Министерство науки и высшего образования РФ

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

Кафедра «Химия»

СБОРНИК МЕТОДИЧЕСКИХ УКАЗАНИЙ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

по дисциплинам

«Аналитическая химия»

«Аналитическая химия и ФХМА»

Для студентов направления подготовки:

04.03.01 Химия

06.03.01 Биология

19.03.01 Биотехнология

Форма обучения: очная, очно-заочная, заочная

Учебное пособие

Тула 2018

УДК: 543

Авторы: Рогова Т.В., Арляпов В.А., Зайцев М.Г., Харькова А.С.,

Сборник методических указаний к лабораторным работам по дисциплинам «Аналитическая химия» и «Аналитическая химия и ФХМА»

Пособие содержит лабораторные работы по оптическим, электрохимическим и кинетическим методам анализа. Для каждой работы приведены теоретические сведения, требования к оформлению результатов эксперимента, контрольные вопросы для самостоятельной работы. Для теоретических расчетов пособие включает необходимый справочный материал.

Предназначено для студентов направлений подготовки 04.03.01 «Химия», 06.03.01 «Биология», 19.03.01«Биотехнология» очной, заочной, очно-заочной форм обучения.

Химические методы анализа 11
1 Капельный анализ неорганических веществ 12
1.1 Цель и задачи работы 12
1.2 Программа работы 12
1.2.1 Анализ жидких сред 12
1.3 Вопросы для самоподготовки 20
2 Систематический анализ катионов I и II аналитических групп 22
2.1 Программа работы 22
2.1.1 Изучение реакций обнаружения отдельных катионов I и II аналитических групп 22
2.1.2 Анализ раствора, содержащего смесь катионов I и II аналитических групп 25
2.1.3 Контрольная задача: анализ смеси катионов I и II групп неизвестного состава 27
2.2 Вопросы для самоподготовки 27
3 Гравиметрия (весовой анализ) 30
3.1 Цель и задачи работы 30
3.2 Программа работы 30
3.2.1 Гравиметрическое определение сульфат -ионов в виде сульфата бария 31
3.2.2 Гравиметрическое определение железа (III) в виде оксида 32
3.2.3 Гравиметрическое определение никеля в виде диметилглиоксимата 33
3.2.4 Определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидратах хлорида бария $BaCl_2 *2H_2O$. 34

3.3 Вопросы для самоподготовки 35
4 Протолитометрический анализ 38
4.1 Цель и задачи работы 38
4.2 Программа работы 38
4.2.1 Определение уксусной кислоты 38
4.2.2 Контрольная задача. Определение карбоната и гидроксида натрия при совместном присутствии. 42
4.2.3 Контрольная задача. Определение карбоната и гидрокарбоната натрия при совместном присутствии.... 44
4.3 Вопросы для самоподготовки. 45
5 Перманганатометрия. 47
5.1 Цель и задачи работы. 47
5.2 Программа работы 47
5.2.1 Перманганатометрическое определение железа (II) в растворе. 47
5.2.2 Перманганатное определение ионов Ca^{2+} 50
5.3 Вопросы для самоподготовки. 52
6 Иодометрия и иодометрия 54
6.1 Цель и задачи работы. 54
6.2 Программа работы 54
6.2.1 Иодометрическое определение меди (II) в растворе 54
6.2.2 Определение глюкозы в соке методом обратной иодиметрии 57
6.3 Оформление лабораторного журнала 58
6.3.1 Определение меди (II) методом заместительной иодометри 58
6.3.2 Определение глюкозы в соке методом обратной иодиметрии 59
6.4 Вопросы для самоподготовки. 61
7. Комплексонометрия. 63
7.1. Цель и задачи работы. 63
7.2. Оборудование и реактивы: 63
7.3. Программа работы 64
7.3.1. Приготовление первичного стандарта раствора ЭДТА $C\left(\frac{1}{1} Na_2H_2Y\right) = 0{,}02500$ моль/дм^3 64
7.3.2. Определение кальция 65
7.3.3. Определение железа (III) 66
7.3.4. Определение алюминия. 68
7.3.5. Определение общей жёсткости воды 69
7.4. Оформление лабораторного журнала 70
7.4.1. Контрольная задача. Определение кальция 70
7.4.2. Контрольная задача. Определение железа (III). 71
7.4.3. Определение алюминия. 72
7.4.4. Определение общей жёсткости воды. 74

6.5 Вопросы для самоподготовки 75
8. Аргентометрия. 77
8.1. Цель и задачи работы 77
8.2. Оборудование и реактивы 77
8.3. Программа работы 77
8.3.1. Аргентометрическое определение хлорида натрия в модельных смесях по методу Фольгарда (обратное титрование) 78
8.3.2. Контрольная задача. Определение хлорида натрия неочищенной поваренной соли (прямое титрование по методу Мора). 79
8.4. Оформление лабораторного журнала 80
8.4.1. Аргентометрическое определение хлорида натрия в модельных смесях по методу Фольгарда (обратное титрование) 80
8.5. Вопросы для самоподготовки 82
Инструментальные методы анализа 85
9 ИК-спектроскопия органических веществ 86
9.1.1 Цель и задачи работы 86
9.1.2 Программа работы 86
9.1.3 2.2.3. Вопросы для самоконтроля 92
10 Фотоколориметрия 94
10.1 Цель и задачи работы 94
10.2 Программа работы 94
10.2.1 Определение меди (II) в водных растворах методом градуировочного графика и дифференциальным методом 94
10.2.2 Определение железа (III) методом градуировочного графика в кислой и щелочной среде 100
10.2.3 Определение фосфора (V) в виде фосфорномолибденовой сини методом градуировочного графика 107
10.2.4 Определение фосфора (V) в виде фосфорномолибденованадиевой гетерополикислоты методом градуировочного графика 113
10.2.5 Определение нитрит-ионов в виде азокрасителя методом градуировочного графика 119
10.2.6 Определение титана (IV) в виде пероксидного комплекса методом градуировочного графика 124
10.2.7 Определение титана (IV) в виде пероксидного комплекса в сплавах методом добавок (алгебраический и графический методы) 129
10.2.8 Вопросы для самоконтроля 135
11 Фототурбидиметрия 137
11.1 Цель и задачи работы 137

11.2 Программа работы ... 137
11.2.1 Определение сульфатов в растворе методом градуировочного графика ... 137
11.2.2 Оформление лабораторного журнала. Определение сульфатов в растворе ... 139
11.2.3 Определение подвижной серы в вытяжке почвы методом добавок ... 141
11.2.4 Определение содержания клеток микроорганизмов в суспензии ... 145
11.3 Вопросы для самоконтроля ... 149
12 Рефрактометрия ... 151
12.1 Цель и задачи работы ... 151
12.2 Программа работы ... 151
12.2.1 Рефрактометрическое определение сахара в молоке ... 151
12.2.2 Определение содержания хлорида натрия в водном растворе ... 155
12.3 Вопросы для самоподготовки ... 159
13 Поляриметрия ... 160
13.1 Цель и задачи работы ... 160
13.2 Программа работы ... 160
13.2.1 Поляриметрическое определение глюкозы ... 160
13.3 Вопросы для самоподготовки ... 164
14 Кондуктометрия ... 165
14.1 Цель и задачи работы ... 165
14.2 Программа работы ... 165
14.2.1 Определение солесодержания вод скважин методом прямой кондуктометрии ... 165
14.2.2 Определение качества очистки дистиллированной и бидистиллированной воды методом прямой кондуктометрии ... 168
14.2.3 Определение слабой кислоты и соли слабого основания в их смеси методом кондуктометрического титрования ... 170
14.2.4 Анализ аммонийный удобрений ... 175
14.2.5 Определение ионов Ni^{2+} и Ca^{2+} в их смеси методом кондуктометрического титрования ... 181
14.2.6 Определение сульфат-ионов методом кондуктометрического титрования ... 185
14.2.7 Определение хлоридов и иодидов в их смеси ... 188
14.2.8 Оформление лабораторного журнала. Определение хлорид- и иодид-ионов в их смеси ... 190
14.3 Вопросы для самоконтроля ... 193
15 Потенциометрия ... 194
15.1 Цель и задачи работы ... 194
15.2 Программа работы ... 194

15.2.1 Определение pH-раствора методом прямой потенциометрии 194
15.2.2 Определение нитрат-ионов методом прямой потенциометрии 196
15.2.3 Оформление лабораторного журнала. Определение нитрат-ионов методом прямой потенциометрии..... 200
15.2.4 Определение коэффициента селективности ионоселексивного электрода методом смешанных растворов (графический вариант) 203
15.2.5 Оформление лабораторного журнала. Определение коэффициента селективности ионоселексивного электрода..... 205
15.2.6 Определение хлороводородной и уксусной кислот в растворе при их совместном присутствии методом потенциометрического титрования..... 207
15.2.7 Оформление лабораторного журнала. Определение хлороводородной и уксусной кислот в растворе при их совместном присутствии методом потенциометрического титрования 210
15.2.8 Определение фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия в растворе при их совместном присутствии методом потенциометрического титрования..... 213
15.2.9 Оформление лабораторного журнала. Определение фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия в растворе при их совместном присутствии методом потенциометрического титрования..... 215
15.2.10 Определение железа (II) в присутствии железа (III) методом потенциометрического титрования..... 217
15.2.11 Оформление лабораторного журнала. Определение железа (II) в присутствии железа (III) методом потенциометрического титрования..... 218
15.2.12 Определение кобальта (II) в растворе методом потенциометрического титрования..... 219
15.2.13 Оформление лабораторного журнала. Определение кобальта (II) в растворе методом потенциометрического титрования 221
15.2.14 Определение свинца (II) в растворе методом потенциометрического титрования..... 222
15.2.15 Оформление лабораторного журнала. Определение свинца (II) в растворе методом потенциометрического титрования 223
15.2.16 Определение железа (III) в растворе методом потенциометрического титрования..... 224

15.2.17 Оформление лабораторного журнала. Определение железа (III) в растворе методом потенциометрического титрования ... 226
15.2.18 Потенциометрическое титрование смести галогенид-ионов ... 227
15.2.19 Оформление лабораторного журнала. Потенциометрическое титрование смести галогенид-ионов ... 229
15.3 Вопросы для самоконтроля ... 230
16 3. Кулонометрия ... 232
16.1 Цель и задачи работы ... 232
16.2 Программа работы ... 232
16.2.1 Определение тиосульфата натрия методом кулонометрического титрования ... 232
16.2.2 Оформление лабораторного журнала. Определение тиосульфата натрия методом кулонометрического титрования ... 234
16.2.3 Определение витамина С в таблетках методом кулонометрического титрования ... 235
16.2.4 Оформление лабораторного журнала. Определение витамина С в таблетках методом кулонометрического титрования ... 236
16.2.5 Определение меди (II) в водном растворе методом кулонометрического титрования ... 237
16.2.6 Оформление лабораторного журнала. Определение меди (II) в водном растворе методом кулонометрического титрования ... 238
16.2.7 . Определение хлороводородной кислоты методом кулонометрического титрования ... 240
16.2.8 Оформление лабораторного журнала. Определение хлороводородной кислоты методом кулонометрического титрования ... 242
16.3 Вопросы для самоконтроля ... 243
17 Часть 3. КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ... 244
18 1. Каталитические методы анализа ... 245
18.1 1.1. Цель и задачи работы ... 245
18.2 1.2. Программа работы ... 245
18.2.1 1.2.1. Определение молибдена (VI) в растворе методом тангенсов ... 245
18.2.2 Оформление лабораторного журнала. Определение молибдена (VI) в растворе ... 247
18.3 1.3. Вопросы для самоподготовки ... 251
19 СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ... 252
19.1 Константы диссоциации некоторых кислот ... 252

19.2 Константы диссоциации некоторых оснований 256
19.3 Произведения растворимости некоторых труднорастворимых веществ 257
19.4 Константы комплексообразования катионов металлов 269
19.5 Константы устойчивости некоторых ионов металлов с ЭДТА (I = 0,1, 25^0C)..... 270
19.6 Значения α_{Y4-} в растворе ЭДТА при различных pH..... 271
19.7 Значения Q – критерия..... 271
19.8 Значение t для различной доверительной вероятности..... 271
19.9 Значение F для доверительной вероятности 0,95 (уровень значимости p=0,05) 273
20 Рекомендуемая литература..... 274

Ч а с т ь I .

Химические методы анализа

1 Капельный анализ неорганических веществ

1.1 Цель и задачи работы

Овладеть приемами выполнения качественных аналитических реакций капельным способом. Освоить методику дробного качественного анализа, обнаружения катионов и анионов в многокомпонентных средах с помощью специфических реакций. Произвести анализ объекта неизвестного состава.

1.2 Программа работы

1.2.1 Анализ жидких сред

В зависимости от компонентного состава пробы, при необходимости, по специальным методикам проводят операции маскирования, осаждения и отделения органических соединений и отдельных ионов, мешающих анализу, или выделения открываемых ионов.

1.2.1.1 Выполнение реакций обнаружения катионов

Оборудование и реактивы.

1. Предметные стекла;
2. Микропробирки;
3. Пипетки;
4. Беззольные бумажные фильтры;
5. Универсальная индикаторная бумага;
6. Растворы индивидуальных катионов и анионов, 0,01моль/дм^3;

1.2.1.1.1 Обнаружение ионов Al^{3+}

а) На ализариновую бумагу наносят каплю анализируемого раствора и выдерживают в парах аммиака до окрашивания пятна в фиолетовый цвет. При большом содержании алюминия красное окрашивание появляется сразу. Если содержание алюминия мало, то бумагу следует высушить в печи. Фиолетовая окраска ализарината алюминия исчезает, поскольку последний распадается на аммиак и желтый ализарин; при этом красный алюминиевый лак становится заметнее.

Предел обнаружения: 0,15 мкг.

Реагент: Ализариновая бумага. Беззольный фильтр погружают в насыщенный этанольный раствор ализарина, высушивают и хранят в закрытом сосуде.

Обнаружению алюминия мешают железо, уран, хром и марганец. Мешающее влияние этих элементов можно устранить осаждением гексацианоферратом (II) калия.

б) Анализируемый раствор подщелачивают до растворения первоначально выпавшего осадка. Каплю его переносят на фильтровальную бумагу и последовательно обрабатывают каплей раствора ализарина красного С и каплей уксусной кислоты. Образуется красно-фиолетовый алюминиевый лак.

Предел обнаружения: 0,67 мкг.

Реагент: Ализарин красный С (0,1 % (масс) (натриевая соль ализаринсульфокислоты), водный раствор.

1.2.1.1.2 Обнаружение ионов V^{5+}

а) На предметном стекле смешивают каплю анализируемого раствора с каплей серной кислоты и через 1 минуту добавляют каплю раствора перекиси водорода. В зависимости от содержания ванадия раствор приобретает от бледной коричнево-розовой до кроваво-красной окраски.

Предел обнаружения: 2,5 мкг.

Реагенты: Серная кислота, водный раствор (20% (масс)), перекись водорода, водный раствор (1% (масс).

Для устранения мешающего влияния Fe^{3+} и Ti^{4+} добавляют раствор NaF или KF, связывающий эти катионы в комплексы FeF_3 и TiF_4 соответственно.

б) На фильтровальную бумагу наносят каплю анализируемого раствора и реагента. В присутствии V^{5+} проявляется чистое голубое окрашивание.

Предел обнаружения: 0,05 мкг.

Реагент: Сульфосалициловая кислота (2% (масс)), раствор в фосфорной кислоте (80% (масс)).

Мешающие ионы: Fe^{3+}, V^{3+}, Mo^{6+}.

в) В микропробирке к анализируемому раствору добавляют каплю реагента. В присутствии V^{5+} раствор окрашивается в глубокий синий цвет и флуоресцирует красным светом при УФ облучении.

Предел обнаружения: 1 мкг.

Реагент: Резорцин (0,1% (масс)), раствор в фосфорной кислоте (80% (масс)).

В присутствии бихроматов раствор окрашивается в фиолетовый цвет, но не флуоресцирует.

1.2.1.1.3 Обнаружение ионов Bi^{3+}

На предметном стекле смешивают каплю анализируемого раствора с каплей первого реагента а затем с каплей второго реагента. Коричневый или оранжевый осадок указывает на присутствие висмута.

Предел обнаружения: 0,05 мкг.

Реагенты: Роданид аммония, водный раствор, (60% (масс)); нитрат свинца, водный раствор (0,2 моль/дм^3).

Мешающие ионы: сульфиды, иодиды, бромиды, сульфаты, хлориды, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}.

1.2.1.1.4 Обнаружение ионов W^{6+}

а) Одну-две капли анализируемого раствора смешивают на предметном стекле с тремя-пятью каплями реагента. В присутствии вольфрама раствор окрашивается в синий цвет или образуется синий осадок.

Предел обнаружения: 5 мкг.

Реагент: хлорид олова (II) (25% (масс)), раствор в концентрированной хлороводородной кислоте.

б) (В присутствии ионов молибдена). На фильтровальную бумагу наносят каплю соляной кислоты (1:10) и затем в центр влажного пятна помещают каплю анализируемого раствора. Появляется ярко-желтое пятно трехокиси вольфрама. Если теперь пятно обработать последовательно реагентами I и II то образуется синее пятно оксидов вольфрама низших степеней окисления, окруженное красным кольцом $K_3[Mo(SCN)_6]$. Последнее можно обесцветить концентрированной хлороводородной кислотой.

Предел обнаружения: 4 мкг.

Реагенты: Роданид калия (10% (масс)), водный раствор, хлорид олова (II) (5% (масс)), раствор в хлороводородной кислоте (2М).

1.2.1.1.5 Обнаружение ионов Fe^{2+}

К капле анализируемого раствора (предварительно восстановленного, если это необходимо, аскорбиновой кислотой) добавляют кристаллик винной кислоты, затем каплю реагента и немного аммиака (можно выдерживать в парах). В зависимости от содержания железа появляется более или менее интенсивное красное окрашивание. При стоянии на воздухе окраска исчезает вследствие окисления комплекса железа (II).

Предел обнаружения: 0,4мкг.

Реагент: Диметилглиоксим (1% масс), этанольный раствор.

Мешающие ионы Ni^{2+}.

1.2.1.1.6 Обнаружение ионов Fe^{3+}

а) Реакцию можно выполнить как на фильтровальной бумаге, так и на предметном стекле при смешивании капли анализируемого раствора и реагента.

Предел обнаружения: 0,1мкг (на бумаге), 0,05мкг (на стекле).

Реагент: Гексацианоферрат (II) калия (5% (масс)), водный раствор.

Мешающие ионы: Металлы, дающие окрашенные осадки с реагентом, и анионы, образующие комплексы с ионами железа (III) (фторид-, оксалат- и др. ионы).

б) На предметном стекле смешивают каплю кислого анализируемого раствора с каплей реагента. В присутствии железа (III) появляется более или менее глубокое красное окрашивание.

Предел обнаружения: 0,25мкг.

Реагент: Роданид калия (1% (масс)), водный раствор.

Мешающие соединения: Соли кобальта, никеля, хрома, меди и соединения, образующие комплексы с железом (III) (фосфаты, арсенаты, оксалаты, тартраты, фториды и др.).

1.2.1.1.7 Обнаружение ионов Co^{2+}

На предметном стекле к нескольким сотым грамма кристаллического тиосульфата натрия приливают каплю анализируемого раствора. В зависимости от количества присутствующего кобальта сразу или через несколько минут появляется более или менее интенсивное голубое окрашивание. Реакция ускоряется при добавлении капли этанола.

Предел обнаружения: 8мкг.

Реагент: Кристаллический тиосульфат натрия

1.2.1.1.8 Обнаружение ионов Mg^{2+}

Анализируемый раствор предварительно упаривают с серной кислотой для удаления летучих кислот и аммиака. Каплю (0,005см^3) водного раствора остатка и каплю аммиака помещают на фенолфталеиновую бумагу и высушивают. При смачивании водой бумага становится розовой в месте нанесения анализируемого раствора.

Предел обнаружения: 6мкг.

Реагент: Фенолфталеиновая бумага (беззольный фильтр пропитывают раствором фенолфталеина ((10% (масс)) этанольный раствор) и высушивают).

1.2.1.1.9 Обнаружение ионов Mn^{2+}

а) На фильтровальную бумагу наносят каплю реагента и затем каплю анализируемого раствора. В присутствии марганца появляется темное пятно, которое при последующем нагревании становится более отчетливым. Если присутствуют малые количества марганца, необходимо выполнение холостого опыта.

Предел обнаружения: 0,05мкг.

Реагент: Аммиачный раствор серебра. К насыщенному раствору нитрата серебра добавляют концентрированный аммиак до растворения первоначально образовавшегося осадка. Затем добавляют равный объём аммиака.

Обнаружению **не мешают** ионы Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}.

б) Анализируемый раствор упаривают с $CaCO_3$. Каплю остатка наносят на фильтровальную бумагу, высушивают и облучают УФ-светом с длиной волны 365,7 нм. Желтое люминесцентное свечение указывает на присутствие Mn^{2+}.

Предел обнаружения: 0,0001 мкг.

Мешающие ионы: Sb^{3+} и Bi^{3+}

Рубиново-красная люминесценция наблюдается при высушивании раствора Mn^{2+} с гидрофосфатом натрия.

Предел обнаружения: 5 мкг.

1.2.1.1.10 Обнаружение ионов Cu^{2+}

а) На фильтровальную бумагу последовательно наносят реагенты 1 и 2, высушивают, затем наносят каплю анализируемого раствора. В присутствии Cu^{2+} появляется коричневое пятно.

Предел обнаружения: 0,05 мкг.

Реагенты: гексацианоферрат (II) калия (5% (масс)), водный раствор, сульфат цинка (10% (масс)), водный раствор.

Мешающие ионы Cd^{2+} и Fe^{2+}.

б) На фильтровальную бумагу последовательно наносят реагент, каплю раствора щелочи (2М) и каплю анализируемого раствора. В присутствии ионов Cu^{2+} появляется коричневое пятно.

Предел обнаружения: 0,005мкг.

Реагент: Резорцин (1% (масс)), водный раствор.

Мешающие ионы: Ag^{+}.

1.2.1.1.11 Обнаружение ионов Mo^{6+} (в присутствии вольфрама)

На фильтровальную бумагу наносят каплю соляной кислоты (1:10) и затем в центр влажного пятна помещают каплю анализируемого раствора. Появляется ярко-желтое пятно триоксида вольфрама.

Если теперь пятно обработать последовательно реагентами (роданидом калия и хлоридом олова (II)), то образуется синее пятно оксидов вольфрама низших степеней окисления, окруженное красным кольцом $K_3[Mo(SCN)_6]$. Последнее можно обесцветить концентрированной хлороводородной кислотой.

Предел обнаружения: 4мкг.

Реагенты: Роданид калия (10% (масс)), водный раствор, хлорид олова (II) (5% (масс)), раствор в хлороводородной кислоте (2М).

1.2.1.1.12 Обнаружение ионов Ni^{2+}

а) В присутствии солей Fe^{3+}. На предметное стекло наносят последовательно каплю анализируемого раствора, каплю первого реагента, две капли

второго реагента, каплю третьего реагента. Образование красного осадка на поверхности и по краям жидкости указывает на присутствие никеля.

