, расположенные в определенном месте хроматограммы имеющие известную окраску и появляющиеся в строго определенный момент (сразу после получения хроматограммы или только после ее проявления).

В случае затруднений при идентификации анионов рекомендуются следующие приемы:

2. Разделение и идентификация сульфид-, иодид- и бромид-ионов

Получение хроматограммы. Готовят в маленькой пробирке смесь анионов S^{2-} , I^- , Br^- , смешивая по 1 капле соответствующих солей. На бумагу, модифицированную 1 %-ным раствором нитрата серебра и 1 % ным раствором хромата калия, наносят 1 каплю смеси, первичную хроматограмму промывают 5-6 каплями воды.

Идентификацию разделяемых ионов проводят на основании данных, приведенных в табл. 8.

Таблица 8

Разделение анионов S^{2-} , I^- , Br^- на бумаге, модифицированной Ag_2CrO_4

Анион, (г/мл)	Характеристика зоны	Уравнения реакций
S^{2-} , $1 \cdot 10^{-4}$	Черное пятно в центре	$2Ag^+ + S^{2-} \leftrightarrow 2Ag_2S$
I^- , $1,0 \cdot 10^{-3}$	Желтое кольцо	$Ag^+ + I^- \leftrightarrow AgI$
Br^- $5,0 \cdot 10^{-3}$	Бледно-сиреневое кольцо на периферии после высыхания	$Ag^+ + Br^- \leftrightarrow AgBr$

3. Идентификация фосфат-ионов

Получение хроматограммы. На бумагу, модифицированную 4 %-ным раствором хлорида магния, наносят 1 каплю раствора фосфата калия (натрия), 2 капли молибдата аммония и 2 капли 1,0 М раствора потной кислоты. Промывают первичную хроматограмму 3 каплями воды, высушивают ее над электрической плиткой.

Проявляют программу уксуснокислым раствором бензидина, после чего промывают парами аммиака. Характеристика хроматографической зоны фосфат-ионов приведены в табл. 9 (ПО = $3,0 \cdot 10^{-5}$ г/мл).

Таблица 9

Идентификация PO_4^{3-} на бумаге, модифицированной $MgCl_2$

Характеристика зоны	Уравнения реакций
Желтое пятно после высушивания	Осаждение 12-молибдофосфата аммония $PO_4^{3-} + 12MoO_4^{2-} + 3NH_4^+ + 24H^+ \leftrightarrow (NH_4)_3[P(Mo_{12}O_{40})] + 12H_2O$
Синее пятно после проявления бензидином и выдерживания в парах аммиака	Бензидин восстанавливает часть $Mo(VI)$ в 12-молибдофосфате до $Mo(V)$, образуется молибденовая синь, бензидин при этом окисляется до бензидиновой сини

и промывают 3 – 4 раза соляной кислотой. Скорость пропускания кислоты через колонку 1 капля в секунду. Затем колонка промывается водой до нейтральной реакции промывных вод по метиловому оранжевому (рис. VI. 17).

Прошедший через колонку раствор собирают в коническую колбу. По окончании фильтрации колонку промывают три раза дистиллированной водой, собирая фильтрат в ту же коническую колбу. Содержимое колбы перемешивают, добавляют метиловый оранжевый и титруют 0,1 н. раствором едкого натра до изменения окраски раствора из красного в оранжевый.

Массовую долю сульфатов (в пересчете на SO_3 , в процентах) вычисляют по формуле

$$\omega_{(SO_3)\%} = \frac{VK \cdot 0,004 \cdot 100}{g},$$

где V – объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованный на титрование, мл;

K – поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору щелочи;

g – навеска цемента, г; 0,004 – титр 0,1 н. раствора NaOH по SO_3 , г/мл.

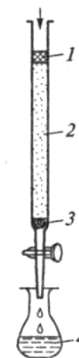


Рис. VI.17:

Хроматографическая колонка с катионом КУ-2: 1 – проба (элюент), 2 – катионит, 3 – стеклянная вата, 4 – элюат

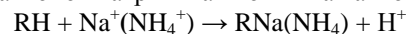
ХОД АНАЛИЗА

Навеску цемента массой 0,5 г взвешивают с точностью до 0,0001 г и помещают в стакан. Туда же прибавляют 25 мл дистиллированной воды и 1 мл 5 %-ного раствора борной кислоты. Содержимое стакана непрерывно перемешивают палочкой в течение 10 мин. Осадку дают отстояться и фильтруют прозрачный раствор через беззольный фильтр «белая лента» в стакан. Осадок в первом стакане промывают декантацией четыре раза борной кислотой и выбрасывают. Фильтрат и промывные воды перемешивают и пропускают через хроматографическую колонку со скоростью не более 2 - 3 мл/мин.