Предел обнаружения: 0,5 мкг. при 100-кратном избытке ионов Fe^{3+}.

Реагенты: Тартрат натрия, насыщенный раствор; карбонат натрия, насыщенный раствор; диметилглиоксим (1% (масс)), этанольный раствор.

б) В присутствии солей Co^{2+} и Mn^{2+}. На фильтровальную бумагу, пропитанную раствором диметилглиоксима, наносят каплю анализируемого раствора. Затем ее погружают в разбавленный аммиак, где осторожно приводят в движение. Окрашенные диметилглиоксиматы сопутствующих металлов растворяются и на бумаге остается красное пятно диметилглиоксимата никеля.

Предел обнаружения: 0,8мкг при 1250-кратном избытке Co^{2+}. 1,7мкг при 590-кратном избытке Mn^{2+}.

1.2.1.1.13 Обнаружение ионов Sn^{2+}

На предметное стекло наносят каплю анализируемого раствора и каплю раствора хлорида железа (III) (1% (масс)). Далее по методике п. 1.2.2.5.

Предел обнаружения: 0,4мкг.

1.2.1.1.14 Обнаружение ионов Hg^{2+}

На фильтровальную бумагу наносят каплю анализируемого раствора, добавляют каплю реагента и каплю анилина. Черное или коричневое окрашивание указывает на присутствие ртути.

Предел обнаружения: 1мкг.

Реагент: Хлорид олова (II)(2-5%(масс)), свежеприготовленный водный раствор.

1.2.1.1.15 Обнаружение ионов Pb^{2+}

На фильтровальную бумагу наносят каплю анализируемого раствора и последовательно обрабатывают раствором щелочи (2М) и бромной водой. Когда последняя капля полностью поглотится бумагой, добавляют две капли раствора аммиака (1:1), дают ему возможность пропитать бумагу, а избыток аммиака удаляют помахиванием бумаги над слабым пламенем. Затем добавляют второй реагент, и в соответствии с количеством свинца, которое присутствует, образуется пятно, имеющее окраску от светло- до глубоко-синей.

Предел обнаружения: 1 мкг.

Реагенты: Насыщенная бромная вода (насыщенный водный раствор брома); бензидин (5% (масс)) раствор в уксусной кислоте (25% (масс)).

Мешающие ионы: Ce^{4+}, Mn^{2+}, Bi^{3+}, Co^{2+}, Ag^{+}, Tl^{3+}. Для устранения мешающего влияния реакцию на свинец следует выполнять в щелочной вытяжке.

1.2.1.1.16 Обнаружение ионов Ti^{4+}

а) К капле соляно- или сернокислого анализируемого раствора на предметном стекле добавляют каплю раствора перекиси водорода (3% масс). В зависимости от концентрации титана раствор окрашивается в более или менее интенсивный желтый цвет.

Предел обнаружения: 2 мкг. Используя катионообменную смолу предел обнаружения можно снизить до 0,25 мкг.

Мешающие ионы: хроматы, ванадаты, молибдаты. Ионы железа можно маскировать фосфорной кислотой или фторидами.

б) Каплю анализируемого раствора в микропробирке обрабатывают реагентом и добавляют к раствору кусочек металлического цинка. В присутствии титана раствор изменяет окраску с желтой на зеленую.

Предел обнаружения: 0,5 мкг.

Реагент: ализарин красный С, (0,1 %(масс)).

Определению не мешают соли железа, хрома, марганца.

1.2.1.1.17 Обнаружение ионов Zn^{2+}

На предметном стекле смешивают каплю анализируемого раствора с каплей аммиака и каплей реагента. В присутствии цинка раствор окрашивается в голубой цвет.

Предел обнаружения: 2 мкг.

Реагент: резорцин (1% (масс)), этанольный раствор

1.2.1.2 Выполнение реакций обнаружения анионов

1.2.1.2.1 Обнаружение карбонат –ионов.

Одну-две капли анализируемого раствора или кусочек твёрдого вещества обрабатывают в приборе тремя каплями серной кислоты (1М). Шарик пробки опускают в реагент и устанавливают на место. Капля реагента на шарике обесцвечивается немедленно или через короткое время в зависимости от количества выделяющегося оксида углерода (IV). Чтобы избежать неправильных выводов вследствие влияния углекислого газа воздуха, необходимо параллельно проводить холостой опыт в таком же приборе.

Предел обнаружения: 4 мкг.

Реагент: смешивают 1см^3 раствора карбоната натрия (0,05М) с 2 см^3 фенолфталеина (0,5% (масс), этанольный раствор)) и доводят до 10 см^3 дистиллированной водой.

Обнаружению мешают: летучие кислоты, влияние которых устраняется по специальным методикам.

1.2.1.2.2 Обнаружение нитрат –ионов

На предметное стекло вместе с каплей анализируемого раствора помещают кристаллик сульфата железа (II). Добавляют каплю концентрированной серной кислоты так, чтобы она стекала сбоку. В присутствии нитратов вокруг кристаллика образуется коричневое кольцо.

Предел обнаружения: 2,5 мкг.

Мешающие ионы: нитриты, иодиды, бромиды, цианиды, цианоферраты, хроматы, сульфиты, тиосульфаты, иодаты и др.

1.2.1.2.3 Обнаружение ортофосфат -ионов

На фильтровальную бумагу наносят каплю анализируемого раствора и высушивают. Затем бумагу погружают или опрыскивают реагентом I и через 30 с реагентом II. Фосфаты образуют синее пятно.

Предел обнаружения: 0,1 мкг.

Реагенты: метилвиолет (1% (масс)), водный раствор, в 150 $см^3$ растворяют 12 г молибдата аммония и подкисляют 35 $см^3$ 10 М раствором хлороводородной кислоты.

1.2.1.2.4 Обнаружение силикат - ионов

На фильтровальную бумагу помещают каплю анализируемого раствора и каплю первого реагента. Затем к раствору добавляют каплю второго реагента, после чего бумагу некоторое время держат над аммиаком. Появление голубого окрашивания свидетельствует о присутствии в растворе кремниевой кислоты.

Предел обнаружения: 1 мкг.

Реагенты: в 150 $см^3$ растворяют 12г молибдата аммония и подкисляют 35 $см^3$ раствором хлороводородной кислоты (10М); бензидин (0,1% (масс)), водный раствор.

Мешающие ионы: фосфат-ионы.

1.2.1.2.5 Обнаружение сульфид - ионов

К 1-2 каплям анализируемого раствора, помещенным на предметное стекло добавляют 2-3 капли реагента. В присутствии сульфидов выпадает черный осадок сульфида свинца.

Предел обнаружения: 1,8 мкг.

Регент: ацетат свинца (1 моль/$дм^3$).

Обнаружению мешают ионы, образующие со свинцом нерастворимые соли.

1.2.1.2.6 Обнаружение сульфат - ионов

На предметном стекле смешивают три капли анализируемого раствора с каплей насыщенного раствора перманганата калия. Каплю полученной смеси наносят на фильтровальную бумагу, пропитанную хлоридом бария, и

выдерживают ее 7-8 мин над печью при 70-80 С. Избыток хлорида бария удаляют промыванием в воде в течение 1 мин. Бумагу помещают в раствор щавелевой кислоты (1М) для разрушения $KMnO_4$ и MnO_2. Если в анализируемом растворе присутствует сульфат — ион, то на бумаге остается яркое фиолетовое пятно.

Предел обнаружения: 2,5 мкг.

Реагент: бумага, пропитанная раствором хлорида бария (0,5М) и высушенная.

Мешающие ионы: сульфид-, сульфит-, роданид-, селенат- и селенит-ионы.

1.2.1.2.7 Обнаружение хлорид - ионов

Несколько крупинок образца помещают в пробирку или же каплю испытуемого раствора выпаривают в ней. Затем добавляют две капли концентрированной азотной кислоты. На стеклянный шарик пробки наносят реагент и закрывают пробирку. Пробирку нагревают на асбестовой сетке до появления первых пузырьков. При малых количествах хлорид-ионов, чтобы увидеть помутнение реагента, каплю переносят на черную фарфоровую пластинку.

Предел обнаружения: 1 мкг хлороводородной кислоты.

Реагент: нитрат серебра, водный раствор, С = 0,1 моль/дм^3.

Мешающие ионы: иодид - ионы и бромид - ионы.

Полученные результаты анализа объекта неизвестного состава вносят в **таблицу 1.1**:

Результаты обнаружения неорганических ионов.

Таблица 1.1

№ п/п	Обнаруживаемый ион	Реагент	Внешний эффект		Вывод
			Стандартный раствор	Анализ	

1.3 Вопросы для самоподготовки

В чем принципиальное отличие дробного метода анализа от систематического? Каковы преимущества и недостатки методов друг перед другом?

Какой метод, дробный или систематический, следует применить при обнаружении нескольких ионов в смеси, состав которой приблизительно известен?

Назовите критерии оценки аналитических реакций.

Какие реакции называются общими, специфическими, частными?

Дайте определения понятиям "качественная реакция", "селективность реакции", "предел обнаружения".

Назовите признаки по которым классифицируются аналитические реакции.

Какова аналитическая классификация катионов по сероводородному методу анализа?

На чем основано деление катионов и анионов на аналитические группы в систематическом анализе?

Что такое групповой реагент? Каким требованиям он должен отвечать? Как проверить полноту осаждения ионов?

Каков порядок осаждения катионов в систематическом ходе анализа? Почему анализ начинают с обнаружения иона NH_4^+?

Назовите групповые реагенты аналитических групп по сероводородному методу.

Что такое маскирование ионов? В каких случаях эта операция применяется?

Какие методы и способы группового и селективного разделения ионов вы знаете?

Вычислите pH раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,005 моль/дм^3 (считая кислоту сильной по обеим степеням диссоциации).

Рассчитайте молярную концентрацию ионов OH^- в растворе с $pH = 12,5$.

Вычислите pH раствора, содержащего в 1 дм^3 0,2 г гидроксида натрия.

Рассчитайте pH 0,1 моль/дм^3 раствора уксусной кислоты.

Рассчитайте pH 0,01 моль/дм^3 раствора гидроксида аммония.

Рассчитайте константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,1 моль/дм^3 раствора роданида аммония. Какие факторы усиливают и какие подавляют гидролиз?

Вычислите pH ацетатной буферной смеси, содержащей по 0,1 моль/дм^3 уксусной кислоты и ацетата натрия. Для чего применяются буферные растворы? Что такое буферная емкость?

Как изменится pH аммонийной буферной смеси, содержащей по 0,1 моль в 1 дм^3 гидроксида и хлорида аммония, при добавлении к 1 дм^3 смеси 0,01 моль соляной кислоты.

Вычислите произведение растворимости гидроксида магния, если его растворимость в 1 дм^3 воды равна 0,0120 г.

Вычислите растворимость хлорида свинца в воде, если ПР = $2,4 \cdot 10^{-5}$.

Выпадет ли осадок, если смешать 30 см 0,003 моль/дм^3 раствора хромата калия и 20 см^3 0,0002 моль/дм^3 раствора нитрата серебра? (ПР = $8,8 \cdot 10^{-13}$).

2 Систематический анализ катионов I и II аналитических групп

2.1 Программа работы

2.1.1 Изучение реакций обнаружения отдельных катионов I и II аналитических групп

Оборудование и реактивы:

1) Центрифуга;
2) Водяная баня;
3) Пробирки;
4) Пипетки;
5) Предметные стекла;
6) Фарфоровый тигель;
7) Растворы, содержащие индивидуальные катионы: NH_4^+,Na^+,K^+,Mg^{2+},Ca^{2+},Sr^{2+}, Ba^{2+}, водные растворы с концентрацией ионов (1,0 моль/дм^3);
8) Реактив Несслера;
9) NaOH (2 моль/дм^3), водный раствор
10) Раствор гексанитрокобальтата (III) натрия. Смешивают равные объемы раствора $NaNO_2$ (30%) и раствор $Co(NO_3)_2$ (10%) в присутствии небольшого количества уксусной кислоты;
11) Хлорид аммония (1,0 моль/дм^3), водный раствор;
12) Гидроксид аммония (10% масс), водный раствор,
13) Гидрофосфат натрия (1,0 моль/дм^3), водный раствор,
14) Уксусная кислота (1,0 моль/дм^3), водный раствор,
15) Карбонат аммония (2,0 моль/дм^3), водный раствор,
16) Оксалат аммония (2,0 моль/дм^3), водный раствор,
17) Сульфат аммония (2,0 моль/дм^3), водный раствор,
18) Гипсовая вода, насыщенный раствор сульфата кальция;
19) Дихромат калия (1,0 моль/дм^3), водный раствор,
20) Ацетат натрия (1,0 моль/дм^3), водный раствор,

2.1.1.1 *Обнаружение катионов* ***NH_4^+***

1) На предметное стекло помещают 2-3 капли раствора, содержащего катион аммония и добавляют пипеткой реактив Несслера. Наблюдают внешний эффект.

2) На предметном стекле, смоченном водой, фиксируют полоску лакмусовой или универсальной индикаторной бумаги, накрывают им тигель (бумагой вниз), в который предварительно помещено несколько капель раствора соли аммония и 1-2 капли раствора гидроксида натрия. Через 1-2 минуты наблюдают изменение окраски индикатора (рис. 2.1).

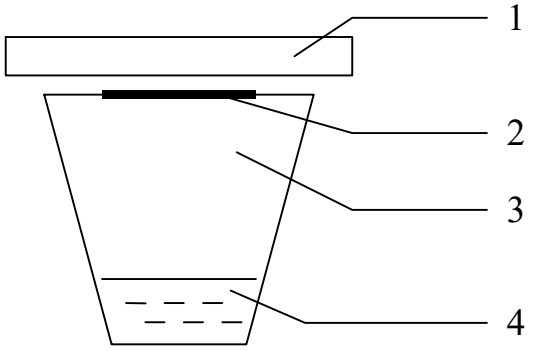


Рис. 2.1. Газовая камера для обнаружения иона аммония.

1.Покровное стекло; 2. Индикаторная бумага; 3. Тигель; 4. Анализируемое вещество.

2.1.1.2 *Обнаружение катионов* ***Na^+***

Чистую накаленную платиновую (нихромовую) проволоку опускают в раствор соли натрия, затем вносят ее в пламя газовой горелки. Наблюдают окрашивание пламени.

2.1.1.3 *Обнаружение катионов* ***K^+***

В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли калия, прибавляют к нему 3-5 капель свежеприготовленного раствора гексанитрокобальтата (III) натрия и натирают стеклянной палочкой стенки пробирки. Отмечают наблюдаемый эффект. Обнаружению мешают катионы NH_4^+.

2.1.1.4 *Обнаружение катионов* ***Mg^{2+}***

В пробирку помещают по несколько капель растворов соли магния и хлорида аммония, прибавляют 3-5 капель реактивного раствора Na_2HPO_4 и тщательно перемешивают. Затем добавляют раствор гидроксида аммония до щелочной реакции. Наблюдают образование осадка.

2.1.1.5 *Действие группового реагента на* ***катионы II-й аналитической группы***

В три пробирки, отдельно, помещают по 3-5 капель растворов солей кальция, стронция и бария. В каждую добавляют по 1-2 капли растворов

гидроксида аммония и хлорида аммония, перемешивают и индикаторной бумагой контролируют pH смесей; он должен быть равен 9. Если среда менее щелочная, то добавляют раствор гидроксида аммония, если более щелочная — раствор хлорида аммония.

Содержимое пробирок нагревают на водяной бане до 70-80°С. Затем добавляют по 3-5 капель раствора карбоната аммония. Отмечают выпадение схожих по виду осадков.

2.1.1.6 *Обнаружение катионов* ***Ca^{2+}***

a) В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли кальция, добавляют 1 каплю уксусной кислоты, а затем 1-2 капли раствора оксалата аммония. Добавляют 2-3 капли раствора гидроксида аммония и избыток оксалата аммония. Отмечают выпадение осадка.

b) Летучие соли кальция окрашивают бесцветное пламя в кирпично-красный цвет.

c) В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли кальция, прибавляют по 2-3 капли растворов гидроксида аммония, хлорида аммония и гексацианоферрата (II) калия. При кипячении реакционной смеси наблюдают выпадение осадка. Реакцию можно осуществлять в присутствии катионов стронция.

2.1.1.7 *Обнаружение катионов* ***Sr^{2+}***

a) К 2-3 каплям раствора соли стронция прибавляют 2-3 капли раствора сульфата аммония или гипсовой воды. Наблюдают выпадение осадка.

Присутствие катионов Ca^{2+} не мешает обнаружению катионов Sr^{2+}.

b) Летучие соли стронция окрашивают пламя в карминово-красный цвет.

2.1.1.8 *Обнаружение катионов* ***Ba^{2+}***

1) В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли бария, добавляют по капле растворов уксусной кислоты, ацетата натрия и 2-3 капли раствора дихромата калия. При нагревании наблюдается выделение осадка. Проведению реакции не мешает присутствие катионов Sr^{2+}.

2) Бесцветное пламя окрашивается летучими солями бария в желто-зеленый цвет.

Результаты работы 2.2.1 оформляют в виде таблицы:

Таблица 2.1.

№ п/п	Ион	Реагент	Реакция	Условия	Наблюдаемый эффект

2.1.2 Анализ раствора, содержащего смесь катионов I и II аналитических групп

2.1.2.1 *Измерение* pH *раствора*

На предметное стекло помещают 1-2 капли анализируемого раствора и полоску универсальной индикаторной бумаги, сравнивая её окраску со шкалой окрасок индикатора.

2.1.2.2 *Определение катионов* ***NH_4^+*** *(**по п. 2.1.1.1**)*

2.1.2.3 *Отделение смеси катионов II аналитической группы от катионов I группы*

Первоначально необходимо убедиться в присутствии катионов II группы. Для этого на предметное стекло помещают 2 капли исследуемого раствора, 1-2 капли раствора гидроксида аммония, 1-2 капли раствора хлорида аммония, 2-3 капли раствора карбоната аммония. Если при этом выпадает осадок, катионы II группы присутствуют. Если осадка нет, проводят анализ смеси катионов I группы (***п. 2.1.1.2—2.1.1.4***).

2.1.2.3.1 *а)* ***Осаждение катионов II аналитической группы***

В центрифужную пробирку помещают 1,5-2 см^3 исследуемого раствора, добавляют по 2-3 капли растворов гидроксида аммония и хлорида аммония, перемешивают, измеряют pH раствора; pH **должен быть равен 9**. Если среда кислая, добавляют раствор гидроксида аммония, если сильно щелочная — раствор хлорида аммония; после добавления реактивов измеряют pH раствора.

Содержимое пробирки нагревают на водяной бане до 70-80^{0}С, добавляют по каплям при перемешивании раствор карбоната аммония до прекращения выпадения осадка. Смесь снова нагревают 2-3 минуты, центрифугируют, проверяют полноту осаждения. Для этого к прозрачному центрифугату добавляют еще несколько капель раствора карбоната аммония. Если жидкость над осадком остается прозрачной, значит осаждение проведено полностью; если выпал осадок или появилась муть, вновь добавляют 5-8 капель раствора группового реагента, нагревают, центрифугируют и проверяют полноту осаждения.

Убедившись в полноте осаждения, содержимое пробирки центрифугируют, надосадочную жидкость (раствор смеси катионов I аналитической группы) отделяют от осадка в другую пробирку (если анализируется смесь катионов I и II аналитических групп) или выливают. Чтобы осадок не взмучивался, раствор отделяют резким наклоном пробирки.

2.1.2.3.2 *б)* ***Промывание осадка, содержащего карбонаты Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}***

К осадку приливают 1-2 см^3 горячей дистиллированной воды, смесь встряхивают, центрифугируют, надосадочную жидкость отделяют; при необходимости операцию повторяют.

2.1.2.3.3** в)* ***Растворение осадка карбонатов Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}

К осадку добавляют раствор уксусной кислоты, перемешивают, нагревают на водяной бане до полного растворения карбонатов, полученный раствор ацетатов при необходимости центрифугируют. Прозрачный раствор ацетатов катионов II аналитической группы анализируется на присутствие катионов кальция и бария.

2.1.2.4 Анализ раствора, содержащего катионы II аналитической группы.

2.1.2.4.1** а)* ***Обнаружение катионов Ba^{2+} (по п. 2.1.1.8)

2.1.2.4.2** б)* ***Отделение катионов Ba^{2+}

Если ион бария обнаружен, ко всему раствору добавляют раствор ацетата натрия (с прибавленной ранее уксусной кислотой образует буферную смесь) до тех пор, пока не установится pH 4-5 (контроль по универсальной индикаторной бумаге, п. ***2.1.2.1***). Содержимое пробирки нагревают до кипения, добавляют по каплям раствор дихромата калия, пока раствор не окрасится в оранжевый цвет, что свидетельствует об избытке $K_2Cr_2O_7$ и полноте осаждения. Пробирку с осадком нагревают 1-2 минуты на водяной бане, центрифугируют, в центрифуге обнаруживают ион кальция.

2.1.2.4.3** в)* ***Обнаружение катионов Sr^{2+}

Несколько капель центрифугата помещают на предметное стекло и испытывают по п. ***2.1.1.7***.

2.1.2.4.4** г)* ***Обнаружение катионов Ca^{2+}

В пробирку с центрифугатом добавляют 4-5 капель раствора оксалата аммония, нагревают. Если ион кальция присутствует, то выпадает белый кристаллический осадок оксалата кальция, окрашенный в избытке раствора дихромата калия в желтый цвет. Для получения белого осадка оксалата кальция необходимо промыть его холодной водой. Содержимое пробирки центрифугируют, надосадочную жидкость сливают, к осадку приливают 1-1.5 см^3 дистиллированной воды, перемешивают, центрифугируют, центрифугат сливают. Если осадок имеет желтый цвет, операцию повторяют.

2.1.2.5 Анализ центрифугата, содержащего катионы I аналитической группы

2.1.2.5.1** а)* ***Обнаружение ионов Mg^{2+}

Катионы калия и аммония не мешают определению катионов магния, поэтому анализ можно начинать с его обнаружения.

К 2-3 каплям центрифугата, полученного по п. **2.1.2.3а** добавляют хлороводородную кислоту с концентрацией моль/дм^3 до pH 2-3 (контроль по универсальной индикаторной бумаге), 3-4 капли раствора моногидрофосфата натрия (Na_2HPO_4) и по каплям вводят раствор гидроксида аммония до щелочной реакции (контроль по универсальной индикаторной бумаге или по запаху

аммиака). Выпадение белого кристаллического осадка $MgNH_4PO_4$, растворимого в кислотах, указывает на присутствие иона магния.

2.1.2.5.2** б)* ***Удаление катионов NH_4^+

Центрифугат, содержащий катионы K^+, Mg^{2+}, NH_4^+ помещают в тигель, добавляют 2-3 капли концентрированной азотной кислоты и выпаривают досуха на газовой горелке. Затем прокаливают до прекращения выделения белого дыма, который образуется при термическом разложении солей аммония.

Для установления полноты удаления солей аммония на предметное стекло помещают 1-2 капли реактива Несслера и крупинку сухого остатка (стеклянной палочкой соскабливают со стенок тигля). Если оранжево-бурый осадок не выпадает, значит ион аммония удален. Если осадок обнаружен, сухой осадок продолжают прокаливать, добавив 1-2 капли азотной кислоты. Операцию продолжают до тех пор, пока проба с реактивом Несслера на ион аммония не будет отрицательной.

Убедившись в полноте удаления солей аммония, тигель охлаждают, приливают 1-2 см^3 дистиллированной воды и центрифугируют.

2.1.2.5.3** в)* ***Обнаружение ионов K^+

В центрифугате, полученном после прокаливания сухого остатка, устанавливают pH (по индикаторной бумаге). Если pH больше 4-5, добавляют несколько капель уксусной кислоты, если $pH < 4$ – несколько капель раствора ацетата натрия. Далее проводят испытание по п. **2.1.1.3**.

2.1.3 Контрольная задача: анализ смеси катионов I и II групп неизвестного состава

Анализ проводят в соответствии с ***п. 2.1.2***. Результаты анализа раствора смеси катионов I и II аналитических групп и представляют в виде таблицы:

Таблица 2.2.

№ п/п	Обнаруживаемый катион	Результат положительный или отрицательный		Вывод
		Стандартный раствор	Контрольный раствор	

2.2 Вопросы для самоподготовки

1) Чем отличается дробный метод анализа от систематического?
2) Какие реакции называются общими, специфическими, частными?
3) В чем преимущества систематического метода анализа смеси катионов?
4) Каковы преимущества дробного метода анализа, для решения каких задач его применяют?
5) На чем основано деление катионов на аналитические группы?

6) Какова связь деления катионов на аналитические группы с периодическим законом Менделеева?

7) Что называется внешним эффектом в качественном анализе?

8) Что такое маскировка иона и как она проводится?

9) Какие классификации ионов существуют в качественном анализе?

10) Какие требования предъявляются к реакциям в качественном анализе?

11) Что называется групповым реагентом?

12) Какие требования предъявляются к групповому реагенту?

13) Чем отличаются катионы I аналитической группы по сероводородному способу классификации катионов от других аналитических групп?

14) С чего начинается качественный систематический анализ?

15) Когда обнаруживают катионы I аналитической группы?

16) Почему в качестве группового реагента на катионы II группы применяют карбонат аммония, а не другие соединения (сульфат аммония, карбонат натрия, фосфат аммония)?

17) Чем обусловлено осаждение групповым реагентом катионов II группы при 800° С?

18) Как окрашены растворы солей катионов I и II групп?

19) Какую реакцию имеют водные растворы ацетатов катионов I и II групп?

20) Почему осаждение катионов II группы проводят при pH 9?

21) Почему осаждение катиона кальция проводят при pH 4-5?

22) Когда и как проводится определение иона аммония?

23) Почему влажная лакмусовая бумага изменяет окраску при обнаружении иона аммония в газовой камере?

24) Почему при обнаружении иона бария дихроматом калия в осадок выпадает хромат бария, а не дихромат?

25) Почему при осаждении иона бария добавляют избыток ацетата натрия?

26) Почему обнаружение иона калия проводят в отсутствие иона аммония?

27) Как устанавливают полноту осаждения?

28) Почему карбонаты катионов II аналитической группы растворяют в уксусной кислоте, а не в соляной?

29) Можно ли обнаружить ион кальция действием оксалата аммония в присутствии иона бария?

30) Перед выполнением лабораторных работ студент должен изучить инструкции по безопасным методам работы и расписаться в журнале регистрации.

3 Гравиметрия (весовой анализ)

3.1 Цель и задачи работы

Усвоение принципов гравиметрического анализа, его теории и практики. Отработка навыков проведения определений элементов и веществ, технологии выполнения отдельных операций: осаждение, декантация, фильтрование, сушка, прокаливание, взвешивание и др. Изучение условий применения различных реагентов — осадителей. Выполнение контрольного определения (анализ раствора вещества неизвестной концентрации).

3.2 Программа работы

Приборы и реактивы.

1) Муфельная печь;
2) Технохимические весы;
3) Аналитические весы;
4) Водяная баня;
5) Эксикатор;
6) Стеклянные палочки;
7) Стеклянные воронки;
8) Фарфоровые тигли;
9) Стеклянные фильтры № 3-20;
10) Щипцы тигельные;
11) Термостат;
12) Химические стаканы объемом 100, 200 и 250 см^3;
13) Мерный цилиндр объемом 100 см^3;
14) Пипетки;
15) Колба Бунзена;
16) Водоструйный или вакуумный насос;
17) Беззольные фильтры «синяя лента», «красная лента»;
18) Хлорид бария (3 моль/дм^3), водный раствор;
19) Хлороводородная кислота (6 моль/дм^3), водный раствор, и хлороводородная кислота (2 моль/дм^3);
20) Гидроксид аммония (10% (масс.)), водный раствор, гидроксид аммония (2 моль/дм^3);
21) Нитрат аммония (2% (масс)), водный раствор;

22) Азотная кислота, концентрированная;
23) Диметилглиоксим динатриевая соль (1% (масс)), водный раствор;
24) Йод (0.025 моль/дм^3), водно-спиртовой раствор;
25) Карбонат натрия (1 моль/дм^3), водный раствор;
26) Уксусная кислота концентрированная и водный раствор уксусной кислоты (20% (масс)), (5% (масс));
27) Пероксид водорода (30% (масс)), водный раствор;
28) Гидроксид натрия (2 моль/дм^3), водный раствор;
29) Нитрон (0,1 моль/дм^3), раствор в 5%-ной уксусной кислоте;
30) α-Нитрозо-β-нафтола (свежеприготовленный раствор). Растворяют 8 г α-нитрозо-β-нафтола в 300 см^3 концентрированной уксусной кислоты и разбавляют до 500 см^3 дистиллированной водой.

3.2.1 Гравиметрическое определение сульфат -ионов в виде сульфата бария

Основано на осаждении сульфат-ионов в виде кристаллического белого осадка $BaSO_4$ и получении гравиметрической формы $(BaSO_4)$ прокаливанием:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4 \downarrow \xrightarrow{t^o} BaSO_4$$

Данным методом определяют сульфатную серу, а также свободную, пиритную и сульфидную, предварительно окислив их до сульфатов.

Ход работы.

Навеску сульфата натрия (или аликвотную часть анализируемого раствора) переносят в химический стакан объемом 200-250 см^3 и приливают 100 см^3 дистиллированной воды. К полученному раствору добавляют 2 см^3 раствора HCl (6 М) и нагревают почти до кипения на газовой горелке. В химический стакан объемом 100 см^3 помещают 50 см^3 дистиллированной воды и 6 см^3 раствора $BaCl_2$ (3 М), нагревают почти до кипения на газовой горелке. Затем осторожно, по каплям, при постоянном перемешивании стеклянной палочкой, приливают нагретый раствор хлорида бария к горячему раствору сульфата натрия, при этом палочка не должна касаться стенок стакана.

Стакан с образовавшимся осадком ставят на кипящую водяную баню. Как только произойдет осаждение, и раствор просветлеет, проводят проверку полноты осаждения сульфата бария. Для этого к раствору над осадком приливают 2-3 капли горячего раствора $BaCl_2$ осторожно, не взмучивая осадка. Если при этом не наблюдается помутнения раствора, полнота осаждения

достигнута, в противном случае приливают еще 1 см^3 $BaCl_2$ дают осадку осесть и снова проверяют полноту осаждения.

Затем стакан ставят на кипящую водяную баню на 2-3 часа для созревания осадка, после чего осадок фильтруют и промывают. Для фильтрования применяют бумажный беззольный фильтр «синяя лента». Промывная жидкость — дистиллированная вода, подкисленная раствором HCl (6 М) (8-10 капель на 100 см^3 воды). Подсушивание, озоление фильтра и прокаливание осадка (600-800 С).

Осаждению сульфат-ионов в виде $BaSO_4$ мешают анионы $SiO_3^{2-}, SnO_3^{2-}, WO_4^{2-}$ и другие, образующие осадки соответствующих кислот при подкислении раствора. Осаждению мешают также ионы $Fe^{3+}, Al^{3+}, Cl^-, MnO_4^-$ и другие, соосаждаемые с $BaSO_4$. Мешающие ионы должны быть предварительно удалены из анализируемого раствора.

Массу сульфат-ионов в пробе рассчитывают по формуле

$$g = m_B \cdot F$$

где m_B – масса гравиметрической (весовой) формы, г;

F – гравиметрический фактор.

Содержание отделяемого вещества (г/дм^3, моль/дм^3, % масс и другие) устанавливают расчетом в соответствующей концентрации.

Результаты трех параллельных определений оформляют в **таблицу 3.1** и делают их математическую обработку.

Результаты гравиметрического определения сульфатов.

Таблица 3.1.

№ опыта	Масса, г				Содержание (в соответствующих единицах)
	Тигель или стеклянный фильтр		Гравиметрическая форма	Определяемое вещество	
	С гравиметрической формой	Пустой			

3.2.2 Гравиметрическое определение железа (III) в виде оксида

Основано на осаждении железа (III) в виде аморфного, коричневого осадка $Fe(OH)_3$ и получении гравиметрической формы (Fe_2O_3) прокаливанием:

$$2Fe^{3+} + 6NH_3 + 6H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 6NH_4^+$$

$$2Fe(OH)_3 \xrightarrow{t^o} Fe_2O_3 + 3H_2O\,.$$

Ход работы.

Навеску образца, содержащего Fe^{3+} (или аликвотную часть анализируемого раствора), переносят в стакан объемом 100 см^3, подкисляют 2-3 каплями концентрированной HNO_3 для окисления Fe^{2+}-ионов, возможно содержащихся в растворе, и для предотвращения гидролиза Fe^{3+} и нагревают на кипящей водяной бане до 70-80^0 С. К горячему раствору при постоянном перемешивании приливают 10%-й водный раствор аммиака до появления устойчивого запаха аммиака, после чего к раствору с осадком приливают 100 см^3 горячей дистиллированной воды и ставят на кипящую водяную баню. После осаждения осадка, его фильтруют через бумажный беззольный фильтр «красная лента».

Осадок на фильтре промывают горячим 2%-м раствором нитрата аммония. Промывание заканчивают, когда проба на полноту промывания дает отрицательную реакцию на анион (например, при анализе хлорида железа (III) проба должна дать отрицательный результат на содержание Cl^--ионов при добавлении к капле фильтрата капли HNO_3 и капли $AgNO_3$). Промытый и подсушенный осадок озоляют и прокаливают в тигле при 1000—1200^0 С.

Осаждению Fe^{3+} мешают катионы, осаждаемые водным раствором аммиака в виде гидроксидов $\left(Be^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}\right)$ и др., а также анионы, которые в аммиачной среде образуют осадки с катионами, присутствующими в анализируемом растворе $\left(PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, SiO_3^{2-}\right)$ и др., осаждению мешают также катионы, соосаждаемые $Fe(OH)_3$, и ионы, образующие комплексные соединения с $Fe^{3+}\left(F^-, PO_4^{3-}\right)$ и др. Все эти мешающие ионы перед проведением анализа должны быть удалены.

Расчет и оформление результатов анализа см. ***<u>п. 3.2.1.</u>***

3.2.3 Гравиметрическое определение никеля в виде диметилглиоксимата

Диметилглиоксим с ионами никеля (II) образует в аммиачной среде малорастворимый осадок диметилглиоксимата никеля ярко-розового цвета:

$$Ni^{2+} + 2C_4H_8N_2 \xrightarrow{2NH_3} \left(C_4H_7O_2N_2\right)_2 Ni + 2NH_4^+ \xrightarrow{t^o} \left(C_4H_7O_2N_2\right)_2 Ni$$

Ход работы.

Раствор, содержащий не более 30 мг никеля, разбавляют водой до 100 мл, подкисляют раствором HCl (2 М)до слабокислой реакции, нагревают до 80°С и добавляют раствор реагента в небольшом избытке. Необходимо добавить 5 см^3 реактива приблизительно на каждые 10 мг никеля, однако это соотношение должно быть увеличено, если в растворе присутствуют Co^{2+} и Fe^{2+}, образующие в этих условиях устойчивые хелаты. Затем добавляют

раствор аммиака (2 М) до появления запаха и продолжают нагревать на водяной бане не более 1 ч. Не следует проводить длительного нагревания при доступе воздуха, так как в этих условиях может образоваться нерастворимый хелат никеля. После проверки полноты осаждения осадок пропускают через стеклянный фильтр и промывают теплой водой до исчезновения хлорид - ионов в промывных водах. Стеклянный фильтр с осадком сушат в термостате при 110-120° С до постоянной массы и взвешивают.

Расчет и оформление результатов анализа см. ***<u>п. 3.2.1</u>***.

*3.2.4 Определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидратах хлорида бария $BaCl_2$ *2H_2O.*

Содержание кристаллизационной воды определяют путём высушивания кристаллогидрата до постоянной массы. Температура, при которой происходит удаление кристаллизационной воды, зависит от прочности связи её с основным веществом. Вещество, предназначенное для определения кристаллизационной воды, должно быть воздушно-сухим. Иначе вместе с кристаллизационной будет определена и адсорбированная вода.

Ход работы:

1. ***Взятие навески.*** Чистый бюкс занумеровать простым карандашом, на пришлифованной части, взвесить на технохимическихвесах и поместить в сушильный шкаф с температурой 120-125 °С . При этом бюкс не закрывать крышкой, а положить её сверху на ребро: если бюкс закрыть, то внутри него останется влага. Через 45-60 мин. бюкс поместить, не закрывая его, с помощью изолирующего материала в эксикатор. Спустя 15-20 мин., когда бюкс остынет до температуры аналитических весов; его взвесить и записать результат в лабораторный журнал.

Высушивание бюкса повторить ещё 2-3 раза по 30 мин., чтобы довести его до постоянной массы. Высушивание закончить, когда результаты двух последних взвешиваний будут отличаться между собой не более чем на 0,0002г.

В подготовленный таким образом бюкс поместить 1-3 г (по указанию преподавателя) анализируемого свежёперекристаллизованного и воздушно- сухого хлорида бария ***$BaCl_2$*2H_20,*** закрыть крышкой и взвесить на аналитических весах.

2. *Высушивание.*Открыть бюкс с навеской кристаллогидрата, крышку положить на ребро и поместить в сушильный шкаф. Первое высушивание соли произвести 1,5-2 часа, строго следя, чтобы температура всё

время держалась в пределе 120-125 °С. При более высокой температуре возможно частичное разложение и, улетучивание соли, а при более низкой не вся кристаллизационная вода будет удалена.

Затем перенести бюкс и крышку в эксикатор, оставить охлаждаться на 15-20 мин., затем закрыв бюкс крышкой взвесить. Высушивание повторить 2- 3 раза (по 30 мин.), т.е. довести бюкс с его содержанием до постоянной массы. Если потребуется прервать работу до следующего занятия, то бюкс оставляют в эксикаторе открытым; высушивание будет продолжаться вследствие поглощения паров из воздуха водоотнимающим средством.

Оформление и расчет результатов анализа проводят по схеме из пункта ***<u>п. 3.2.1</u>***.

3.3 Вопросы для самоподготовки

1) Какие требования предъявляются к осаждаемой и гравиметрической формам?
2) От каких факторов зависят размер и число частиц остатка.
3) Какие требования предъявляются к осадителю в гравиметрическом анализе.
4) Как влияют на растворимость осадка присутствие одноименных с осадком ионов, pH среды, ионная сила раствора, конкурирующие реакции комплексообразования?
5) Какими причинами обусловлено загрязнение кристаллических и аморфных осадков?
6) Обоснуйте условия осаждения кристаллических и аморфных осадков.
7) Какими преимуществами обладают органические осадители перед неорганическими? Какие органические осадители вы знаете?
8) Предложите и обоснуйте состав промывной жидкости для промывания осадков: $Fe(OH)_3$, $Al(C_9H_6NO)_3$, $AgCl$.
9) Какие фильтры применяют в гравиметрии для отделения осаждаемой формы?
10) Какой объем 3% раствора 8-гидроксихинолина (C_9H_7NO) следует взять для осаждения алюминия из раствора, содержащего 0,1500 г сульфата алюминия (р = 1 г/мл)?

11) Какой объем 4% раствора тетрафинилбората натрия $(C_6H_5)_4BNa$ следует взять для осаждения калия из раствора, содержащего 0,1011 г нитрата калия (ρ = 1 г/мл)?

12) Какую массу бензидина $C_{12}H_{12}N_{12}$ следует взять для осаждения сульфат-ионов в слабокислой среде в виде $C_{12}H_{12}N_{12}\cdot H_2SO_4$ из раствора, содержащего 0,1920 г сульфата натрия?

13) Какую навеску технического карбоната кальция, содержащего 80% $CaCO_3$ следует взять для гравиметрического анализа, если осаждаемая форма CaC_2O_4, гравиметрическая форма CaO?

14) Чему равны гравиметрические факторы в следующих определениях:

а) $Al \rightarrow Al(C_9H_6NO)_3$; б) $C_2H_2S_2 \rightarrow BaSO_4$;

в) $CoCl_2 \rightarrow Co_2P_2O_7$; г) $Fe_3Al_2Si_3O_{12} \rightarrow Al_2O_3$;

д) $Fe_3Al_2Si_3O_{12} \rightarrow SiO_2$; е) $Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg_3(AsO_4)_2$;

ж) $CoCl_2 \rightarrow Co_3O_4$; з) $H_3PO_4 \rightarrow Mg_2P_2O_7$;

15) Вычислить процентное содержание железа в сплаве, если масса гравиметрической формы Fe_2O_3 0,8000 г, навеска сплава, взятая для гравиметрического анализа, 0,5600 г.

16) Вычислить процентное содержание кремня в чугуне, если из навески чугунных стружек, равной 1,4255 г, в результате гравиметрического анализа получена гравиметрическая форма SiO_2 массой 0,0420 г.

17) Определить процентное содержание калия в навеске гербицида, равной 0,8100 г, если масса гравиметрической формы $KB(C_6H_5)_4$ равна 3,4780 г.

18) Какую навеску органического вещества, содержащего 6% фосфора, следует взять для анализа, если после соответствующей обработки масса гравиметрической формы $Mg_2P_2O_7$ равна 0,5000 г?

19) Сколько граммов салициловой кислоты $C_6H_4(OH)COOH$ содержалось в растворе, если при определении ее гравиметрическим методом масса гравиметрической формы $C_{12}H_4O_2I_4$ равна 0,5780?

20) Вычислить процентное содержание хлормицина $C_{11}H_{12}O_5N_2Cl_2$ в навеске глазной мази, равной 0,5150 г, если после соответствующей обработки масса гравиметрической формы $AgCl$ равна 0,0065 г.

21) Вычислить процентное содержание серы в навеске образца угля (влажность образца 1,30%), равной 0,8460 г, если после соответствующей обработки масса гравиметрической формы $BaSO_4$ равна 0,1025 г.

22) Рассчитать содержание алюминия (в г) в анализируемом растворе, если масса гравиметрической формы $(C_9H_6NO)_3Al$ равна 4,5900 г.

23) Выпадет ли осадок $AgCl$ при смешении равных объемов 0,2 М раствора $NaCl$ и 0,1 М раствора $AgNO_3$? $ПР_{AgCl}=1,78\cdot10^{-10}$.

24) Выпадет ли осадок $Ca_3(PO_4)_2$ при смешении равных объемов 0,1 М раствора $CaCl_2$ и 0,05 М Na_3PO_4? $ПР_{Ca_3(PO_4)_2} = 2,0\cdot10^{-29}$.

25) Сколько моль и граммов бария останутся неосажденными при приливании 50 мл 0,1 М раствора серной кислоты к 100 мл 0,1 М хлорида бария?

26) Сколько граммов $MgNH_4PO_4$ перейдет в раствор при промывании осадка:
а) 200 мл воды; б) 200 мл 0,1 М раствора $MgCl_2$; в) 200 мл 2,8% водного раствора аммиака (ρ=0,98 г/мл)? $ПР_{MgNH_4PO_4} = 2,5\cdot10^{-13}$.

27) Сколько процентов $BaSO_4$ будет потеряно при промывании навески $BaSO_4$, равной 0,4200 г: а) 250 мл воды; б) 250 мл 0,1 М Na_2SO_4? $ПР_{BaSO_4} = 1,1\cdot10^{-10}$.

28) Вычислить растворимость AgI: а) в воде; б) в 0,1 М растворе $AgNO_3$; в) в 0,01 М растворе KNO_3. $ПР_{AgI}=8,3\cdot10^{-17}$.

29) Вычислить растворимость в 0,001 М растворе HCl: а) $BaCO_3$ ($ПР_{BaCO_3} = 4,0\cdot10^{-10}$; $K_{A_1} = 4,5\cdot10^{-7}$; $K_{A_2} = 4,8\cdot10^{-11}$); б) $AlPO_4$ ($ПР_{AlPO_4} = 5,75\cdot10^{-19}$); в) $Ca_3(PO_4)_2$ ($ПР_{Ca_3(PO_4)_2} = 2,0\cdot10^{-29}$; $K_{A_1} = 7,1\cdot10^{-3}$; $K_{A_2} = 6,2\cdot10^{-8}$; $K_{A_3} = 5,0\cdot10^{-13}$).

30) Вычислить растворимость: а) $AgCl$ в 1М водном растворе аммиака ($ПР_{AgCl} = 1,78\cdot10^{-10}$; $К_1=2,1\cdot10^{-3}$; $К_2=1,7\cdot10^{-7}$); б) $FePO_4$ в 1М растворе NH_4F ($ПР_{FePO_4} = 1,3\cdot10^{-22}$; $К_1=1,10\cdot10^{-6}$ $К_2=5,49\cdot10^{-10}$; $К_3=5,49\cdot10^{-13}$; $К_4=5,49\cdot10^{-15}$; $К_5=1,03\cdot10^{-16}$; $К_6=1,03\cdot10^{-16}$).

4 Протолитометрический анализ

4.1 Цель и задачи работы

Закрепление знаний теории протолитических равновесий и титриметрического анализа с применением кислотно-основных реакций. Получение навыков титрования с применением pH – индикаторов, проведения расчетов результатов анализа и их обработка. Контрольная задача – определение протолитов и в растворах протолитов и их смесей неизвестной концентрации.

4.2 Программа работы

4.2.1 Определение уксусной кислоты

Оборудование и реактивы:

1) Бюретка объемом 25см^3;
2) Мерные колбы объемом 100, 250 и 500см^3 ;
3) Колбы для титрования объемом 250см^3 ;
4) Пипетки Мора на 5, 10, 15, 25см^3;
5) Аналитические весы с разновесами;
6) Набор ареометров;
7) Тетраборат натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, х.ч. или ч.д.а.;
8) Щавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot H_2O$, х.ч. или ч.д.а.;
9) Хлороводородная кислота концентрированная, х.ч. или ч.д.а.;
10) Кристаллический гидроксид натрия, х.ч. или ч.д.а.;
11) Уксусная кислота (1 моль/дм^3);
12) Карбонат натрия (2 моль/дм^3);
13) Гидрокарбонат натрия (1 моль/дм^3);
14) Гидроксид натрия (1 моль/дм^3);
15) Метиловый красный (0,1%), водный раствор;
16) Метиловый оранжевый (0,1%), водный раствор;
17) Фенолфталеин(0,1%), этанольный раствор.