б) Определение натрия и аммония при их совместном присутствии.

Цель работы: разделение и определение ионов при совместном присутствии.

Сущность работы: при пропускании раствора, содержащего ионы натрия и аммония, через катионит КУ-2 в H^+ -форме происходит реакция обмена катионов натрия и аммония на катион водорода



Из хроматографической колонки будет выходить раствор, содержащий вместо ионов натрия и аммония эквивалентное количество ионов водорода. При титровании раствора щелочью находят суммарное количество катионов. Ионы аммония определяют формальдегидным методом:



Приборы и реактивы: ионообменная колонка (можно использовать бюретку для титрования); воронка; стакан (K= 250 мл); бюретка вместимостью 25 мл; коническая колба вместимостью 100 мл; стеклянная вата; пипетка; катионит КУ-2; метиловый оранжевый; фенолфталеин; 0,1 н. раствор NaOH; 20 %-ный раствор формальдегида; анализируемый раствор солей натрия и аммония (по указанию преподавателя).

Подготовка хроматографической колонки к работе (см. с. 122).

ХОД АНАЛИЗА

В подготовленную колонку пипеткой вносят порциями аликвоту анализируемого раствора. Раствор пропускают со скоростью не более 2 - 3 мл в минуту, добавление анализируемого раствора должно происходить с такой же скоростью. Выходящий раствор (элюат) собирают в коническую колбу. По окончании фильтрации колонку промывают дистиллированной водой до нейтральной среды по метиловому оранжевому и промывные воды присоединяют к фильтрату.

Полученный раствор титруют раствором щелочи в присутствии индикатора фенолфталеина.

В другую коническую колбу помещают аликвоту анализируемого раствора, прибавляют 5 мл раствора формальдегида и через 2 – 3 мин три капли фенолфталеина. Титруют раствором щелочи до бледно-розовой окраски. Вносят поправку на муравьиную кислоту, которая может содержаться в растворе формальдегида вследствие его окисления. Для этого титруют 10 мл раствора формальдегида 0,1 н. раствором щелочи в тех же условиях. Содержание ионов натрия и аммония рассчитывают по формулам:

предыдущей. Промывая хроматограмма является одновременно и проявленной, если образующийся осадок имеет собственную окраску. Если осадок бесцветен, то хроматограмму проявляют. Для этого хроматограмму закрепляют на планшете и обрабатывают проявителем из пульверизатора, нанося его малыми порциями путем тонкого, равномерного опрыскивания. Следует избегать чрезмерного увлажнения хроматограммы, нанося новую порцию проявителя после полного впитывания предыдущей.

Методика анализа

При выполнении работы обращают особое внимание на положение хроматографических зон, их окраску и интенсивность, а также на изменения хроматограмм при проявлении. Сопоставляют наблюдения с характеристиками хроматографических зон анионов и их пределами обнаружения (ПО), приведенными в табл. 7 - 10. Хроматограммы сохраняют и по окончании работы предъявляют преподавателю вместе с отчетом по работе.

1. Разделение и идентификация гексацианоферрат (II)-, иодид- и роданид-ионов

Таблица 7

Разделение анионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$, I^- , SCN^- на бумаге, модифицированной $FeCl_3$;

Анион, по (г/мл)	Характеристика зоны	Уравнения реакций
$[Fe(CN)_6]^{4-}$ $7,5 \cdot 10^{-4}$	Темно-синее пятно в центре	$Fe^{3+} + Fe(CN)_6^{4-} \leftrightarrow Fe^{2+} + Fe(CN)_6^{3-}$ $Fe^{2+} + Fe(CN)_6^{3-} + K \leftrightarrow KFeFe(CN)_6$
I^- , $3,7 \cdot 10^{-2}$	Синее кольцо после проявления	$2Fe^{3+} + 2I^- \leftrightarrow 2Fe^{2+} + I_2$
SCN^- , $7,7 \cdot 10^{-3}$	Красно-бурое кольцо на периферии	$Fe^{3+} + nSCN^- \leftrightarrow [Fe(SCN)_n]^{3-n}$