Ход работы

4.2.1.1 *Приготовление первичного стандарта тетрабората натрия*

$C(^1/_2\, Na_2B_4O_7)$ = 0,1 моль/дм^3

Раствор готовят по точной навеске $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Массу навески необходимой для приготовления заданного объема $V(Na_2B_4O_7)$ раствора с заданной концентрацией $C(1/2\, Na_2B_4O_7)$ рассчитывают по формуле:

$$m_{расч.} = M(\tfrac{1}{2} Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) \cdot V(Na_2B_4O_7) \cdot C(\tfrac{1}{2} Na_2B_4O_7)$$

Навеску берут в бюксе или стаканчике для взвешивания на аналитических весах.

Навеску тетрабората натрия количественно переносят водой в мерную колбу заданного объема, приливают горячую дистиллированную воду примерно до половины и растворяют тетраборат натрия перемешиванием. Дают раствору остыть до комнатной температуры, доводят колбу до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и вновь перемешивают.

По точной массе навески и объему мерной колбы рассчитывают точную концентрацию и титр раствора тетрабората натрия:

$$C(\tfrac{1}{2} Na_2B_4O_7) = \frac{m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)}{M(\tfrac{1}{2} Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) \cdot V(Na_2B_4O_7)}$$

$$T(Na_2B_4O_7) = \frac{C(\tfrac{1}{2} Na_2B_4O_7) \cdot M(\tfrac{1}{2} Na_2B_4O_7)}{1000}$$

Рассчитывают ошибку титрования.

4.2.1.2 *Приготовление стандартного раствора хлороводородной кислоты $C(^1/_1\, HCl)$ = 0,1 моль/дм^3*

1. С помощью ареометра определяют плотность концентрированной кислоты и по справочнику находят процентную концентрацию хлороводородной кислоты.

Рассчитывают объем концентрированной кислоты, необходимый для приготовления заданного объема раствора $V(HCl)$ с заданной концентрацией $C\left(\tfrac{1}{1} HCl\right)$, по формуле:

$$V(HCl_{конц}) = \frac{M(1/1HCl) \cdot C(1/1HCl) \cdot V(HCl) \cdot 100}{\omega\% \cdot \rho \cdot 1000}$$

Рассчитанный объем концентрированной кислоты отмеряют мерным цилиндром и переносят (под тягой) в мерную колбу. Доводят до метки дистиллированной водой.

Стандартизацию полученного раствора хлороводородной кислоты проводят по раствору первичного стандарта тетрабората натрия (приготовленного по пункту **4.2.1.1**). Для этого аликвотную часть раствора тетрабората натрия титруют приготовленным раствором хлороводородной кислоты в присутствии индикатора метилового красного (pH в точке эквивалентности для 0,1 М раствора составляет 5,12; pT для метилового красного 5,5) до перехода окраски раствора то желтого до оранжево-желтого.

Проводят не менее 3 определений. Результаты заносят в **таблицу 4.1**:

Результаты стандартизации раствора хлороводородной кислоты.

Таблица 4.1.

№ п/п	V*($Na_2B_4O_7$)*, см^3	C*($^1/_2$ $Na_2B_4O_7$)*, моль/дм^3	V*(HCl)*, см^3	C*(1/1HCl)*, моль/дм^3	T*(HCl)*, г/см^3

Расчет характеристик стандартного раствора хлороводородной кислоты проводят по среднему значению объема раствора кислоты, пошедшего на титрования (из 3-5 параллельных проб)

$$C(1/1HCl) = \frac{C(\frac{1}{2} Na_2B_4O_7) \cdot V(Na_2B_4O_7)}{VHCl}$$

$$T(HCl) = \frac{T(Na_2B_4O_7) \cdot V(Na_2B_4O_7) \cdot M(\frac{1}{1} HCl)}{M(\frac{1}{2} Na_2B_4O_7) \cdot V(HCl)}$$

Рассчитывают ошибку титрования.

4.2.1.3 *Приготовление стандартного раствора гидроксида натрия C($^1/_1$NaOH) = 0,1 моль/дм^3*

1. Рассчитывают массу навески необходимой для приготовления заданного объема $V(NaOH)$ раствора с заданной концентрацией $C(\frac{1}{1} NaOH)$ рассчитывают по формуле:

$$m_{расч.} = M(\frac{1}{1} NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot C(\frac{1}{1} NaOH)$$

Навеску берут в бюксе для взвешивания на аналитических весах.

Навеску гидроксида натрия количественно переносят водой в мерную колбу заданного объема, приливают дистиллированную воду примерно до половины и растворяют гидроксида натрия перемешиванием. Дают

раствору остыть до комнатной температуры, доводят колбу до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и вновь перемешивают.

Стандартизацию полученного раствора гидроксида натрия проводят по раствору стандарта хлороводородной кислоты (приготовленного по пункту 4.2.1.2). Для этого аликвотную часть раствора хлороводородной кислоты титруют приготовленным гидроксида натрия в присутствии индикатора фенолфталеина (pH в точке эквивалентности составляет 7; pT для фенолфталеина 9,0) до окрашивания раствора в бледно-розовый цвет.

Расчет характеристик стандартного раствора гидроксида натрия проводят по среднему значению объема раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрования (из 3-5 параллельных проб). Результаты заносят в таблицу 4.2:

Результаты стандартизации раствора гидроксида натрия.

Таблица 4.2

№ п/п	V*(HCl)*, см^3	C(*1/1HCl*), моль/дм^3	V*(NaOH)*, см^3	C(*$^1/_1$NaOH)*, моль/дм^3	T*(NaOH)*, г/см^3

$$C(1/1NaOH) = \frac{C(\frac{1}{1}HCl)\cdot V(HCl)}{V(NaOH)}$$

$$T(NaOH) = \frac{T(HCl)\cdot V(HCl)\cdot M(\frac{1}{1}NaOH)}{M(\frac{1}{1}HCl)\cdot V(NaOH)}$$

Стандартизацию раствора щелочи производят ежедневно.

Рассчитывают ошибку титрования.

4.2.1.4 *Контрольная задача. Определение уксусной кислоты.*

1. Аликвотную часть раствора уксусной кислоты неизвестной концентрации титруют стандартным раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора фенолфталеина (pH в точке эквивалентности для 0,1М раствора составляет 8,9; pT для фенолфталеина 9,0) до окрашивания раствора в бледно-розовый цвет.

Титрование повторяют 3-5 раз. Результаты заносят в таблицу 4.3:

Результаты титрования уксусной кислоты.

Таблица 4.3.

№ п/п	V*(NaOH)* см^3	C(*$^1/_1$NaOH)*, моль/дм^3	V*(CH_3COOH)*, см^3	C(*$^1/_1CH_3COOH$)*, моль/дм^3	T*(CH_3COOH)*, г/см^3

Неизвестную концентрацию кислоты рассчитывают по среднему значению объема раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрования (из 3-5 параллельных проб):

$$C(\tfrac{1}{1}\,CH_3COOH) = \frac{C(\tfrac{1}{1}\,NaOH)\cdot V(NaOH)}{V(CH_3COOH)}$$

$$T(CH_3COOH) = \frac{T(NaOH)\cdot(NaOH)\cdot M(\tfrac{1}{1}\,CH_3COOH)}{M(\tfrac{1}{1}\,NaOH)\cdot V(CH_3COOH)}$$

Рассчитывают ошибку титрования.

4.2.2 Контрольная задача. Определение карбоната и гидроксида натрия при совместном присутствии.

Определение компонентов смесей $NaOH + Na_2CO_3$ и $Na_2CO_3 + NaHCO_3$ в растворе основано на титровании его стандартным раствором HCl сначала в присутствии индикатора фенолфталеина и затем — метилового оранжевого.

При титровании раствора смеси $NaOH + Na_2CO_3$ по фенолфталеину фиксируется момент титрования, когда оттитрованы $NaOH$ и Na_2CO_3 до $NaHCO_3$ расход титранта при этом составит V_1. При титровании этого раствора по метиловому оранжевому $NaHCO_3$ титруется до угольной кислоты, расход титранта составит V_2, причем $V_1 > V_2$. Объем титранта V_2 эквивалентен содержанию Na_2CO_3, $f_{экв}\left(Na_2CO_3\right)$ = 1/1, а $V_1 - V_2$ эквивалентен содержанию $NaOH$. Для пояснения сказанного титрование раствора смеси $NaOH + Na_2CO_3$ схематично изображено на рис. 4.1.

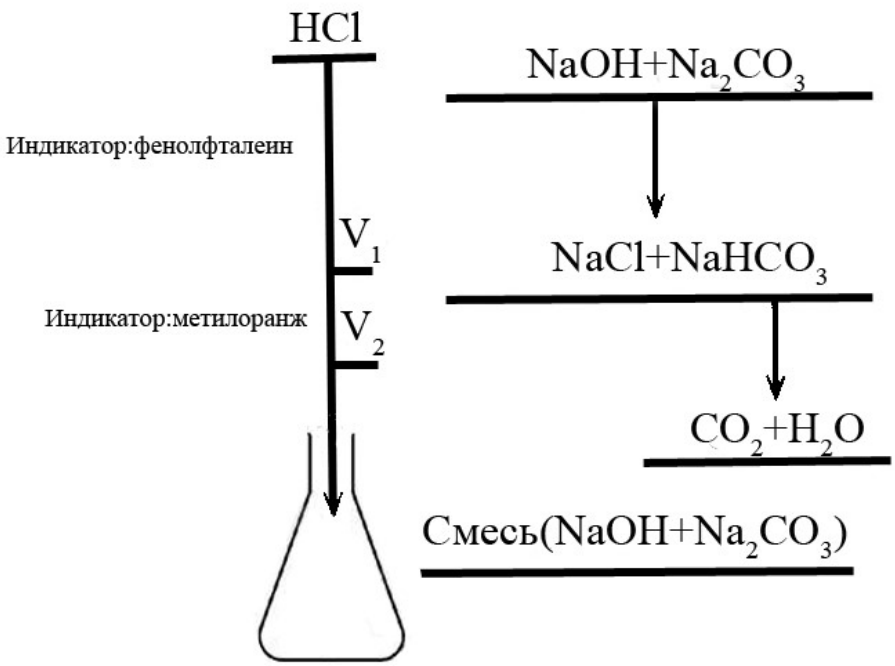


Рис. 4.1. Схема титрования раствора смеси $NaOH + Na_2CO_3$.

Ход работы:

1. Отбирают пипеткой аликвотные части раствора $V_п$ из мерной колбы $V_к$ и переносят их в колбы для титрования, добавляют 3 капли раствора фенолфталеина и медленно при перемешивании титруют стандартным раствором HCl до обесцвечивания розовой окраски. Фиксируют расход титранта — V_1.

Добавляют в титруемый раствор 1 каплю раствора метилового оранжевого и продолжают титрование до перехода окраски раствора из желтой в оранжевую, расход титранта — V_2. Титрование повторяют 3-5 раз.

Результаты заносят в таблицу 4.4:

Результаты титрования раствора
смеси карбоната и гидроксида натрия.

Таблица 4.4.

№ п/п	V_1, см^3	V_2, см^3	$V_к$, см^3	$V_п$, см^3	C(1/1HCl), моль/дм^3

По результатам 3-5 титрований находят средние значения V_1 и V_2. Содержание компонентов смеси рассчитывают по следующим формулам:

$$m(Na_2CO_3) = \frac{C(\frac{1}{1} HCl) \cdot V_2 \cdot M(Na_2CO_3) \cdot V_K}{1000 \cdot V_П}$$

$$m(NaOH) = \frac{C(\frac{1}{1} HCl) \cdot (V_1 - V_2) \cdot M(NaOH) \cdot V_K}{1000 \cdot V_П}$$

4.2.3 Контрольная задача. Определение карбоната и гидрокарбоната натрия при совместном присутствии.

При титровании раствора смеси Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ по фенолфталеину фиксируется момент титрования, когда Na_2CO_3 оттитрован до $NaHCO_3$,— расход титранта V_1, а при титровании по метиловому оранжевому, когда оба компонента оттитрованы до угольной кислоты,— расход титранта V_2, причем $V_1 < V_2$. Объем титранта V_1 эквивалентен содержанию Na_2CO_3 — $f_{экв}\left(Na_2CO_3\right)$ = 1/1, а V_2—V_1 эквивалентен содержанию $NaHCO_3$. Схема титрования раствора смеси $Na_2CO_3 + NaHCO_3$ приведена на рис. 4.2.

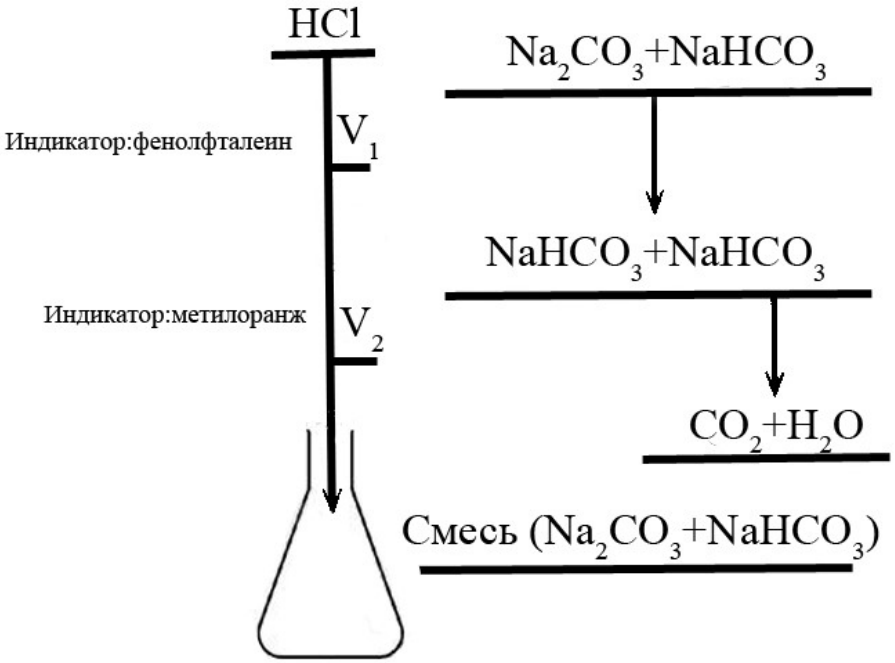


Рис. 4.2. Схема титрования раствора смеси $Na_2CO_3 + NaHCO_3$.

Ход работы:

1. Титрование смеси по фенолфталеину и метиловому оранжевому проводят по п. 4.2.2.

Содержание компонентов смеси рассчитывают по следующим формулам:

$$m(Na_2CO_3) = \frac{C(\frac{1}{1} HCl) \cdot V_1 \cdot M(Na_2CO_3) \cdot V_K}{1000 \cdot V_П}$$

$$m(NaHCO_3) = \frac{C(\frac{1}{1} HCl) \cdot (V_2 - V_1) \cdot M(NaHCO_3) \cdot V_K}{1000 \cdot V_П}$$

4.3 Вопросы для самоподготовки.

1. Какова роль кривых титрования?

В каких координатах строят кривые в разных методах титрования?

Обязательно ли совпадение точки эквивалентности и конечной точки титрования?

Назовите факторы, влияющие на вид кривой титрования (величина скачка, положение точки эквивалентности, наклон ветвей).

Можно ли оттитровать в водном растворе прямым способом борную кислоту. Соли аммония, ацетат-ион?

Сколько скачков на кривых титрования щавелевой, серной, этилендиаминтетрауксусной, угольной и фосфорной кислот гидроксидом натрия; карбоната натрия, фосфата натрия и гидрозина соляной кислоты?

Почему скачок титрования борной кислоты увеличивается в присутствии глицерина?

Укажите на кривых титрования области буферного действия, а также точку с максимальной буферной ёмкостью.

Как оттитровать угольную кислоту по второй ступени, фосфорную кислоту по третьей ступени?

Какие приёмы используют для титрования кислот и оснований с константами менее 10^{-8}?

Какие приёмы используют для титрования смеси электролитов с близкими константами?

Рассчитайте эквивалентную массу карбоната натрия, бикарбоната натрия, тетрабората натрия, карбоната кальция, оксалата натрия, иодата калия, оксида ртути, щавелевой кислоты, янтарной кислоты, бензойной кислоты, бифталата калия, бииодата калия.

Назовите вторичные стандартные растворы, применяемые в методе кислотно-основного титрования.

Почему раствор щёлочи не должен содержать карбонат-ион? Перечислите несколько способов приготовления раствора щёлочи, не содержащего карбонат-ион.

Как меняется вид кривой (величина скачка, положение точки эквивалентности) при изменении: а) концентрации растворов; б) констант диссоциации кислот и оснований; в) температуры?

Каковы предельные значения концентрации кислот и оснований, а также константы диссоциации кислот и оснований, при которых наблюдается скачок титрования?

Можно ли прямым методом титровать борную кислоту, соли аммония, соли уксусной муравьиной, щавелевой кислот, угольную кислоту по второй ступени и фосфорную кислоту по третьей ступени?

При каком условии возможно реальное титрование смеси кислот (или многоосновных кислот по ступеням)? Можно ли оттитровать по ступеням щавелевую, серную кислоту?

Изложите сущность ионной, хромофорной и ионно-хромофорной теорий индикаторов.

5 Перманганатометрия.

5.1 Цель и задачи работы.

Закрепление знаний теории окислительно-восстановительных равновесий и титриметрического анализа с применением окислительно-восстановительных реакций. Получение навыков титрования и проведения расчетов результатов анализа и их обработка. Освоение способов прямого, заместительного титрования и титрования по остатку. Контрольная задача — определение восстановителей в растворах неизвестной концентрации.

5.2 Программа работы

5.2.1 Перманганатометрическое определение железа (II) в растворе

Оборудование и реактивы:

1. Бюретка объемом 25 см^3;

Мерные колбы объемом 100, 250 и 500 см^3 ;

Колбы для титрования объемом 250 см^3 ;

Пипетки Мора на 5, 10, 15, 25 см^3;

Аналитические весы с разновесами;

Набор ареометров;

Щавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, х.ч. или ч.д.а.;

Перманганат калия $KMnO_4$, х.ч. или ч.д.а.;

Серная кислота, раствор $C(\frac{1}{2} H_2SO_4)$ = 2 моль/дм^3;

Фосфорная кислота, раствор $C(\frac{1}{3} H_3PO_4)$ = 6 моль/дм^3;

Соль Мора, раствор $C\left(\frac{1}{1}(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2\right)$ = 0,5 моль/дм^3;

Хлороводородная кислота, раствор $C(1/1 HCl)$ = 1 $моль/дм^3$;

Оксалат аммония, раствор $C(\frac{1}{1}(NH_4)_2C_2O_4)$ = 1 $моль/дм^3$;

Индикатор метиловый оранжевый, раствор $\omega = 0{,}1\%$.;

Нитрат серебра, водный раствор, ω = 1%;

Азотная кислота, $HNO_3(1:1)$.;

Хлорид кальция, раствор

5.2.1.1 *Приготовление первичного стандарта щавелевой кислоты* $C(1/2H_2C_2O_4) = 0{,}1\,моль/дм^3$

Выполняют по п.4.2.1.1. из реактива $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ квалификации х.ч. учитывая, что $f_{экв}(H_2C_2O_4) = 1/2$. Раствор следует готовить примерно такой же концентрации, как раствор $KMnO_4$.

5.2.1.2 *Приготовление и стандартизация рабочего раствора перманганата калия (вторичного стандарта)* $C(1/5\,KMnO_4)$ *=0,1 моль/дм³*

Применяемый для приготовления растворов титранта твердый перманганат калия всегда в какой-то степени загрязнён диоксидом марганца, катализирующим процесс разложения перманганата в растворе. Удаление диоксида марганца фильтрованием заметно повышает устойчивость растворов перманганата. Фильтрование следует проводить спустя некоторое время после приготовления раствора, чтобы произошло полное окисление примесей в воде, для ускорения реакции окисления раствор можно прокипятить. Для фильтрования нельзя применять бумажный фильтр, так как целлюлоза реагирует с перманганатом, образуя диоксид марганца.

Разложение раствора $KMnO_4$ ускоряется на свету, при нагревании, под действием кислот, оснований, ионов Mn^{2+} и диоксида марганца:

$$4MnO_4^- + 2H_2O = 4MnO_2 + 4OH^- + 3O_2$$

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O = 5MnO_2 + 4H^+$$

Стандартные растворы $KMnO_4$ хранят в темном месте в темных склянках со стеклянными пробками.

Для установки характеристик раствора перманганата обычно используют свежеперекристаллизованную щавелевую кислоту $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, оксалат натрия $Na_2C_2O_4$ или оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$. Реакцию между перманганат- и оксалат-ионами в кислой среде можно записать:

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O.$$

Ход работы:

1. Рассчитывают навеску, учитывая, что $f_{экв}(KMnO_4) = 1/5$ (кислая среда);

На технических весах в стеклянном бюксе взвешивают рассчитанную навеску исходного перманганата калия.

Количественно переносят навеску дистиллированной водой в мерную колбу, растворяют при перемешивании и доводят раствор до метки дистиллированной водой.

Свежеприготовленный раствор $KMnO_4$ переносят в стакан, нагревают до кипения и поддерживают эту температуру приблизительно 1 ч. Затем раствор охлаждают и фильтруют через стеклянный, пористый фильтр.

Можно перед фильтрованием оставить раствор при комнатной температуре на несколько дней.

Аликвотную часть раствора щавелевой кислоты 10 см^3 переносят пипеткой в коническую колбу для титрования, добавляют 10 см^3 раствора H_2SO_4 и нагревают на водяной бане примерно до 75-80^{0}С. В начале титрования следует приливать из бюретки раствор $KMnO_4$ к горячему раствору оксалата по каплям. Каждую следующую каплю прибавляют после того, как исчезнет окраска от предыдущей. Титрование заканчивают, когда избыточная капля раствора $KMnO_4$ окрасит раствор в бледно-розовый цвет, не исчезающий 1 мин.

Проводят 3-5 титрований. Результаты заносят в **таблицу 5.1**:

Результаты стандартизации раствора перманганата калия.

Таблица 5.1

№ п/п	V($H_2C_2O_4$), см^3	C(1/2$H_2C_2O_4$), моль/дм^3	V($KMnO_4$), см^3	C(1/5$KMnO_4$), моль/дм^3	T($KMnO_4$), г/см^3

Используя средний объем титранта, затраченного на титрование, рассчитывают характеристики раствора $KMnO_4$. При расчете учитывают, что в точке эквивалентности число молей эквивалента титруемого вещества и титранта равны: $n\left(\frac{1}{2} Na_2C_2O_4\right) = n\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right)$.

5.2.1.3 Контрольная задача. Определение железа (II)

В сернокислом растворе реакция окисления ионов железа (II)

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

протекает быстро и количественно. H_3PO_4 вводят для обесцвечивания раствора Fe^{3+}, имеющего желтую окраску и затрудняющего фиксирование конечной точки титрования по окраске перманганата,— образуется бесцветный комплекс $Fe\left(HPO_4\right)^+$, одновременно улучшаются условия титрования, так как понижается реальный потенциал пары Fe^{3+}/Fe^{2+}.

Ход работы:

1. Аликвотную часть исследуемого раствора соли железа (II) переносят пипеткой в коническую колбу, прибавляют 10 см^3 раствора H_2SO_4 и 2—3 см^3 раствора H_3PO_4 **(в отсутствие Cl$^-$).**

Холодный раствор медленно, при тщательном перемешивании титруют раствором $KMnO_4$ до появления не исчезающей в течение 1 мин розовой окраски. Титрование повторяют не менее 3 раз. Результаты заносят в **таблицу 5.2**:

Результаты титрования раствора железа (II) перманганатом калия.

Таблица 5.2.

№ п/п	V($KMnO_4$), см^3	C(1/5$KMnO_4$), моль/дм^3	V(*Fe(II)*, см^3	C(1/1 *Fe(II)*, моль/дм^3	T(1/1 *Fe(II)*, г/см^3

Используя средний объем титранта, израсходованного на титрование, рассчитывают содержание железа (II), учитывая, что в точке эквивалентности $n\left(\frac{1}{1} FeSO_4\right) = n\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right)$. Содержание $FeSO_4$ (в $г$) вычисляют по формулам:

$$m(FeSO_4) = \frac{C(\frac{1}{5} KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) \cdot M(\frac{1}{1} FeSO_4) \cdot V_K}{1000 \cdot V_П}$$

$$m(FeSO_4) = \frac{T(KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) \cdot M(\frac{1}{1} FeSO_4) \cdot V_K}{M(\frac{1}{5} KMnO_4) \cdot V_П}$$

где $V_K, V_П$ — вместимость колбы и пипетки соответственно.

5.2.2 Перманганатное определение ионов Ca^{2+}

Ионы Ca^{2+} определяют косвенно. Для этого ионы Ca^{2+} осаждают раствором оксалата аммония, взятом в избытке:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} = \downarrow CaC_2O_4$$

Осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной водой и затем растворяют на фильтре в разбавленной серной кислоте (ПР$_{CaSO_4} = 9{,}1 \cdot 10^{-6} \rangle\rangle$ ПР$_{CaC_2O_4} = 2{,}3 \cdot 10^{-9}$), при этом образуется эквивалентное количество щавелевой кислоты, которую титруют стандартным раствором перманганата калия:

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Ход работы:

1. Исследуемый раствор, содержащий Ca^{2+}, в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Аликвотную часть анализируемого раствора переносят пипеткой в химический стакан объемом 200—250 см^3, добавляют 100 см^3 дистиллированной воды, 1—2 см^3 раствора HCl, 1—2 капли индикатора метилового оранжевого и нагревают до 70—80°С.

Медленно, по каплям (1—2 капли в 1 секунду), при непрерывном перемешивании добавляют 1,5-кратный избыток нагретого раствора оксалата аммония.

После добавления раствора осадителя прибавляют по каплям при перемешивании разбавленный раствор аммиака до исчезновения розовой окраски раствора и оставляют раствор с осадком на 1 часа на кипящей водяной

бане для созревания осадка. Параллельно проводят осаждение не менее трех проб.

Созревший осадок оксалата кальция количественно переносят на плотный фильтр и тщательно промывают несколько раз небольшими порциями разбавленного раствора оксалата аммония для удаления ионов Cl^-. Признаком конца промывания может служить отсутствие белого осадка при действии на порцию (2—3 капли) промывных вод, подкисленную HNO_3, раствором $AgNO_3$.

Затем промывают осадок дистиллированной водой для удаления избытка оксалат-ионов (отсутствие белого осадка при действии раствора Ca^{2+} на 2—3 капли промывных вод). Большого избытка промывных вод следует избегать, так как это может вызвать заметные потери за счет растворения осадка оксалата кальция.

Бумажный фильтр прокалывают в центре острием стеклянной палочки, которую обмывают над фильтром серной кислотой, и тщательно промывают его 40—50 см^3 раствора H_2SO_4 и 2 раза дистиллированной водой порциями по 10 см^3.

Полученный раствор $H_2C_2O_4$ нагревают на водяной бане до 70— 80°С и титруют стандартным раствором $KMnO_4$ до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей 1 минуту. Результаты заносят в **таблицу 5.3**:

Результаты титрования раствора щавелевой кислоты раствором перманганата калия.

Таблица 5.3.

№ п/п	$V(H_2C_2O_4)$, см^3	$C(1/2H_2C_2O_4)$, моль/дм^3	$V(KMnO_4)$, см^3	$C(1/5KMnO_4)$, моль/дм^3	$T(KMnO_4)$, г/см^3

Расчет содержания Ca^{2+} проводят с учетом того, что их содержание эквивалентно содержанию оксалат-ионов. В точке эквивалентности

$$n\left(\tfrac{1}{2}Ca^{2+}\right) = n\left(\tfrac{1}{2}CaC_2O_4\right) = n\left(\tfrac{1}{2}H_2C_2O_4\right) = n\left(\tfrac{1}{5}KMnO_4\right),$$

$$n\left(\tfrac{1}{2}Ca^{2+}\right) = n\left(\tfrac{1}{5}KMnO_4\right)$$

Содержание Ca^{2+} (в г) рассчитывают по формулам:

$$m(Ca^{2+}) = \frac{C(\tfrac{1}{5}KMnO_4)\cdot V(KMnO_4)\cdot M(\tfrac{1}{2}Ca^{2+})\cdot V_K}{1000\cdot V_П}$$

$$m(Ca^{2+}) = \frac{T(\tfrac{1}{5}KMnO_4)\cdot V(KMnO_4)\cdot M(\tfrac{1}{2}Ca^{2+})\cdot V_K}{M(\tfrac{1}{5}KMnO_4)\cdot V_П}$$

Расчёт относительной погрешности

$D,\%(CaCl_2)=$

5.3 Вопросы для самоподготовки.

1. Чем определяется величина скачка на кривой титрования? Приведите примеры приёмов увеличения скачка титрования.

В каких случаях кривая титрования симметрична, а в каких — асимметрична относительно точки эквивалентности? Приведите примеры.

Каковы особенности приготовления стандартного раствора $KMnO_4$ и условия его хранения?

Какими химическими реакциями, протекающими в растворе, обуславливается изменение концентрации перманганата калия?

Почему фактор эквивалентности $KMnO_4$ различен при проведении реакций в кислой, щелочной или нейтральной средах? Рассчитайте его значение в этих средах.

Какие вещества применяют для установки характеристик раствора $KMnO_4$? Какие требования к ним предъявляют?

Назовите первичные стандарты, применяемые для установления концентрации перманганата калия.

Напишите уравнение реакции взаимодействия перманганат-иона с оксалат-ионом.

Как определить перманганатометрическим методом вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами, например Ca^{2+}?

Как определить окислители перманганатометрическим методом: $Fe^{3+}, KClO_3, K_2Cr_2O_7$?

Назовите окислители и восстановители, применяемые для предварительного окисления и восстановления титруемых веществ.

Какие восстановители применяют для предварительного восстановления железа (III)? Напишите реакции.

Объясните роль защитных смесей при титровании железа (II) перманганатом калия в присутствии хлорид-иона.

Назовите компоненты смеси Рейнгарда-Циммермана и объясните их роль в процессе титрования железа (II).

В каких условиях проводят определение ионов Fe^{2+} при отсутствии хлорид-ионов перманганатометрическим методом?

Вычислите молярную концентрацию эквивалентов раствора $KMnO_4$ с Т= 0,005815 г/см^3 при использовании его в качестве титра в кислой и нейтральной средах.

В мерной колбе объемом 100 см^3 приготовлен раствор, содержащий 0,6384 г Na_2CO_3. Какой объём 0,09349 $(моль \cdot экв)/л$ раствора $KMnO_4$ будет израсходован на титрование 10,00 см^3 раствора оксалата натрия? Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, пользуясь таблицей окислительно-восстановительных потенциалов.

На титрование раствора $FeSO_4$ израсходовано 17,25 см^3 раствора $KMnO_4$ с $T_{KMnO_4/Fe^{2+}} = 0,01406\, г/мл$.. Сколько граммов железа содержится в пробе?

6 Иодометрия и иодометрия

6.1 Цель и задачи работы.

Закрепление знаний теории окислительно-восстановительного равновесия и титриметрического анализа с применением окислительно-восстановительных реакций. Получение навыков титрования и проведения расчетов результатов анализа и их обработки. Контрольная задача – определение окислителей в растворах неизвестной концентрации.

Оборудование и реактивы:

1. Бюретка объемом 25 см^3;

Мерные колбы объемом 100, 250 и 500 см^3 ;

Колбы для титрования объемом 250 см^3 ;

Пипетки Мора объемом 5, 10, 15, 25 см^3;

Аналитические весы с разновесами;

Набор ареометров;

Бихромат калия $K_2Cr_2O_7$, х.ч. или ч.д.а.;

Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$, х.ч. или ч.д.а.;

Иодид калия KI , х.ч. или ч.д.а.;

Серная кислота, раствор $C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)$ = 2 моль/дм^3;

Сульфат меди (II), раствор $C\left(\frac{1}{1}CuSO_4\right)$ = 0,5 моль/дм^3;

Крахмал, водный раствор.

6.2 Программа работы

6.2.1 Иодометрическое определение меди (II) в растворе

6.2.1.1 *Приготовление первичного стандарта бихромата калия $C(1/6K_2Cr_2O_7)$ = 0,05 моль/дм^3*

Выполняют по п. 4.2.1.1. из реактива $K_2Cr_2O_7$ квалификации х.ч учитывая, что $f_{экв.}\left(K_2Cr_2O_7\right)=\frac{1}{6}$.

6.2.1.2 *Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия $C(1/1Na_2S_2O_3)$ = 0,05 моль/дм^3(вторичного стандарта)*

Выполняют по п. 4.2.1.1. из реактива $Na_2S_2O_3$ квалификации х.ч учитывая, что $f_{экв.}\left(Na_2S_2O_3\right)=\frac{1}{1}$. Для приготовления растворов рекомендуется свежепрокипяченная (в течение часа) вода, так как бактерии разлагают

растворы тиосульфата. ***Для подавления роста бактерий можно добавлять такие вещества, как хлороформ, бензоат натрия или*** HgI_2**.** Кипячение воды и добавление небольших количеств (0,1 г/ дм^3) Na_2CO_3 способствует удалению CO_2, влияющего на характеристики раствора. Раствор хранят в темном месте в хорошо закрытой посуде. Стандартизацию раствора $Na_2S_2O_3$ проводят обычно через 5—7 дней.

6.2.1.3 *Стандартизация рабочего раствора тиосульфата натрия (вторичного стандарта).*

Важнейшими факторами, определяющими устойчивость раствора тиосульфата, являются значения pH, присутствие микроорганизмов, концентрация раствора, присутствие атмосферного кислорода, примесей ионов тяжелых металлов (катализаторов окисления тиосульфата кислородом воздуха), воздействие прямого солнечного света.

Первичными стандартами для растворов $Na_2S_2O_3$ **могут быть окислители:** $K_2Cr_2O_7, KBrO_3, KH(IO_3)_2$**,** выделяющие при взаимодействии с избытком иодид-ионов эквивалентное количество иода, который титруют стандартизируемым раствором тиосульфата. Способ стандартизации бихроматом калия основан на реакциях:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Ход работы:

1. В коническую колбу для титрования переносят пипеткой аликвотную часть раствора установочного вещества $K_2Cr_2O_7$, добавляют 10 см^3 раствора H_2SO_4 и 1 г кристаллического KI (или соответствующий объем его концентрированного раствора).

Колбы закрывают стеклянными пробками, содержимое перемешивают, дают постоять 5—10 мин в темном месте пока не завершится реакция.

Выделившийся I_2 титруют раствором $Na_2S_2O_3$ до тех пор, пока окраска не станет слабо-желтой.

Затем титруемый раствор разбавляют водой приблизительно в 2 раза, добавляют индикатор крахмал и продолжают титрование до перехода окраски раствора из синей в светло-зеленую (ионы Cr^{3+}).

Проводят 3-5 титрований. Результаты заносят в **таблицу 6.1**:

Результаты стандартизации раствора тиосульфата натрия.

Таблица 6.1.

№ п/п	$V(K_2Cr_2O_7)$, См^3	$C(1/6K_2Cr_2O_7)$, моль/дм^3	$V(Na_2S_2O_3)$, см^3	$C(1/1Na_2S_2O_3)$, моль/дм^3	$T(Na_2S_2O_3)$, г/см^3

Используя средний объем титранта, затраченного на титрование, рассчитывают характеристики раствора $Na_2S_2O_3$. При расчете учитывают, что в точке эквивалентности число молей эквивалента титруемого вещества и титранта равны: $n\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=n\left(\frac{1}{1}Na_2S_2O_3\right)$.

6.2.1.4 Контрольная задача: Определение меди (II).

Определение основано на взаимодействии ионов Cu^{2+} и I^- и последующем титровании образовавшегося в эквивалентном количестве I_2 стандартным раствором $Na_2S_2O_3$.

$$2Cu^{2+}+4I^-=\downarrow 2CuI+I_2$$

$$I_2+2S_2O_3^{2-}=2I^-+S_4O_6^{2-}$$

Ход определения:

1. Исследуемый раствор, содержащий ионы Cu^{2+}, в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Аликвотные части анализируемого раствора пипеткой переносят в 3 конические колбы для титрования, добавляют по 2—3 г твердого KI и 5 см^3 раствора H_2SO_4.

Колбы закрывают стеклянными пробками, которые перед титрованием обмывают дистиллированной водой и оставляют на 10-15 мин в темном месте.

Выделившийся I_2 после завершения реакции титруют стандартным раствором $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала.

Результаты заносят **в таблицу 6.2:**

Результаты титрования раствора, содержащего ионы Cu^{2+}, раствором тиосульфата натрия.

Таблица 6.2.

№ п/п	$V(Na_2S_2O_3)$, см^3	$C(1/1Na_2S_2O_3)$, моль/дм^3	$V(Cu^{2+})$, см^3	$C(1/1\ Cu^{2+})$, моль/дм^3	$T(Cu^{2+})$, г/см^3

Используя средний объем титранта, израсходованного на титрование, рассчитывают содержание меди (II), учитывая, что в точке эквивалентности $n\left(\frac{1}{1} Cu^{2+}\right) = n\left(\frac{1}{1} S_2O_3^{2-}\right)$. Содержание Cu^{2+} **(в г)** вычисляют по формулам:

$$m(Cu^{2+}) = \frac{C(\frac{1}{1} Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot M(\frac{1}{1} Cu^{2+}) \cdot V_K}{1000 \cdot V_П}$$

$$m(Cu^{2+}) = \frac{T(\frac{1}{1} Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot M(\frac{1}{1} Cu^{2+}) \cdot V_K}{M(\frac{1}{1} Na_2S_2O_3) \cdot V_П}$$

где $V_K, V_П$ — вместимость колбы и пипетки соответственно.

6.2.2 Определение глюкозы в соке методом обратной иодиметрии

Определение основано на окислении альдоз щелочным раствором иода, который в условиях определения не окисляет кетозы. Глюкоза окисляется количественно по уравнению:

$CH_2OH\left(CHOH\right)_4 CHO + I_2 + 3NaOH \rightarrow CH_2OH\left(CHOH\right)_4 COONa + 2NaI + 2H_2O$.

После окончания реакции избыток иода, не вступивший в реакцию, оттитровывают раствором тиосульфата натрия. Присутствие в анализированном соке фруктозы (кетозы) и сахарозы (невосстанавливающего дисахарида) практически не влияют на результаты титрования. Для получения точных данных необходим значительный избыток раствора иода (в 2-3 раза больше, чем по уравнению реакции) и пропорциональное ему количественно щёлочи, так как при недостатке щёлочи возможно неполное окисление глюкозы, а её избыток вызывает окисление фруктозы.

Ход работы

6.2.2.1 *Приготовление раствора иода* $C\left(\frac{1}{2} I_2\right)$ *= 0,1000 моль/дм^3 (первичный стандарт готовят из фиксанала)*

6.2.2.2 *Приготовление и стандартизация вторичного стандарта раствора тиосульфата натрия* $C\left(\frac{1}{1} Na_2S_2O_3\right)$ *=0,1000 моль/дм^3 проводят по пункту 6.2.1.2. и 6.2.1.3.*

Результаты заносят в таблицу 6.4. (см. пункт 6.4.2.)

6.2.2.3 *Контрольная задача. Определение глюкозы в соке*

1. В коническую колбу помещают 5,0 см^3 анализируемого сока, содержащего не более 0,05 г глюкозы пипеткой добавляют 15,0 см^3 раствора иода. При непрерывном перемешивании из бюретки приливают 15,0 см^3 раствора гидроксида натрия. Колбу закрывают пробкой, помещают в затемнённое место на 15 минут, затем подкисляют 15 см^3 раствора серной кислоты.

2. Титруют раствором тиосульфата натрия до слабо-жёлтой окраски. При добавлении крахмала раствор приобретает синюю окраску. Титрование продолжают до обесцвечивания раствора.

3. Титрование повторяют 3-5 раз, результаты заносят в таблицу 6.5. (см. пункт 6.4.2.).

4. Используя средний объём титранта, израсходованного на титрование, рассчитывают концентрацию глюкозы, используя закон эквивалентов для обратного титрования:

$$C\left(\tfrac{1}{1}C_6H_{12}O_6\right)=\frac{C\left(\tfrac{1}{2}I_2\right)\cdot V_{I_2}-C\left(\tfrac{1}{1}Na_2S_2O_3\right)\cdot V\left(Na_2S_2O_3\right)}{V_{\text{ал}}}.$$

6.3 Оформление лабораторного журнала

6.3.1 Определение меди (II) методом заместительной иодометри

1. Цели и задачи работы.

2. Расчёт навески, необходимой для приготовления 100,0 см^3 раствора с концентрацией $C\left(\tfrac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)$= 0,05000 моль/дм^3.

Ход приготовления первичного стандарта.

3. Расчёт навески, необходимой для приготовления 1000,0 см^3 раствора с концентрацией $C\left(\tfrac{1}{1}Na_2S_2O_3\right)$=0,05000 моль/дм^3 .

Ход приготовления вторичного стандарта.

4. Уравнения реакций стандартизации $Na_2S_2O_3$ в молекулярном и ионном виде, электронно-ионный баланс:

$$K_2Cr_2O_7+KI+H_2SO_4\rightarrow$$

$$I_2+Na_2S_2O_3\rightarrow$$

Факторы эквивалентности, закон эквивалентов.

Ход стандартизации.

5.Уравнение реакции титрования сульфата меди (II) в молекулярном ионном виде, электронно-ионной баланс:

$$CuSO_4+KI\rightarrow$$

$$I_2 + Na_2S_2O_4 \rightarrow$$

Ход определения.

Результаты титрования раствора сульфата меди (II).

Таблица 6.1.

№ п/п	$V\left(Cu^{2+}\right)$, см^3	$C\left(\frac{1}{1} Na_2S_2O_3\right)$, моль/дм^3	$V\left(Na_2S_2O_3\right)$, см^3	$V_{ср.}\left(Na_2S_2O_3\right)$, см^3	C(1/1 Cu^{2+}), моль/дм^3	T(Cu^{2+}), г/см^3
1	10,0	Из таблицы 7.1				
2	10,0					
3	10,0					

6.Расчёт результатов определения сульфата меди (II).

Привести расчетные формулы и расчёты (точность расчётов четыре значащие цифры для массы 0,0001 г)

Результаты определения сульфата меди (II)

Таблица 6.2.

$C\left(\frac{1}{1} CuSO_4\right)$, моль/дм^3	$T\left(CuSO_4\right)$, г/см^3	$n\left(\frac{1}{1} CuSO_4\right)$, моль	$\nu\left(CuSO_4\right)$, моль	$m\left(CuSO_4\right)$, г
$C\left(\frac{1}{1} Cu^{2+}\right)$, моль/дм^3	$T\left(Cu^{2+}\right)$, г/см^3	$n\left(\frac{1}{1} Cu^{2+}\right)$, моль	$\nu\left(Cu^{2+}\right)$, моль	$m\left(Cu^{2+}\right)$, г

7. Расчёт относительной погрешности:

$$D\%\left(CuSO_4\right) =$$

6.3.2 Определение глюкозы в соке методом обратной иодиметрии

1. Цели и задачи работы.

2. Расчёт навески, необходимой для приготовления 1,0 дм^3 раствора с концентрацией $C\left(\frac{1}{2}\ I_2\right)$= 0,1000 моль/дм^3.

Ход приготовления первичного стандарта.

3. Расчёт навески, необходимой для приготовления 1000,0 см^3 раствора с концентрацией $C\left(\frac{1}{1} Na_2S_2O_3\right)$=0,05000 моль/дм^3 .

Ход приготовления вторичного стандарта.

4. Уравнения реакций стандартизации $Na_2S_2O_3$ в молекулярном и ионном виде, электронно-ионный баланс:

$$K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$$

$$I_2 + Na_2S_2O_3 \rightarrow$$

Факторы эквивалентности, закон эквивалентов.

Ход стандартизации.

Результаты стандартизации раствора тиосульфата натрия.

Таблица 6.3.

№ п/п	$V(K_2Cr_2O_7)$, см^3	$C(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)$, моль/дм^3	$V(Na_2S_2O_3)$, см^3	$V_{ср.}(Na_2S_2O_3)$, см^3	$C(\frac{1}{1}Na_2S_2O_3)$, моль/дм^3	$T(Na_2S_2O_3)$, г/см^3
1	10,0	0,05000				
2	10,0	0,05000				
3	10,0	0,05000				

Расчёт $C(\frac{1}{1}Na_2S_2O_3)$ и $T(Na_2S_2O_3)$.

5. Уравнение титрования глюкозы:

$$CH_2OH(CHOH)_4CHO + I_2 + 3NaOH \rightarrow CH_2OH(CHOH)_4COONa + 2NaI + 2H_2O$$

Факторы эквивалентности, закон эквивалентов.

Ход определения

Результаты титрования глюкозы

Таблица 6.4.

№	$V_{ал}$, См^3	$C(1/2\ I_2)$, моль/дм^3	$V(I_2)$, см^3	$C(1/1Na_2S_2O_3)$, моль/дм^3	$V(Na_2S_2O_3)$, см^3	$V_{ср}(Na_2S_2O_3)$, см^3	$C(1/1C_6H_{12}O_6)$, моль/дм^3
1	5,0	0,1000	15,0	Из табл. 7.1			
2	5,0	0,1000	15,0				
3	5,0	0,1000	15,0				

6.Расчёт результатов определения глюкозы

Привести расчетные формулы и расчёты (точность расчётов четыре значащие цифры для массы 0,0001 г)

Результаты определения глюкозы

Таблица 6.5

$C(\frac{1}{1}C_6H_{12}O_6)$, моль/дм^3	$T(C_6H_{12}O_6)$, г/см^3	$n_{ал}(\frac{1}{1}C_6H_{12}O_6)$, моль

$\nu_{ал}(C_6H_{12}O_6)$, моль	$m_{ал}(C_6H_{12}O_6)$, г	$m_{в\,100,0\,см^3\,сока}(C_6H_{12}O_6)$, г

7. Сравнение содержания глюкозы в соке с заявленным производителем.