Получение хроматограммы. Готовят в маленькой пробирке смесь анионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$, I^- , SCN^- , сливая по 1 капле соответствующих солей. На бумагу, пропитанную 3,5 %-ным раствором хлорида железа (III), наносят 1 каплю смеси и промывают первичную хроматограмму 3 каплями 0,5 М раствора соляной кислоты. Влажную хроматограмму проявляют 0,5 %-ным раствором крахмала.

Идентификацию разделяемых ионов проводят на основании данных, приведенных в табл. 7.

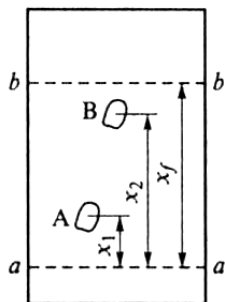


Рис. VI. 19. Схема бумажной хроматографии: *a-a*-стартова линия; *b-b*- граница фронта растворителя в конце опыта, *A*, *B* – положение компонентов *A* и *B* в конце опыта.

Бумажная хроматография позволяет проводить не только качественный, но и количественный анализ. На специальных приборах по интенсивности окраски пятен на бумаге можно судить о том, какова концентрация исследуемого вещества в анализируемой смеси.

Лабораторная работа № 2

Разделение и идентификация неорганических анионов методом круговой бумажной хроматографии

Разделение смеси анионов и их идентификацию проводят на фильтровальной бумаге, пропитанной определенными реагентами. Для получения хроматограмм хорошего качества и успешного выполнения работы знакомятся с техникой получения хроматограмм.

Техника получения бумажных хроматограмм

Для получения первичной хроматограммы каплю исследуемого раствора наносят капиллярной пипеткой на реактивную бумагу. Для этого реактивную бумагу держат в одной руке горизонтально столу (*ни в коем случае нельзя класть на стол*), капиллярную пипетку строго вертикально в другой руке, капли дают свободно падать на поверхность бумаги с высоты ~ 5 мм. После распространения раствора в радиальном направлении образуется первичная хроматограмма в виде круглого пятна. Промывание хроматограммы осуществляют путем последовательного нанесения капель дистиллированной воды или иной промывной жидкости в центр влажного пятна приемом, описанным выше. Для окончательного формирования зоны необходимо нанести 5-6 капель промывной жидкости. *Каждую новую каплю наносят лишь после полного впитывания*

$$m_{NH_4^+} = \frac{V_2 NM_{NH_4^+}}{V_a \cdot 1000}; \quad m_{Na^+} = \frac{(V_1 - V_2) NM_{Na^+}}{V_a \cdot 1000},$$

где m_{Na^+} - масса иона натрия, г;

$m_{NH_4^+}$ - масса иона аммония, г;

$V_a = V_{\text{пип}}$ - объем аликвоты, мл;

M_{Na^+} - молярная масса иона натрия, г/моль;

$M_{NH_4^+}$ - молярная масса иона аммония, г/моль;

V_1 - объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованный на титрование раствора, пропущенного через катионит, мл;

V_2 - объем щелочи, израсходованный на титрование аликвоты анализируемого раствора с формальдегидом, мл;

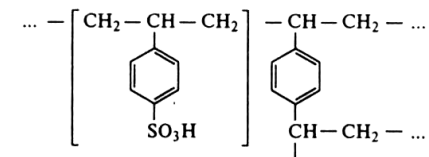
N - нормальность раствора NaOH, моль экв/л;

K - поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору щелочи.

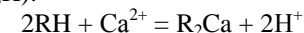
в) Определение концентрации ионов кальция.

Цель работы: ознакомление с методом хроматографического определения концентрации ионов кальция.

Сущность работы: для определения концентрации ионов кальция в водном растворе можно использовать как катионообменники, так и анионообменники. В случае применения катионообменников, например КУ-2, определение основано на реакции обмена между катионами раствора и анионами сильнокислотного катионообменника. Структура катионита КУ-2 (фрагменты структуры с активными группами выделены квадратными скобками)



Ионы кальция эквивалентно замещают активный водород сульфогруппы ($-\text{SO}_3\text{H}$):



Выделившуюся кислоту титруют щелочью.