6.4 Вопросы для самоподготовки.

1. Почему иодид калия нельзя использовать для прямого титрования меди?

Напишите реакции, протекающие при титриметрическом определении: а) белильной извести, нитратов, железа (III), пероксида водорода, брома, хлора, хрома (VI), хрома (III), сульфидов, сульфитов иодометрически; б) пероксида водорода, нитратов, диоксида марганца, кальция (II), марганца (II) перманганатометрически.

Каковы особенности приготовления стандартного раствора $KMnO_4$ и условия его хранения?

Почему фактор эквивалентности $KMnO_4$ различен при проведении реакций в кислой, щелочной или нейтральной средах? Рассчитайте его значение в этих средах.

Какие вещества применяют для установки характеристик раствора $KMnO_4$? Какие требования к ним предъявляют?

Как определить перманганатометрическим методом вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами, например Ca^{2+}?

Как определить окислители перманганатометрическим методом: $Fe^{3+}.KClO_3, K_2Cr_2O_7$?

Вычислите молярную концентрацию эквивалентов раствора $KMnO_4$ с Т= 0,005815 г/мл при использовании его в качестве титра в кислой и нейтральной средах.

В каких условиях проводят определение ионов Fe^{2+} при отсутствии хлорид-ионов перманганатометрическим методом?

В мерной колбе объемом 100 мл приготовлен раствор, содержащий 0,6384 г Na_2CO_3. Какой объём 0,09349 $(моль \cdot экв)/л$ раствора $KMnO_4$ будет израсходован на титрование 10,00 мл раствора оксалата натрия? Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, пользуясь таблицей окислительно-восстановительных потенциалов.

На титрование раствора $FeSO_4$ израсходовано 17,25 мл раствора $KMnO_4$ с $T_{KMnO_4/Fe^{2+}} = 0,01406\,г/мл$. Сколько граммов железа содержится в пробе?

Сравните достоинства и недостатки бихроматометрии с другими методами титриметрического анализа с использованием окислительно-восстановительных реакций.

Почему титрование растворов бихромата проводят в кислой среде?

Напишите окислительно-восстановительные реакции для дифениламина.

Рассчитайте погрешность титрования железа (II) бихроматом: а) в присутствии фосфорной кислоты ; б) в отсутствии фосфорной кислоты.

Как устанавливают конец титрования при броматометрическом титровании сурьмы (III)?

7. Комплексонометрия.

7.1. Цель и задачи работы.

Закрепление знаний теории реакций комплексообразования и комплексометрического титрования на примере комплексонометрии. Получение навыков комплексонометрического титрования, использования металлоиндикаторов, проведения расчетов результатов анализа и их обработки при прямом (на примере определения Ca^{2+} и Fe^{3+}) и обратном (на примере определения Al^{3+}) титровании.

Контрольные задачи — анализ ионов металлов Ca^{2+}, Fe^{3+} и Al^{3+} в растворах с неизвестной концентрацией, определение общей жёсткости водопроводной воды.

7.2. Оборудование и реактивы:

1.Бюретка вместимостью 25 см^3;

2.Мерные колбы вместимостью 100, 250, 500 и 1000 см^3;

3.Колбы для титрования вместимостью 250 см^3;

4.Пипетки Мора на 5, 10, 15, 25 см^3;

5.Цилиндры вместимостью 20 и 100 см^3;

6.Аналитические весы с разновесами;

7.Набор ареометров;

8.$Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ (ЭДТА), х.ч., раствор $C\left(\frac{1}{1}Na_2H_2Y\right)$ = 0,025 моль/дм^3;

9.Хлорид кальция, раствор $C\left(\frac{1}{1}CaCl_2\right)$ = 0,25 моль/дм^3;

10.Хлорид алюминия, раствор $C\left(\frac{1}{1}AlCl_3\right)$ = 0,25 моль/дм^3;

11.Хлорид железа (III), раствор $C\left(\frac{1}{1}FeCl_3\right)$ = 0,25 моль/дм^3;

12.Сульфат меди (II), раствор $C\left(\frac{1}{1}CuSO_4\right)$ = 0,025 моль/дм^3;

13.Аммиачный буферный раствор с pH =10;

14.Аммиак, водный раствор, $\omega(NH_3) = 10\%$ масс;

15.Хлороводородная кислота, раствор $C\left(\frac{1}{1}HCl\right)$ = 1,0 моль/дм^3;

16.Ацетатный буферный раствор, pH=4,8;

17.Комплексонат магния, $C\left(\frac{1}{1}MgH_2Y\right)$ = 0,025 моль/дм^3;

18.Эриохромовый черный Т, смесь с хлоридом натрия в отношении 1:100;

19.(1,2-пиридил-азо)-2-нафтол (ПАН), спиртовый раствор Т(ПАН)=2 г/дм^3;

20.Индикаторная бумага конго (красная).

21.Сульфосалициловая кислота, раствор ω = 5 % (масс).

7.3. Программа работы

7.3.1. Приготовление первичного стандарта раствора ЭДТА $C\left(\frac{1}{1} Na_2H_2Y\right) = 0{,}02500$ моль/дм^3

Выполняют из реактива $Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ квалификации х.ч., учитывая, что $f_{экв.}\left(Na_2H_2Y\right) = \frac{1}{1}$. Молекулярная масса этого соединения составляет 372,242. Применение динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты для приготовления стандартного раствора обусловлено её лучшей растворимостью в воде по сравнению с кислотой (этилендиаминтетрауксусная кислота - ЭДТУ). При приготовлении растворов ЭДТА необходимо учитывать, что вне зависимости от заряда катиона всегда образуются комплексы с соотношением компонентов 1:1.

$$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} = CaY^{2-} + 2H^+$$

$$Bi^{3+} + H_2Y^{2-} = BiY^- + 2H^+$$

$$Th^{4+} + H_2Y^{2-} = ThY + 2H^+ .$$

Следовательно, молярная масса эквивалента ЭДТА и определяемого иона металла равны их молекулярным массам. Факторы эквивалентности ЭДТА и Me^{n+} равны 1/1.

Для выполнения лабораторных работ готовят 0,02500 моль/дм^3 раствор ЭДТА. Навеска, необходимая для приготовления 500,0 см^3 стандартного раствора ЭДТА, рассчитывается по формуле:

$$m\left(ЭДТА \cdot 2H_2O\right) = 500{,}0 \cdot 10^{-3}\,дм^3 \cdot 0{,}02500\,моль/дм^3 \cdot 372{,}242\,г/моль = 4{,}6530\,г .$$

Навеску ЭДТА взвешивают в бюксе на аналитических весах, количественно переносят в колбу вместимостью 500,0 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Бюкс после перенесения навески взвешивают на аналитических весах и по разности двух взвешиваний находят массу навески ЭДТА. Раствор в колбе тщательно перемешивают, растворение ЭДТА происходит медленно. Раствор ЭДТА, приготовленный по точной навеске или из фиксанала является первичным стандартом. Раствор, полученный его разбавлением требует стандартизации.

Для установления титра и молярной концентрации эквивалента $C\left(\frac{1}{1} Na_2H_2Y\right)$ необходимо приготовить 100,0 см^3 0,02500 моль/дм^3 раствора сульфата цинка, полученного при растворении навески металлического цинка или оксида цинка в разбавленной серной кислоте. Для приготовления раствора установочного вещества необходимо взять навеску металлического цинка или оксида цинка (х.ч.) на аналитических весах. Учитывая, что

молярная масса эквивалента металла равна его атомной массе, а значение фактора эквивалентности металла при этом будет $f_{экв.}(Me) = 1/1$. Навеску металлического цинка и оксида цинка вычисляют по формуле:

$$m(Zn) = 100,0 \cdot 10^{-3}\,дм^3 \cdot 0,02500\,моль/дм^3 \cdot 65,39\,г/моль = 0,1635\,г,$$

$$m(ZnO) = 100,0 \cdot 10^{-3}\,дм^3 \cdot 0,02500\,моль/дм^3 \cdot 81,39\,г/моль = 0,2035\,г.$$

Рассчитанную навеску Zn и ZnO взвешивают в бюксе сначала на технических весах, а затем на аналитических весах, переносят (пользуясь воронкой) в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, добавляют 10,0 см^3 1 моль/дм^3 серной кислоты и после полного растворения навески объём раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Бюкс с остатком цинка или оксида цинка взвешивают на аналитических весах. По разности двух взвешиваний находят массу металлического цинка или оксида цинка, перенесённого в мерную колбу. Приготовленный таким образом раствор используют для стандартизации раствора ЭДТА.

7.3.2. Определение кальция

Комплексонометрическое определение кальция основано на прямом титровании его раствором динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты $Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2$ (ЭДТА) в присутствии мурексида, эриохромового черного Т или другого металлоиндикатора.

Реакция протекает по следующему уравнению:

$$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrow CaY^{2-} + 2H^+$$

Образующийся хелат обладает невысокой устойчивостью, $\lg\beta_{CaY^{2-}} = 10,7.$ Увеличение концентрации ионов водорода, выделяющихся в процессе титрования, приводит к смещению равновесия данной реакции в сторону разрушения комплекса. Оптимальным pH для определения ионов кальция, как следует из эксперимента, является pH =11.

При использовании металлоиндикаторов для фиксирования конечной точки титрования необходимо учитывать устойчивость комплекса металлоиндикатора с титруемым металлом. Так, при титровании кальция с эриохромовым черным Т изменение окраски в конечной точке титрования недостаточно четкое, что можно объяснить незначительной устойчивостью образующегося металлоиндикаторного комплекса. Например, при pH= 8 $\lg\beta^{усл}_{CaInd^-} = 5,4 - 3,6 = 1,8$, а при pH=11 $\lg\beta^{усл}_{CaInd^-} = 5,4 - 0,7 = 4,7$. Отсюда, при pH=8 эриохромовый чёрный Т не может быть использован в качестве металлоиндикатора ввиду незначительной устойчивости металлоиндикаторного комплекса, тогда как при pH = 11 титрование возможно.

Для получения более резкого изменения окраски индикатора в конечной точке титрования к анализируемому раствору перед титрованием нужно добавить небольшое количество комплексоната магния ($\lg\beta_{MgY^{2-}} = 8,7$). Ион Ca^{2+} образует более прочный комплекс с ЭДТА ($\lg\beta_{CaY^{2-}} = 10,7$), поэтому протекает реакция:

$$Ca^{2+} + MgY^{2-} \rightarrow CaY^{2-} + Mg^{2+}.$$

Выделившиеся ионы Mg^{2+} образуют более прочный комплекс с индикатором эриохромом, чем ионы Ca^{2+}. В аммиачной буферной смеси при pH=10 $\beta^{усл}_{MgInd^-} = 5,4$, а $\beta^{усл}_{CaInd^-} = 3,2$. Вблизи точки эквивалентности происходит вытеснение эриохрома из комплекса $MgInd^+$:

$$MgInd^+ + H_2Y^{2-} \rightarrow MgY^{2-} + HInd + H^+.$$

При этом исчезает малиновая окраска комплекса магния с эриохромом и появляется синяя окраска свободного индикатора.

7.3.2.1. Контрольная задача. Определение $CaCl_2$

Ход работы:

1.Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100,0 см^3 доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

2. В коническую колбу для титрования пипеткой переносят аликвотную часть раствора (10,0 см^3), добавляют 5 см^3 аммиачного буферного раствора, 1 см^3 раствора комплексоната магния, индикатор эриохромовый черный Т на кончике шпателя. После полного растворения индикатора титруют раствором ЭДТА до изменения окраски индикатора от красно-фиолетовой к синей.

3. Титрование повторяют 3-5 раз до получения не менее трех сходящихся результатов титрования. Результаты заносят в таблицу 8.1. (см. пункт 8.4.1.).

4. Используя средний объем титранта, израсходованного на титрование, рассчитывают концентрацию, содержание и количество определяемого кальция в растворе, учитывая, что в точке эквивалентности образуется комплекс состава 1:1. Закон эквивалентов для прямого титрования:

$$n\left(\tfrac{1}{1}Ca^{2+}\right) = n\left(\tfrac{1}{1}H_2Y^{2-}\right)$$

7.3.3. Определение железа (III)

Определение железа (III) основано на прямом титровании его раствором ЭДТА в присутствии салициловой или сульфосалициловой кислот,

тайрона, роданидов, хромазурола S, бензогидроксамовой кислоты. Реакция протекает по уравнению

$$Fe^{3+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrow FeY^- + 2H^+$$

Железо (III) образует с ЭДТА один из самых устойчивых комплексов, $\lg \beta_{FeY^-} = 25{,}16.$. Высокое значение константы устойчивости комплексоната железа позволяет проводить титрование в кислых средах при pH <3. Проводить титрование при pH>3 нецелесообразно, так как образуется гидроксид железа, что увеличивает погрешность определения. Наиболее удобно проводить титрование при pH =2,5, при данной кислотности раствора логарифм условной константы устойчивости комплексоната железа равен $\lg \beta^{усл}_{FeY^-} = 13{,}26$. Титрование железа возможно и при более низких значениях pH раствора, но при этом значительно возрастает коэффициент побочных реакций ЭДТА, что приводит к уменьшению условной константы устойчивости комплексоната железа, и следовательно, к увеличению погрешности определения.

Железо (II) также образует с ЭДТА комплекс, но устойчивость этого комплекса $\left(lg\, \beta_{FeY^{2-}} = 14{,}33\right)$ значительно меньше устойчивости комплексоната железа (III). При pH =2,5 железо (II) с ЭДТА не взаимодействует, поэтому при суммарном определении Fe^{2+} и Fe^{3+} перед титрованием необходимо окислить Fe^{2+} до Fe^{3+} нагреванием с HNO_3 или добавлением пероксида водорода. Определение в кислых средах более избирательно. Определению железа (III) не мешают ионы Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, образующие с ЭДТА менее устойчивые комплексы ($lg\, \beta_{MeY^{2-}} = 7 - 18$).

7.3.3.1. Контрольная задача. Определение $FeCl_3$.

Ход работы:

1. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100,0 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

2. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора (10,0 см^3), приливают 2 см^3 раствора хлороводородной кислоты и добавляют по каплям раствор аммиака до начала перехода окраски индикаторной бумаги конго от синей до фиолетовой, нагревают до 80 °С, добавляют 1 см^3 раствора сульфосалициловой кислоты и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от фиолетовой к желтой.

3. Титрование повторяют 3-5 раз до получения не менее трех сходящихся результатов. Результаты заносят в таблицу 8.3 (см. пункт 8.4.2.).

4. Используя средний объем титранта, израсходованного на титрование, рассчитывают концентрацию, содержание и количество определяемого железа (III) в растворе, учитывая, что в точке эквивалентности образуется комплекс состава 1:1. Закон эквивалентов для прямого титрования:

$$n\left(\tfrac{1}{1} Fe^{3+}\right) = n\left(\tfrac{1}{1} H_2Y^{2-}\right)$$

7.3.4. Определение алюминия.

Комплексонометрическое определение алюминия основано на обратном титровании избытка ЭДТА сульфатом меди или цинка с использованием в качестве индикаторов 1,2-(пиридилазо)-2-нафтола (ПАН), ксиленолового оранжевого, пирокатехинового фиолетового, хромазурола S. При этом протекают следующие реакции:

$$Al^{3+} + H_2Y^{2-}_{\text{изб}} \rightleftarrows AlY^- + H_2Y^{2-}$$

$$H_2Y^{2-}_{\text{ост}} + M^{2+} \rightleftarrows MY^{2-} + 2H^+.$$

Алюминий образует с ЭДТА прочный комплекс, $\lg\beta_{AlY^-} = 16{,}13$. Однако в слабокислых растворах ионы алюминия присутствуют в виде кинетически инертных аква- и гидроксокомплексов. При pH<3 образование гидроксокомплексов подавляется, но условная константа устойчивости очень мала, что делает невозможным титрование. Так, при pH=2 $\lg\beta^{\text{усл}}_{AlY^-} = 16{,}1 - 13{,}5 = 2{,}6$ а при pH=5 $\lg\beta^{\text{усл}}_{AlY^-} = 16{,}1 - 6{,}5 = 9{,}6$. Увеличение pH раствора приводит к увеличению логарифма условной константы устойчивости комплексоната алюминия, но при pH=5 начинается гидролиз ионов алюминия, что опять же приводят к уменьшению логарифма условной константы устойчивости этого комплекса.

Реакция образования комплексоната алюминия протекает очень медленно. Период полуобмена молекулы воды в аквакомплексе алюминия составляет 7,5 с. Для увеличения скорости реакции растворы перед титрованием нагревают. Определению алюминия не мешают $Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}$, а также другие металлы, устойчивость комплексонатов которых меньше устойчивости комплексоната алюминия $\left(\lg\beta_{MeY^{2-}} = 8 - 14\right)$.

7.3.4.1. Стандартизация вторичного стандарта $CuSO_4$ по ЭДТА

Ход работы

1. Аликвотную часть 10,0 см^3 раствора $CuSO_4$ переносят в колбу для титрования, приливают 5 см^3 ацетатного буферного раствора, 20 см^3 дистиллированной воды, нагревают на плитке до 70 ^{o}C.

2. Прибавляют 1-2 капли индикатора ПАН и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски из фиолетовой в зелёную.

3. Титрование повторяют 3 раза. Результаты заносят в таблицу 8.5. (см. пункт 8.4.3.).

4. Используя средний объём титранта, израсходованного на титрование, рассчитывают концентрацию меди (II), учитывая, что в точке эквивалентности образуется комплекс состава 1:1. Закон эквивалентов для прямого титрования:

$$n\left(\frac{1}{1}Cu^{2+}\right)=n\left(\frac{1}{1}H_2Y^{2-}\right)$$

7.3.4.2. Контрольная задача. Определение $AlCl_3$

Ход работы

1. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100,0 см^3 доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

2.В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть раствора (10,0 см^3), добавляют 2 см^3 1 моль/дм^3 раствора HCl и 70 см^3 воды, затем пипеткой приливают 10,0 см^3 раствора ЭДТА, нагревают до кипения на электроплитке.

3.Затем, охладив содержимое колбы до 70 ^{o}C, добавляют раствор аммиака по каплям до начала перехода окраски индикаторной бумаги конго от синей до фиолетовой.

4. Добавляют 15 см^3 ацетатного буферного раствора и 5 капель индикатора ПАН и титруют сульфатом меди до изменения окраски раствора из зеленовато-жёлтой в сине-фиолетовую.

5. Титрование повторяют 3-5 раз до получения не менее трех сходящихся результатов. Результаты заносят в таблицу 8.6. (см. пункт 8.4.3.).

6. Используя средний объём титранта, израсходованного на титрование рассчитывают концентрацию, содержание и количество определяемого вещества — $AlCl_3$. Закон эквивалентов для обратного титрования:

$$n\left(\tfrac{1}{1}Al^{3+}\right)=n\left(\tfrac{1}{1}H_2Y^{2-}\right)-n\left(\tfrac{1}{1}Cu^{2+}\right)$$

7.3.5. Определение общей жёсткости воды

Общая жёсткость воды обусловлена суммарным содержанием гидрокарбонатов, сульфатов и хлоридов магния, кальция и железа (III) (ммоль□ экв/дм^3). Различают временную и постоянную жёсткость воды. Временная (гидрокарбонатная) жёсткость обусловлена присутствием в воде

легкорастворимых гидрокарбонатов магния и кальция и устраняется при кипячении: $Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3 \downarrow + CO_2 + H_2O$.

Постоянную (некарбонатную) жёсткость воды вызывают сульфаты и хлориды магния и кальция.

Общую жёсткость воды определяют титрованием стандартным раствором ЭДТА при pH=(9,3 ÷ 9,5). Титрант образует с ионами магния, кальция и железа (III) устойчивые комплексные ионы MgY^{2-}, CaY^{2-}, FeY^{-}.

Ход работы:

1. С помощью мерной колбы отбирают пробу воды объёмом 50,0 см^3, добавляют 5 см^3 аммонийного буферного раствора и 0,2 г индикатора эриохромового чёрного Т. Титруют раствором ЭДТА до перехода малиновой окраски в синюю.

2. Титрование повторяют 3-5 раз до получения не менее трех сходящихся результатов. Результаты заносят в таблицу 8.8. (см. пункт 8.4.4.).

3. По закону эквивалентов рассчитывают общую концентрацию Mg^{2+}, Ca^{2+} и Fe^{3+} в анализируемой воде.

$$n\left(\tfrac{1}{1} Me^{n+}\right) = n\left(\tfrac{1}{1} H_2Y^{2-}\right)$$

4. Учитывая фактор эквивалентности Mg^{2+}, Ca^{2+} $\left(f_{экв} = \tfrac{1}{2}\right)$, рассчитывают нормальность жёсткости $\left(C_Ж \, {}^{моль\text{-}экв}/_{дм^3}\right)$

$$C_ж = 2 \cdot C\left(\tfrac{1}{1} Me^{n+}\right).$$

5. Для расчёта общей жёсткости ($Ж, {}^{ммоль\text{-}экв}/_{дм^3}$) используют формулу:

$$Ж = C_Ж \cdot 1000 = C\left(\tfrac{1}{1} Me^{n+}\right) \cdot 2 \cdot 1000.$$

7.4. Оформление лабораторного журнала

7.4.1. Контрольная задача. Определение кальция

1. Цель и задачи работы

2. Расчёт навески $Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O$, необходимой для приготовления 1000,0 см^3 раствора с концентрацией $c\left(\tfrac{1}{1} Na_2H_2Y\right)$=0,02500 моль/дм^3.

Ход приготовления первичного стандарта

3.Уравнение реакции титрования $CaCl_2$ в молекулярном, полном и сокращённом ионном виде

$$CaCl_2 + Na_2H_2Y \rightarrow$$

Факторы эквивалентности, закон эквивалентов.

Ход определения.

Результаты титрования раствора кальция раствором ЭДТА.

Таблица 7.1.

№ п/п	$V(Ca^{2+})$, см^3	$C(\frac{1}{1} Na_2H_2Y)$, моль/дм^3	$V(Na_2H_2Y)$, см^3	$V_{ср}(Na_2H_2Y)$, см^3	$C(1/1\ Ca^{2+})$, моль/дм^3	$T(Ca^{2+})$, г/см^3
1	10,0	0,02500				
2	10,0	0,02500				
3	10,0	0,02500				

4. Расчёт результатов определения кальция.

Привести расчётные формулы и расчёты (точность расчётов четыре значащих цифры, для массы 0,0001 г)

Результаты определения хлорида кальция

Таблица 7.2.

$C(\frac{1}{1} CaCl_2)$, моль/дм^3	$T(CaCl_2)$, г/см^3	$n(\frac{1}{1} CaCl_2)$, моль	$\nu(CaCl_2)$, моль	$m(CaCl_2)$, г
$C(\frac{1}{1} Ca^{2+})$, моль/дм^3	$T(Ca^{2+})$, г/см^3	$n(\frac{1}{1} Ca^{2+})$, моль	$\nu(Ca^{2+})$, моль	$m(Ca^{2+})$, г

5. Расчёт относительной погрешности

$$D\,\% = \frac{\left|\nu_{найд} - \nu_{ист}\right|}{\nu_{ист}} \cdot 100\%$$

7.4.2. Контрольная задача. Определение железа (III).

1. Уравнение реакции титрования $FeCl_3$ в молекулярном, полном и сокращённом ионном виде:

$$FeCl_3 + Na_2H_2Y \rightarrow$$

Факторы эквивалентности, закон эквивалентов

Ход определения

Результаты титрования раствора железа (III) раствором ЭДТА.

Таблица 7.3.

№ п/п	$V(Fe^{3+})$, см^3	$C(\frac{1}{1}Na_2H_2Y)$, моль/дм^3	$V(Na_2H_2Y)$ см^3	$V_{ср}(Na_2H_2Y)$, см^2	C(1/1Fe^{3+}), моль/дм^3	T(Fe^{3+}), г/см^3
1	10,0	0,02500				
2	10,0	0,02500				
3	10,0	0,02500				

2. Расчёт результатов определения железа (III). Привести расчётные формулы и расчёты (точность расчётов четыре значащих цифры, для массы 0,0001 г).

Результаты определения хлорида железа (III)

Таблица 7.4.

$C(\frac{1}{1}FeCl_3)$, моль/дм^3	$T(FeCl_3)$, г/см^3	$n(\frac{1}{1}FeCl_3)$, моль	$\nu(FeCl_3)$, моль	$m(FeCl_3)$, г
$C(\frac{1}{1}Fe^{3+})$, моль/дм^3	$T(Fe^{3+})$, г/см^3	$n(\frac{1}{1}Fe^{3+})$, моль	$\nu(Fe^{3+})$, моль	$m(Fe^{3+})$, г

3. Расчёт относительной погрешности:

$$D\,\% = \frac{|\nu_{найд} - \nu_{ист}|}{\nu_{ист}} \cdot 100\%$$

7.4.3. Определение алюминия.

7.4.3.1. Стандартизация $CuSO_4$ (вторичного стандарта) по ЭДТА

1. Расчёт навески $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, необходимой для приготовления 1000,0 см^3 раствора с концентрацией $C(\frac{1}{1}CuSO_4)$ = 0,02500 моль/дм^3.

2. Ход приготовления вторичного стандарта.

3. Уравнение реакции стандартизации в молекулярном, ионном и сокращённом ионном виде:

$$CuSO_4 + Na_2H_2Y \rightarrow ...$$

Факторы эквивалентности, закон эквивалентов.

Ход определения.

Результаты стандартизации раствора $CuSO_4$ раствором ЭДТА. Таблица 7.5

№ п/п	$V(Cu^{2+})$,см^3	$C(1/1Na_2H_2Y)$, моль/дм^3	$V(Na_2H_2Y)$, см^3		$C(1/1Cu^{2+})$, моль/дм^3	$T(Cu^{2+})$, г/см^3
			V_i	$\bar{V}$		
1	10	0,025				
2	10	0,025				
3	10	0,025				

4. Расчёт $C\left(\frac{1}{1}Cu^{2+}\right)$ и $T\left(Cu^{2+}\right)$.

7.4.3.2. Контрольная задача. Определение алюминия.

1.Уравнения реакций обратного титрования в молекулярном, ионном и сокращённом ионном виде:

$$AlCl_3 + Na_2H_2Y \rightarrow ...$$

$$CuSO_4 + Na_2H_2Y \rightarrow ...$$

Факторы эквивалентности, закон эквивалентов.

Ход определения.

Результаты титрования алюминия раствором ЭДТА.

Таблица 7.6.

№ п/п	$V(Al^{3+})$, см^3	$V(Na_2Y^{2-})$, см^3	$C(1/1H_2Y^{2-})$, моль/дм^3	$C(1/1\ Cu^{2+})$, моль/дм^3
1	10,0	10,0	0,02500	Из табл. 7.5.
2	10,0	10,0	0,02500	
3	10,0	10,0	0,02500	
$V(Cu^{2+})$, см^3		$V_{ср.}(Cu^{2+})$, см^3	$C(1/1Al^{3+})$, моль/дм^3	$T(Al^{3+})$, г/см^3

2.Расчёт результатов определения алюминия. Привести расчётные формулы и расчёты (точность расчётов четыре значащих цифры, для массы 0,0001 г)

Результаты определения хлорида алюминия

Таблица 7.7.

$C\left(\frac{1}{1}AlCl_3\right)$, моль/дм^3	$T\left(AlCl_3\right)$, г/см^3	$n\left(\frac{1}{1}AlCl_3\right)$, моль	$\nu\left(AlCl_3\right)$, моль	$m\left(AlCl_3\right)$, г
$C\left(\frac{1}{1}Al^{3+}\right)$, моль/дм^3	$T\left(Al^{3+}\right)$, г/см^3	$n\left(\frac{1}{1}Al^{3+}\right)$, моль	$\nu\left(Al^{3+}\right)$, моль	$m\left(Al^{3+}\right)$, г

3.Расчёт относительной погрешности:

$$D\% = \frac{\left|\nu_{\text{найден.}} - \nu_{\text{ист.}}\right|}{\nu_{\text{ист.}}} \cdot 100\%$$

7.4.4. Определение общей жёсткости воды.

1. Уравнение реакций титрования:

$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow ...$

$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow ...$

$Fe^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow ...$

Факторы эквивалентности, закон эквивалентов.

$n\left(\frac{1}{1}Me^{n+}\right) = n\left(\frac{1}{1}H_2Y^{2-}\right)$

Ход определения

Результаты титрования.

Таблица 7.8.

№ п/п	$V(H_2O)$, см^3	$C\left(\frac{1}{1}H_2Y^{2-}\right)$, моль/дм^3	$V\left(H_2Y^{2-}\right)$, см^3	$V_{\text{ср}}\left(H_2Y^{2-}\right)$, см^3
1	50,0	0,02500		
2	50,0	0,02500		
3	50,0	0,02500		

$C\left(\frac{1}{1}Me^{n+}\right)$, моль/дм^3	$C_Ж$, моль-экв/дм^3	$Ж$, ммоль-экв/дм^3

2. Пользуясь таблицей 7.9. сделать вывод о жёсткости воды

Классы жёсткости воды

Таблица 7.9.

Классы	Жесткость воды (ммоль экв/дм^3)
1 — очень мягкая	0 — 1,5
2 — мягкая	1,5 — 3,0
3 — средней жёсткости	3,0 — 4,5

4 — довольно жёсткая	4,5 — 6,0
5 — жёсткая	6,0 — 10,
6 — очень жёсткая	свыше 10,0

Подпись преподавателя:

6.5 Вопросы для самоподготовки

1. Перечислите основные требования к реакциям, применяемым в методе комплексометрического титрования?
2. Чем объясняется ограниченность применения неорганических реагентов (лигандов) в комплексометрическом титровании?
3. Какие факторы влияют на величину скачка на кривой комплексометрического титрования?
4. Назовите способы обнаружения конечной точки титрования в комплексонометрии.
5. Объясните сущность прямого, обратного, заместительного (косвенного) приёмов комплексонометрического титрования. В каких случаях применяется каждый из названных приёмов? Приведите примеры.
6. Что такое металлохромные индикаторы?
7. Приведите уравнение, описывающее равновесие в растворе металлохромного индикатора.
8. Приведите графическую формулу ЭДТА. Какова дентатность ЭДТА?
9. Какова стехиометрия комплексов ионов металлов с ЭДТА? Напишите реакции комплексообразования ионов металлов с ЭДТА при различных значениях pH.
10. Какие вещества называют хелатами? Свойства хелатов и их применение в аналитической химии.
11. В чём аналитическое преимущество реакции комплексообразования ионов Cu^{2+}, Zn^{2+} с ЭДТА по сравнению с NH_3?
12. Как приготовить стандартный раствор ЭДТА? В каких случаях он будет первичным и вторичным стандартом?
13. Какие вещества могут быть использованы для стандартизации раствора ЭДТА?
14. В каких условиях проводят титрование ионов кальция и железа (III) раствором ЭДТА? Дать обоснованный ответ с учётом констант устойчивости комплексов.
15. Как проводят комплексонометрическое определение кальция и магния при совместном присутствии?
16. Почему следует удалить аммонийные соли при титровании кальция в присутствии магния?

17. В каких условиях проводят титрование железа (III) раствором ЭДТА? Укажите состав комплекса железа с сульфосалициловой кислотой в условиях проведения титрования.

18. Как можно предотвратить образование гидроксидов металлов $Co^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}$ при их титровании раствором ЭДТА в щелочной среде?

19. Предложите способ комплексонометрического определения ионов Ni^{2+} в присутствии Mg^{2+}.

20. Рассчитайте навеску металлического цинка для установления характеристик ЭДТА методом отдельных навесок, чтобы на её титрование после растворения цинка в соляной кислоте расходовали 10,0 см^3 0,0505 моль/дм^3 раствора ЭДТА.

21. Из навески 1,200 г образца, содержащего хромат калия, приготовлен раствор в мерной колбе вместимостью 100,0 см^3. К 25,0 см^3 полученного раствора прилит избыток раствора нитрата свинца. Полученный осадок отфильтровали, промыли, перевели в раствор и обработали 10,0 см^3 0,1000 моль/дм^3 раствора ЭДТА, избыток которого оттитровали 8,0 см^3 0,05105 моль/дм^3 раствора $ZnSO_4$. Рассчитайте процентное содержание хромат-ионов и K_2CrO_4 в образце.

22. Вычислите процентное содержание $CaCO_3$ и $MgCO_3$ в известняке, если после растворения и соответствующей обработки 1,0000 г пробы раствор довели водой до 100, см^3 на титрование 20,0 см^3 для определения суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} затратили 19,25 см^3 0,05140 моль/дм^3 раствора ЭДТА, а на титрование Ca^{2+} израсходовали 6,26 см^3 раствора ЭДТА.

8. Аргентометрия.

8.1. Цель и задачи работы

Закрепление знаний теории реакций осаждения и седиметрии на примере аргентометрии. Получение навыков аргентометрического титрования по методу Мора и Фольгарда, проведение расчётов результатов анализа и их обработки при прямом и обратном титровании.

Контрольные задачи — определение хлорид-ионов в растворах неизвестной концентрации и хлорида натрия в неочищенной поваренной соли.

8.2. Оборудование и реактивы

1. Бюретка вместимостью 25 см^3;
2. Мерная колба вместимостью 100, 250 см^3;
3. Колба для титрования вместимостью 50, 250 см^3;
4. Пипетки Мора вместимостью 5, 10, 25 см^3;
5. Мерная пробирка вместимостью 10 см^3;
6. Цилиндр вместимостью 25 см^3;
7. Нитрат серебра, раствор C(1/1 $AgNO_3$) = 0,05000 моль/дм^3;
0,1000 моль/дм^3;
8. Хлорид натрия, раствор C(1/1 NaCl) = 0,5 моль/дм^3;
9. Роданид аммония, раствор C(1/1 NH_4SCN) = 0,05 моль/дм^3;
10. Азотная кислота 1:1;
11. Железоаммонийные квасцы, водный раствор,
$\omega(NH_4Fe(SO_4)_2)$=40% (масс);
12. Хромат калия, водный раствор, ω (K_2CrO_4)=5 % (масс);
13.Нитрат серебра, ч.д.а.;
14.Роданид калия, ч.д.а.;

8.3. Программа работы

Аргентометрическое определение основано на прямом титровании хлоридов (бромидов, иодидов) раствором нитрата серебра; точку эквивалентности устанавливают в присутствии индикатора хромата калия (метод Мора) или адсорбционных индикаторов (метод Фаянса). При обратном титровании по методу Фольгарда в качестве вспомогательного реагента используют $AgNO_3$, а в качестве титранта NH_4SCN или $KSCN$.

8.3.1. Аргентометрическое определение хлорида натрия в модельных смесях по методу Фольгарда (обратное титрование)

Метод Фольгарда основан на добавлении к анализируемому раствору хлоридов (бромидов, иодидов) избыточного количества титрованного раствора $AgNO_3$ и последующем титровании избытка $AgNO_3$ раствором роданида аммония или калия в присутствии железоаммонийных квасцов (индикатор). Вблизи точки эквивалентности образуется окрашенное в красный цвет комплексне соединение ионов Fe^{3+} с роданид-ионами — $\left[Fe(SCN)\right]^{2+}$.

8.3.1.1. Приготовление первичного стандарта хлорида натрия C(1/1 $NaCl$) = 0,05000 моль/дм^3.

Выполняют по пункту 5.3.1.1. из реактива $NaCl$ квалификации х.ч. по точной навеске (точность 0,0002 г) или из фиксанала.

8.3.1.2. Приготовление рабочего раствора нитрата серебра C(1/1 $AgNO_3$) = 0,05000 моль/дм^3 (вторичного стандарта).

Рабочий раствор готовят по навеске, взятой на технических весах (точность 0,02 г). Для хранения раствор переливают в склянку из тёмного стекла.

8.3.1.3. Стандартизация рабочего раствора нитрата серебра (вторичного стандарта).

Ход работы:

1. В коническую колбу для титрования пипеткой переносят аликвотную часть 5,0 см^3 установочного раствора хлорида натрия, приливают 2 капли раствора хромата калия и титруют раствором нитрата серебра до перехода окраски осадка из белого в красную.
2. Повторяют титрование три раза, результаты заносят в таблицу 8.1 (см. пункт 8.4.1.).
3. Используя средний объём титранта, затраченного на титрование, рассчитывают характеристики раствора $AgNO_3$, учитывая, что

$$n\left(\tfrac{1}{1}\,AgNO_3\right) = n\left(\tfrac{1}{1}\,NaCl\right).$$

8.3.1.4. Приготовление рабочего раствора роданида аммония (вторичного стандарта) C(1/1 NH_4SCN) = 0,05000 моль/дм^3.

Рабочий раствор готовят по точной навеске (точность 0,0002 г) по пункту 5.3.1.1.

8.3.1.5. Стандартизация рабочего раствора роданида аммония (вторичного стандарта).

Ход работы:

1. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть 5,0 см^3 раствора нитрата серебра, приливают 1 см^3 раствора $NH_4Fe(SO_4)_2$ (индикатор) и 3 см^3 HNO_3 и титруют раствором роданида аммония до возникновения красно-коричневой окраски раствора.

2. Титрование повторяют 3 раза. Результаты заносят в таблицу 8.2. (см. пункт 8.4.1.).

3. Используя средний объём титранта, затраченного на титрование, рассчитывают характеристики раствора NH_4SCN, учитывая, что:

$$n(\tfrac{1}{1} NH_4SCN) = n(\tfrac{1}{1} AgNO_3).$$

8.3.1.6. Контрольная задача. Определение хлорида натрия в модельной смеси.

Ход работы:

1. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100,0 см^3 доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

2. В коническую колбу для титрования переносят аликвотную часть, 10,0 см^3 анализируемого раствора, 10,0 см^3 раствора нитрата серебра, добавляют 2 см^3 азотной кислоты, 1 см^3 раствора железоаммонийных квасцов и 25 см^3 воды и титруют роданидом аммония до возникновения красно-коричневой окраски раствора.

3. Титрование повторяют 3-5 раз до получения не менее трёх сходящихся результатов титрования. Результаты заносят в таблицу 8.3. (см. пункт 8.4.1.).

4. Используя средний объём титранта, затраченного на титрование, рассчитывают концентрацию, массу и количество вещества $NaCl$ и хлорид-ионов в анализируемом растворе, учитывая, что закон эквивалентов для обратного титрования:

$$n(\tfrac{1}{1} NaCl) = n(\tfrac{1}{1} AgNO_3) - n(\tfrac{1}{1} NH_4SCN).$$

Результаты расчётов заносят в таблицу 8.4. (см. пункт 8.4.1.).

8.3.2. Контрольная задача. Определение хлорида натрия неочищенной поваренной соли (прямое титрование по методу Мора).

Ход работы:

1. Навеску (03 – 0,4 г) высушенной поваренной соли берут на аналитических весах с точностью до 0,0001.

2. Навеску количественно переносят дистиллированной водой в мерную колбу, вместимостью 250,0 см^3 , объём раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают до полного растворения.

3. В коническую колбу для титрования пипеткой переносят аликвотную часть 10,0 см^3 анализируемого раствора, приливают 2 капли раствора хромата калия и титруют раствором нитрата серебра до перехода окраски осадка из

белой в красную. Стандартизацию раствора $AgNO_3$ проводят по пункту 8.3.1.3. Результаты стандартизации заносят в табл. 8.5 (см. пункт 8.4.2.)

4. Титрование повторяют не менее 3 раз. Результаты заносят в таблицу 8.6. (см. пункт 8.4.2.).

5. Используя средний объём титранта, затраченного на титрование, рассчитывают количество вещества, массу и массовую долю $NaCl$ в техническом образце, учитывая, что:

$$n\left(\tfrac{1}{1} NaCl\right) = n\left(\tfrac{1}{1} AgNO_3\right).$$

Результаты расчётов заносят в таблицу 8.7. (см. пункт 8.4.2.).

8.4. Оформление лабораторного журнала

8.4.1. Аргентометрическое определение хлорида натрия в модельных смесях по методу Фольгарда (обратное титрование)

1. Цели и задачи.

2. Расчёт навески, необходимой для приготовления 100,0 см^3 раствора первичного стандарта с концентрацией $C\left(\tfrac{1}{1} NaCl\right)$ = 0,05000 моль/дм^3 .

Ход приготовления первичного стандарта.

3. Расчёт навески, необходимой для приготовления 1000,0 см^3 рабочего раствора (вторичного стандарта) с концентрацией $C\left(\tfrac{1}{1} AgNO_3\right)$ = 0,05000моль/дм^3.

Ход приготовления вторичного стандарта.

4. Стандартизация раствора нитрата серебра.

Уравнение реакции стандартизации $AgNO_3$ в молекулярном и ионном виде:

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow ...$$

Факторы эквивалентности, закон эквивалентов.

Ход стандартизации.

Результаты стандартизации раствора нитрата серебра

Таблица 8.1.

№ п/п	$V(NaCl)$, см^3	$C\left(\tfrac{1}{1} NaCl\right)$, моль/дм^3	$V(AgNO_3)$, см^3	$V_{ср}(AgNO_3)$, см^3	$C\left(\tfrac{1}{1} AgNO_3\right)$, моль/дм^3	$T(AgNO_3)$, г/см^3
1	5,0	0,05000				
2	5,0	0,05000				
3	5,0	0,05000				

Расчёт $C\left(\tfrac{1}{1} AgNO_3\right)$ и $T(AgNO_3)$

5.Расчёт навески NH_4SCN , необходимой для приготовления 1000,0 см^3 рабочего раствора (вторичного стандарта) с концентрацией $C\left(\tfrac{1}{1} NH_4SCN\right)$ = 0,05000 моль/дм^3.

6. Стандартизация рабочего раствора роданида аммония. Уравнение стандартизации NH_4SCN:

$$AgNO_3 + NH_4SCN \rightarrow ...$$

Факторы эквивалентности, закон эквивалентов.

Ход стандартизации.

Результаты стандартизации раствора роданида аммония

Таблица 8.2.

№ п/п	$V(AgNO_3)$, см^3	$C(\frac{1}{1} AgNO_3)$, моль/дм^3	$V(NH_4SCN)$, см^3
1	5,0	Из таблицы 8.1	
2	5,0		
3	5,0		

$V_{ср}(NH_4SCN)$, см^3	$C(\frac{1}{1} NH_4SCN)$, моль/дм^3	$T(NH_4CSN)$, г/см^3

Расчёт $C(\frac{1}{1} NH_4SCN)$ и $T(NH_4CSN)$

7. Определение $NaCl$. Уравнения реакций титрования в молекулярном и ионном виде:

$$NaCl + AgNO_3\ _{(изб.)} \rightarrow ...$$

$$AgNO_3 + NH_4SCN \rightarrow ...$$

Факторы эквивалентности, закон эквивалентов, для обратного титрования:

$$n(\frac{1}{1} NaCl) = n(\frac{1}{1} AgNO_3) - n(\frac{1}{1} NH_4SCN).$$

Ход определения

Результаты титрования раствора хлорида натрия (обратное титрование)

Таблица 8.3.

№ п/п	$V(NaCl)$, см^3	$C(\frac{1}{1} AgNO_3)$, моль/дм^3	$V(AgNO_3)$, см^3	$C(\frac{1}{1} NH_4SCN)$, моль/дм^3	$V(NH_4SCN)$, см^3
1	10,0	Из табл.8,1	10,0	Из табл.8,2	
2	10,0		10,0		
3	10,0		10,0		

$V_{ср}(NH_4SCN)$, см^3	$C(\frac{1}{1} NaCl)$, моль/дм^3	$T(NaCl)$, г/см^3

8. Расчёт результатов определения хлорида натрия.

Привести расчётные формулы и расчёты концентрации, массы и количества вещества $NaCl$ и хлорид-ионов (с точностью до 4-х значащих цифр, при расчёте масс точность до 0,0001 г).

Результаты определения $NaCl$

Таблица 8.4.

$C(\frac{1}{1}NaCl)$, моль/дм^3	$T(NaCl)$, г/см^3	$n(\frac{1}{1}NaCl)$, моль	$\nu(NaCl)$, моль	$m(NaCl)$, г
$C(\frac{1}{1}Cl^-)$, моль/дм^3	$T(Cl^-)$, г/см^3	$n(\frac{1}{1}Cl^-)$, моль	$\nu(Cl^-)$, моль	$m(Cl^-)$, г

9. Расчёт относительной погрешности:

D % =

8.5. Вопросы для самоподготовки

1. В 500,0 см^3 насыщенного раствора содержится $9{,}3\cdot10^{-4}$ г хлорида серебра. Вычислить произведение растворимости $K_S(AgNO_3)$.

2. Растворимость в воде оксалата кальция $4{,}8\cdot10^{-4}$. Рассчитать $K_S(CaC_2O_4)$.

3. В 500,0 см^3 насыщенного раствора хромата серебра содержится 0,1078 г соли. Найти произведение растворимости $K_S(Ag_2CrO_4)$.

4. Образуется ли осадок $AgCl$ при смешении равных объёмов 0,002 моль/дм^3 растворов KCl и $AgNO_3$?

5. Рассчитать массу навески хлорида натрия, необходимую для приготовления 500,0 см^3 раствора с титром 0,005 г/см^3.

6. В 100,0 см^3 раствора содержится 1,12 г нитрата серебра. Вычислить молярную концентрацию раствора.