Приборы и реактивы: ионообменная хроматографическая колонка 200 x 10 мл (можно использовать бюретку для титрования);

коническая колба вместимостью 250 мл; пипетка вместимостью 20 - 25 мл; бюретка для титрования элюата, стакан (K= 200 мл); 0,1 н. раствор NaOH; 6 н. раствор соляной кислоты; катионит КУ-2; метиловый оранжевый; фенолфталеин; анализируемый раствор — соль кальция (по указанию преподавателя).

ХОД АНАЛИЗА

В подготовленную для анализа хроматографическую колонку вносят пипеткой порциями 20 – 25 мл раствора соли кальция. Раствор пропускают через колонку со скоростью не более 2 – 3 мл в мин, и добавление анализируемого раствора должно происходить с той же скоростью. Элюат собирают в коническую колбу для титрования. По окончании пропускания анализируемого раствора добавляют в колонку по 2 – 3 мл воды и пропускают с той же скоростью, как и анализируемый раствор (всего 20 – 25 мл воды). Затем пропускают через колонку воду со скоростью 5 – 8 мл/мин до нейтральной среды (по метиловому оранжевому) вытекающих промывных вод, которые присоединяют к элюату. Полученный раствор титруют раствором щелочи с индикатором фенолфталеином до появления слабо-розовой окраски. Содержание ионов кальция в анализируемом растворе находят по формуле

$$g = \frac{0,1 \cdot KV_1 M_f V}{1000V_a},$$

где g – масса ионов кальция, г;

K – поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору NaOH;

V_x – объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на титрование элюата, мл;

M_f – молярная масса эквивалента кальция, г/моль;

V – объем раствора соли кальция, выданный для анализа, мл;

V_a = K_{тит} – объем аликвоты раствора соли кальция, взятой для анализа, мл.

г) **Определение никеля и цинка при их совместном присутствии.**

Цель работы: познакомиться с методами количественного разделения и определения смесей ионов на анионите.

Сущность работы: при пропускании солянокислого раствора, содержащего катионы никеля и цинка через анионит, через колонку проходят только ионы никеля. Цинк в виде комплексного иона удерживается анионитом

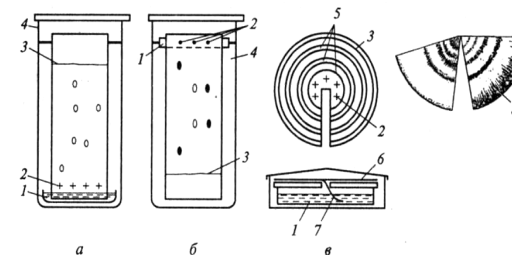


Рис. V. 18: Техника бумажной хроматографии: а – способ восходящей хроматографии (верхний конец бумаги закреплен на держателе), б – способ нисходящей хроматографии (резервуар с растворителем находится в верхней части установки), в – способ горизонтальной круговой хроматографии, 1 – резервуар с растворителем, 2 – стартовые точки, 3 – фронт растворителя, 4 – сосуд для хроматографирования, 5 – компоненты после разделения, 6 – фильтровальная бумага, 7 – фильтр, 8 – готовая круговая хроматограмма

Другим методом идентификации является определение коэффициента подвижности R_f (Ratio – отношение, f – фронт) и сравнение полученных значений R_f со значениями R_f для контрольной смеси

$$R_f = \frac{\text{скорость движения зоны одного компонента}}{\text{скорость движения фронта подвижной жидкой фазы}}$$

Величина R_f может быть определена экспериментально: на хроматограмме измеряют расстояние x₁ от линии старта вещества до центра пятен (рис. VI. 19) и расстояние от линии старта до линии финиша растворителя – x и определяют отношение: x₁/x

Величина R_f характеризует способность двух несмешивающихся жидкостей к разделению смеси веществ. Постоянство значения R_f зависит от условий проведения хроматографирования: сорта бумаги, температуры, концентрации вещества, степени насыщенности водой и др.

Поэтому все анализы необходимо проводить в строго определенных и одинаковых условиях; контрольная смесь хроматографируется один раз, а затем в тех же условиях проводится хроматографирование анализируемых образцов. Таким образом, идентификацию проводят по значениям R_f.

В качестве носителя неподвижной жидкой фазы в бумажной хроматографии применяется специальная фильтровальная бумага, способная удерживать в своих порах значительные количества жидкости, являющейся неподвижной фазой. Неподвижной фазой обычно служит вода.

Подвижной фазой является органический растворитель или смесь органических жидкостей и воды разных соотношениях. Подвижная и неподвижная фазы не должны смешиваться.

Для водорастворимых веществ в качестве подвижной фазы применяются органические растворители, насыщенные водой, которая служит неподвижной фазой.

Нерастворимые в воде вещества должны хроматографироваться водными растворами органических веществ, а неподвижной фазой в этом случае должны быть неполярные органические соединения.

Следует отметить, что в бумажной хроматографии в одних случаях встречаются признаки распределительного механизма, в других случаях – адсорбционного. Но подавляющее большинство случаев хроматографирования на бумаге основывается на принципе распределительной хроматографии.

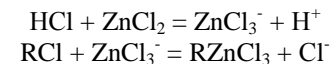
Одномерная и двухмерная бумажные хроматографии могут выполняться в двух вариантах: восходящим и нисходящим потоком растворителя. Известна в настоящее время еще и горизонтальная, или радиальная, хроматография (рис. V. 18).

С помощью одномерных хроматограмм не всегда удается разделить сложные смеси веществ – в одной зоне может оказаться более одного компонента. В этом случае используют двухмерную хроматографию.

Качественный анализ хроматограммы, т. е. идентификацию разделительных веществ, проводят несколькими способами. Наиболее простой – способ «свидетелей».

Он заключается в том, что если параллельно с каплей анализируемой смеси на полоску бумаги нанести каплю смеси, содержащую известные вещества, то после проявления хроматограммы можно, сравнивая положение пятен компонентов анализируемой смеси с положением пятен известных соединений, идентифицировать неизвестные вещества.

Недостатком этого метода является его громоздкость, необходимость каждый раз наносить и хроматографировать искусственно приготовленную смесь известных веществ.



Хлоридный комплексный анион цинка образуется при достаточно большом содержании Cl⁻-ионов в растворе пробы. Он разлагается при взаимодействии с водой. Поэтому после отделения никеля цинк выделяют в раствор, промывая колонку водой.

Приборы и реактивы: хроматографическая колонка (можно использовать бюретку для титрования); стакан (K= 200 мл); коническая колба вместимостью 250 мл; мерный цилиндр; анионит; 6 н. соляная кислота; 2 н. соляная кислота; 6 н. раствор NaOH; сухая индикаторная смесь мурексида с хлоридом натрия; 12 %-ный раствор аммиака; 0,1 н. раствор трилона Б; аммиачно-хлоридная буферная смесь; сухая индикаторная смесь эриохрома черного Т с хлоридом натрия; универсальная индикаторная бумага.

Подготовка хроматографической колонки, выдержанный в течение суток в соляной кислоте анионит помешают в колонку. Затем промывают колонку 2 н. раствором соляной кислоты и таким же объемом дистиллированной воды со скоростью 2 мл/мин. После обработки соляной кислотой анионит переходит в солянокислую форму RCl, где R — макрокатион ионообменника.

ХОД АНАЛИЗА

Исследуемый раствор, содержащий ионы цинка и никеля, помещают в стакан, прибавляют 4 мл 6 н. раствора соляной кислоты, и смесь пропускают через колонку с анионитом со скоростью 1 мл/мин, собирая элюат в коническую колбу вместимостью 250 мл. Затем через колонку пропускают со скоростью 50 мл/мин 2 н. соляной кислоты для полного извлечения никеля, собирая фильтрат в ту же колбу.

Для выделения цинка колонку после отделения никеля промывают малыми порциями дистиллированной воды со скоростью 1 - 2 мл/мин (каждая новая порция дистиллированной воды прибавляется только после полного вытекания из колонки предыдущей порции). Общий объем воды 100 – 125 мл. Раствор, содержащий цинк, собирают в другую колбу.

Определение никеля и цинка проводят тригонометрически.

Определение никеля. В колбу с раствором никеля добавляют 50 мл дистиллированной воды, 5 мл 6 н. раствора едкого натра, несколько мг (на кончике шпателя) сухой индикаторной смеси мурексида с хлоридом натрия и по каплям 2 %-ный раствор аммиака до достижения pH 7,0 по универсальной индикаторной бумаге. Содержимое колбы перемешивают и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода

окраски в фиолетово-сиреневую. Содержание никеля в граммах (g_1) в пробе рассчитывают по формуле

$$g_1 = \frac{0,1 \cdot KVM_f}{1000},$$

где V – объем 0,1 н. раствора трилона Б, пошедший на титрование пробы, мл;

K – поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору трилона Б;

M_f – молярная масса эквивалента никеля ($M_{f,Ni} = 29,34$), /моль.

Определение цинка. В колбу с раствором, содержащим цинк, медленно прибавляют по каплям 12 %-ный раствор аммиака до достижения pH 7,0 по универсальной индикаторной бумаге и 4 мл аммиачной буферной смеси с pH 10,0. Затем в колбу прибавляют несколько кристалликов сухой индикаторной смеси эриохрома черного Т с хлоридом натрия; содержимое колбы перемешивают и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до изменения окраски из винно-красной в синюю.

Содержание цинка в пробе (g_2) рассчитывают по формуле

$$g_2 = \frac{0,1 \cdot KVM_f}{1000} \quad (21)$$

где K – поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору трилона Б;

V – объем 0,1 н. раствора трилона Б, пошедший на титрование пробы, мл;

M_f – молярная масса эквивалента цинка ($M_f = 32,691$), г/моль.

Контрольные вопросы и задачи

1. В чем состоит сущность хроматографического анализа? Как классифицируются методы хроматографического анализа по агрегатному состоянию фаз и по методике проведения эксперимента?

2. Назовите растворители и адсорбенты, наиболее часто применяемые в хроматографии. Смеси каких веществ анализируют методом ионообменной хроматографии?

3. В чем сущность ионообменной хроматографии? Напишите реакции и стадии ионного обмена.

4. Дайте определение понятиям «катионит» и «анионит». Какие функциональные группы они содержат?

5. Каково строение катионита КУ-2? Как происходят процессы обмена и регенерации катионита КУ-2?

6. Что из себя представляют амфотерные иониты — амфолиты?

7. От каких факторов зависит ионообменная способность ионитов? Какова цель использования ионообменной хроматографии в аналитической химии?

8. Каковы достоинства и недостатки ионообменной хроматографии?

9. Через колонку, содержащую 10 г катионита, пропустили 200 мл 0,1 М раствора $ZnSO_4$. Вытекающий из колонки раствор собирали порциями по 50 мл и в каждой порции определяли содержание ионов цинка. Получили следующие значения концентраций (моль/л): I – 0,01; II – 0,034; III – 0,045; IV – 0,061; V – 0,062. Определите полную динамическую емкость катионита (моль/г).

4.2. Распределительная хроматография

Одним из решающих факторов, определяющих поведение веществ при распределительной хроматографии на бумаге или на колонке, является коэффициент распределения в данной системе фаз. Коэффициент распределения для определенного вещества и определенной системы фаз есть величина постоянная, не зависящая от концентрации вещества: $K = c_1/c_2$, где K – коэффициент распределения, c_1 и c_2 – молярные концентрации вещества в обеих фазах.

Это различие в коэффициентах распределения компонентов разделяемой смеси между двумя несмешивающимися жидкостями и положено в основу хроматографического разделения и анализа.

Такой вид хроматографии назван жидкостно-жидкостной распределительной хроматографией (ЖЖРХ). В зависимости от природы твердого носителя жидкой неподвижной фазы и способа проведения эксперимента ЖЖРХ делят на бумажную и колоночную.

Различают три вида распределительной хроматографии: *одномерную*, *двухмерную* и *трехмерную*. Первые два вида относятся к бумажной хроматографии, так как одно- и двухмерную хроматограммы получают на бумаге; третий вид относится к колоночной хроматографии – хроматограмму получают на колонке.

4.2.1. Бумажная распределительная хроматография

Хроматография а бумаге применяется для разделения макроколичеств смеси веществ. Этот метод приобрел огромное значение в исследовании белков, углеводов, жиров, антибиотиков, гормонов, каротиноидов, алкалоидов и многих других природных соединений.