7. В колбу вместимостью 500,0 см^3 переносят содержимое фиксанала $NaCl$ (0,1 моль), разбавляют водой до метки. В мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 отбирают 5,0 см^3 полученного стандартного раствора $NaCl$ и доводят водой до метки. Рассчитать молярные концентрации обоих растворов хлорида натрия.

8. В каких объёмных соотношениях следует смешать 0,1122 и 0,0552 моль/дм^3 растворы $NaCl$ для получения 200,0 см^3 0,0820 моль/дм^3 раствора $NaCl$?

9. Рассчитать массу навески нитрата серебра, необходимую для приготовления 250,0 см^3 0,025 моль/дм^3 раствора $AgNO_3$.

10. Препарат $AgNO_3$ содержит 0,05 % (масс.) нетитруемых примесей. Вычислить массу навески препарата, необходимую для приготовления 200,0 см^3 0,05 моль/дм^3 раствора нитрата серебра.

11. Фиксанал содержит 0,1 моль $KSCN$. Найти объём мерной колбы для приготовления 0,2 моль/дм^3 стандартного раствора роданида калия.

12. На титрование раствора $AgNO_3$ расходуют 5,5 см^3 раствора $NaCl$ с титром 0,00585 г/см^3. Рассчитать молярную концентрацию раствора нитрата серебра.

13. Вычислить объём 0,1 моль/дм^3 раствора $AgNO_3$, который расходуется на титрование:

а) 10,0 см^3 0,0986 моль/дм^3 раствора $NaCl$; б) 25,0 см^3 0,1034 моль/дм^3 раствора KBr.

14. В 250,0 см^3 раствора содержится 100,0 мг $NaCl$. Вычислить молярную концентрацию раствора.

15. Какие типы индикаторов используются в аргентометрии ?

16. На чём основано действие специфичных и адсорбционных индикаторов при титровании по методу Фольгарда, Мора и Фаянса ?

17. Поясните механизм действия адсорбционных индикаторов. С чем связано наличие индикаторной ошибки в этом случае?

18. От каких факторов зависит величина скачка на кривой осадительного титрования?

19. Рассчитать и построить кривые титрования 0,01 и 0,05 моль/дм^3 растворов $NaCl$ раствором $AgNO_3$.

20. Рассчитать и построить кривую титрования 0,02 моль/дм^3 раствора KBr раствором $AgNO_3$.

21. Вычислить массу (г) $NaCl$ в 40,0 см^3 0,05 моль/дм^3 раствора.

22. Найти массу (г) нитрата серебра, полностью реагирующего с 0,200 г KCl.

23. Какой объём 0,1023 моль/дм^3 раствора $AgNO_3$ расходуется на титрование раствора, содержащего 200,0 мг неочищенной поваренной соли (содержание нетитруемых примесей в соли 6 % (масс.))?

24. На титрование раствора, полученного из неочищенной поваренной соли (масса навески 0,120 г), расходуется 17,2 см^3 0,0987 моль/дм^3 раствора $AgNO_3$. Вычислить содержание (% (масс.)) нетитруемых примесей в анализируемой соли.

25. На титрование раствора, содержащего 0,561 г KCl, затрачивается 9,9 см^3 раствора $AgNO_3$. Вычислить молярную концентрацию титранта.

26. Навеску сплава (масса 0,102 г), содержащего 48 % (масс.) серебра, растворяют в азотной кислоте. Рассчитать количество $NaCl$ (ммоль), которое расходуется на образование осадка хлорида серебра.

27. С некоторым количеством ионов Ag^+ стехиометрически взаимодействуют 128, 0 мг $NaCl$. Какое количество KBr (ммоль) реагирует с таким же количеством ионов Ag^+?

Ч а с т ь I I .

Инструментальные методы анализа

9 ИК-спектроскопия органических веществ

9.1.1 Цель и задачи работы

Изучение возможностей и аппаратурного оформления ИК-спектроскопии, овладение навыками практического применения спектроскопического метода анализа.

9.1.2 Программа работы

9.1.2.1 *Идентификация сыпучих веществ по их ИК-спектру*

Метод основан на получении и идентификации ИК-спектра неизвестного вещества в таблетке бромида калия.

Оборудование и реактивы

1. ИК-фурье-спектрометр ФСМ 1201;
2. Сушильный шкаф;
3. Пресс с набором пресс-форм;
4. Бромид калия для ИК-спектроскопии;
5. Набор образцов сыпучих веществ для анализа;
6. Агатовая ступка и пестик, 1 шт;
7. Шпатель лабораторный, 1 шт.

Ход работы

9.1.2.1.1 *Подготовка пробы к анализу:*

Для обезвоживания анализируемых образцов и бромида калия проводят их высушивание в сушильном шкафу при температуре 105 ^{0}С в течение 1 часа.

9.1.2.1.2 *Порядок работы на ИК-фурье-спектрометре ФСМ 1201:*

Для получения ИК-спектров используют приборы, называемые ИК-спектрометрами. Лабораторные инфракрасные фурье-спектрометры марки «ФСМ» предназначены для регистрации и исследования оптических спектров в инфракрасной области, а также для количественного анализа и контроля качества продукции в химической, нефтехимической, фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности, осуществления экологического контроля, криминалистической и др. видов экспертиз.

Основным элементом оптической схемы фурье-спектрометра является двухлучевой интерферометр Майкельсона, состоящий из полупрозрачного светоделителя и двух плоских зеркал. Фурье-спектрометр позволяет получать информацию о спектральном составе ИК излучения и, следовательно, об оптических свойствах исследуемых образцов.

Схема получения спектров показана на рисунке 9.1. Излучение от излучателя падает на полупрозрачную поверхность светоделителя и расщепляется на два пучка. После отражения от соответствующих зеркал интерферометра излучение от двух пучков складывается на светоделителе и направляется на детектор, преобразующий его в электрический сигнал. Если одно из зеркал двухлучевого интерферометра Майкельсона перемещать, то оптический путь для соответствующего пучка будет изменяться, и в точке приема интенсивность излучения будет меняться вследствие интерференции пучков, отражающихся от подвижного и неподвижного зеркала.

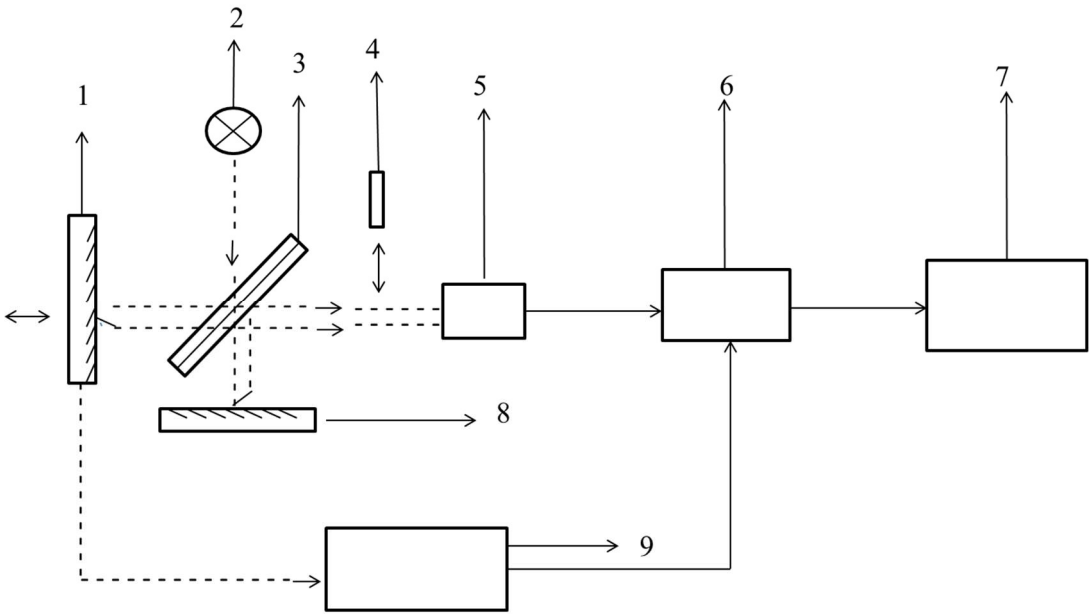
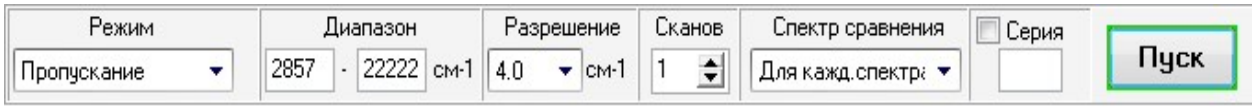


Рисунок 9.1. Схема получения спектров, где 1 – подвижное зеркало; 2 – излучатель; 3 – светоделитель; 4 – образец; 5 – детектор; 6 – АЦП; 7 – вычислитель; 8 – неподвижное зеркало; 9 – датчик разности хода.

Измерение спектров осуществляется с помощью программы «FSpec». Прежде, чем начать измерение, необходимо выбрать режим и значения основных параметров. Имеется три режима измерений: пропускание, интенсивность и интерферограмма. Режим и значения основных параметров (спектральное разрешение, спектральный диапазон, число сканов) устанавливается в панели измерения:



При измерении спектра пропускания рассчитывается отношение спектров интенсивности излучения прошедшего через образец к спектру интенсивности излучения падающего на образец, так называемый спектр сравнения. Процесс получения спектра пропускания состоит из двух этапов. Измерение начинается нажатием кнопки «Пуск». Если в панели «Параметры эксперимента» установлен флажок «Запрашивать образец», то перед началом сканирования будет выведен запрос «Установите образец сравнения». После этого необходимо освободить канал от образцов или установить образец сравнения и нажать кнопку «ОК». далее программа выводит запрос «Установите измеряемый образец». Необходимо установить измеряемый образец и нажать кнопку «ОК». После завершения сканирования для заполнения для заполнения выводится окно паспорта в краткой (рисунок 9.2 А) и длинной форме (рисунок 9.2 Б).

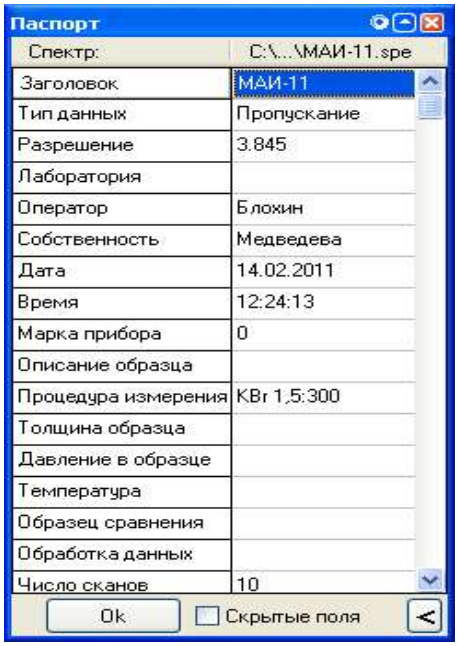


Рисунок 9.2. Паспорт: А) краткая форма; Б) длинная форма.

Исследуемые образцы размещают в кюветном отделении. Фокус пучка ИК излучения расположен примерно в 55 мм от стенки камеры на высоте 100 мм от дна кюветного отделения. На дне кюветного отделения имеются специальные опоры и винт для фиксированной установки подставки для кювет или других приставок и приспособлений, предназначенных для измерения спектров.

Используя соответствующие держатели, можно измерять спектры пропускания твердых образцов, имеющих форму таблетки. Для изготовления образцов

(таблеток) для оптических спектральных измерений используется пресс-форма ПФ13 совместно с прессом с усилием до 10 Тс. Пресс-форма представлена на рисунке 9.3.

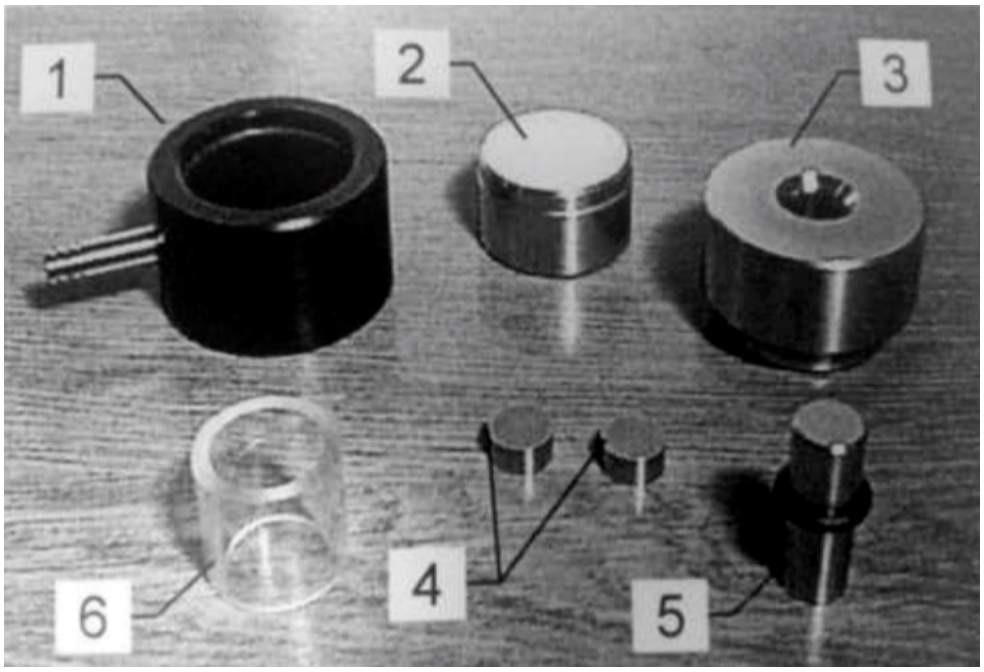


Рисунок 9.3. Составные детали пресс-формы ПФ13, где 1 – корпус со штуцером и двумя уплотнительными кольцами; 2 – основание; 3 – цилиндр; 4 – верхняя и нижняя наковальни; 5 – шток с уплотнительным кольцом; 6 – вспомогательное кольцо.

Для изготовления таблетки берут 2-3 мг анализируемого образца и 200 мг бромида калия. Реактивы перетирают в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния и помещают в пресс-форму ПФ13. Прессование проводят при давлении 150 бар в течение 3 минут.

9.1.2.1.3 *Идентификация неизвестного образца сыпучего вещества*

В качестве контрольного образца берут навеску вещества неизвестного состава, выданного преподавателем. Готовят из него таблетку с бромидом калия и снимают спектр полученного образца как описано в предыдущем пункте. На полученном ИК-спектре проводят идентификацию полос поглощения с использованием программы «FSpec» и справочников по ИК-спектроскопии. Составляют список предполагаемых химических связей, полосы поглощения которых присутствуют в спектре. На основании полученных данных записывают структурную формулу выданного контрольного образца.

9.1.2.2 *Оформление лабораторного журнала. Идентификация сыпучих веществ по их ИК-спектру*

1. Цели и задачи работы
2. Ход работы
2.1. Ход подготовки пробы к анализу
2.2. ИК-спектр контрольной пробы.
2.3. Привести полосы поглощения, наблюдаемые на спектре и соответствующие им колебания (таблица 9.1).

Результаты идентификации ИК-спектра сыпучих веществ.

Таблица 9.1

Номер полосы поглощения	Волновое число, $см^{-1}$		Структурный фрагмент
	Экспериментальное значение	Литературные данные [16-17]	
1…			

2.4. Сделать вывод о структуре предполагаемого контрольного вещества и отметить на ней видимые на ИК-спектре связи.

9.1.2.3 *Идентификация жидких веществ по их ИК-спектру*

Метод основан на получении и идентификации ИК-спектра неизвестного вещества в виде жидкости с использованием приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО).

Оборудование и реактивы

1. ИК-фурье-спектрометр ФСМ 1201 с приставкой МНПВО;
2. Набор образцов жидких веществ для анализа;
3. Мерная пипетка объемом 10 $см^3$, 1 шт.

Ход работы

9.1.2.3.1 *Порядок работы на ИК-фурье-спектрометре ФСМ 1201 с приставкой МНПВО*

Приставка многократного нарушенного полного внутреннего отражения горизонтального типа МНПВО 36 предназначена для исследования химического состава жидких сред, мелкодисперсных неабразивных порошков и полимерных пленок. Метод многократного нарушенного полного внутреннего отражения позволяет существенно упростить подготовку образцов и может использоваться для реализации экспресс-методик контроля качества продукции. Приставка

МНПВО36 (рисунок 9.4) состоит из трех частей: 1) основание приставки, 2) призма МНПВО в держателе, 3) прижимное устройство.

Рисунок 9.4. Приставка многократного нарушенного полного внутреннего отражения горизонтального типа МНПВО36.

Оптическая схема приставки включает два плоских зеркала, одно из которых направляет поток ИК излучения на входную грань призмы МНПВО, другое – принимает излучение с выходной грани призмы и направляет его на выходное сферическое зеркало камеры кювет. Призма МНПВО закреплена в держателе. Края держателя и верхняя грань призмы формируют ванночку, предназначенную для размещения образцов. Держатель с призмой размещаются в фиксирующем углублении на верхней поверхности основания приставки.

Приставка МНПВО36 успешно заменяет кюветы и приспособления, применяемые для проведения анализа жидких, полужидких и твердых веществ. Приставка многократного нарушенного полного внутреннего отражения подходит как для качественного, так и для количественного анализа. Подготовка пробы сводится к размещению образца на кристалле призмы. Способ нанесения образца зависит от его вязкости. Например, жидкости с низкой вязкостью удобно наносить с помощью пипетки. Полимерные образцы механически прижимают к поверхности призмы. В качестве спектра сравнения используется спектр «чистой»

призмы, т.е. сначала снимают спектр при отсутствии образца. Алгоритм снятия ИК-спектра в программы «FSpec» аналогичен пункту 9.1.2.1.2.

9.1.2.3.2 *Идентификация неизвестного образца жидкого вещества*

В качестве контрольного образца берут 1 см^3 вещества неизвестного состава, выданного преподавателем. Вещество наливают на призму приставки МНПВО, так чтобы вся поверхность призмы была закрыта, и снимают спектр полученного образца. На полученном ИК-спектре проводят идентификацию полос поглощения с использованием программы «FSpec» и справочников по ИК-спектроскопии. Составляют список предполагаемых химических связей, полосы поглощения которых присутствуют в спектре. На основании полученных данных рисуют структуру выданного контрольного образца.

9.1.2.4 *Оформление лабораторного журнала. Идентификация жидких веществ по их ИК-спектру*

1. Цели и задачи работы
2. Ход работы
2.1. Ход подготовки пробы к анализу
2.2. ИК-спектр контрольной пробы.
2.3. Привести полосы поглощения, наблюдаемые на спектре и соответствующие им колебания (таблица 9.2).

Результаты идентификации ИК-спектра жидких веществ.

Таблица 9.2

Номер полосы поглощения	Волновое число, см$^{-1}$		Структурный фрагмент
	Экспериментальное значение	Литературные данные [16-17]	
1…			

2.4. Сделать вывод о структуре предполагаемого контрольного вещества и отметить на ней видимые на ИК-спектре связи.

9.1.3 Вопросы для самоконтроля

1. На чём основан метод ИК-спектроскопии?
2. Чем отличаются спектры пропускания и спектры поглощения?
3. Как связано волновое число с длиной волны.
4. Чем отличаются валентные и деформационные колебания?
5. Какую информацию можно получить из ИК – спектров.
6. Качественный и количественный анализ по методу ИК-спектроскопии.
7. Какая зависимость положена в основу количественного анализа по методику ИК-спектроскопии. Что является аналитическим сигналом?

8. Как проводится количественный анализ по ИК-спектрам?

9. На чём основано устройство ИК-фурье-спектрометра?

10. Что служит источником непрерывного спектра в инфракрасной области спектра?

11. Как проводят измерение фона? Для чего это делают?

12. С какой целью прессуют «таблетки» из порошка исследуемого образца?

13. Принцип работы приставки МНПВО?

14. Интерферометр Майкельсона. Оптическая схема. Основные характеристики.

15. Области применения ИК-спектроскопии. Привести примеры практического использования.

10 Фотоколориметрия

10.1 Цель и задачи работы

Изучение работы фотоэлектроколориметра, овладение навыками практического применения фотоколориметрии. Освоение расчетных методов градуировочного графика, добавок и дифференциального метода.

10.2 Программа работы

10.2.1 Определение меди (II) в водных растворах методом градуировочного графика и дифференциальным методом

Метод основан на измерении светопоглощения медно-аммиачного комплекса, имеющего полосу поглощения λ_{max} = 610 нм и ε_{max} = 1,0·10^{2}дм^3/моль·см и позволяет определять более низкие концентрации меди (II), чем при измерении светопоглощения аквакомплекса, имеющего полосу поглощения λ_{max} = 815 нм и ε_{max} = 13 дм^3/моль·см.

Оборудование и реактивы

1. Фотоэлектроколориметр (КФК-2, Эксперт-003), общая схема на рисунке 10.1;

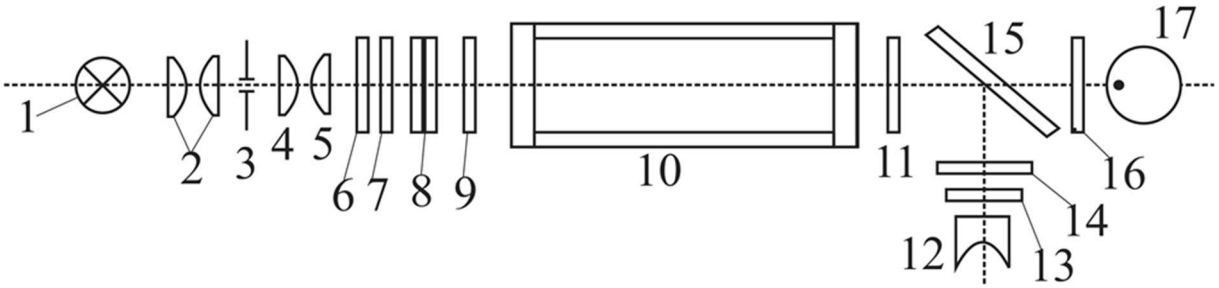


Рисунок 10.1. Принципиальная схема фотоэлектроколориметра, где 1 — лампа накаливания; 2 — конденсатор; 3 — щель диафрагмы; 4, 5 — линзы объектива; 6, 7 — теплозащитные фильтры; 8, 14 — светофильтры; 9, 11 — защитное стекло; 10 — кювета; 12 — фотодиод; 13, 16 — матовое стекло; 15 — делитель светового потока; 17 — фотоэлемент.

2. Рабочий раствор сульфата меди (II), $T(Cu^{2+})$ = 5 мг/см^3 (навеску 19,655 г х.ч. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в 125 см^3 раствора серной кислоты, $c(1/2H_2SO_4)$ = 2 моль/дм^3; доводят объём раствора до 1000,0 см^3 дистиллированной водой);

3. Аммиак, водный раствор, ω(NH_3) = 5% масс;

4. Мерные колбы вместимостью 50,0 см^3, 8 шт.;

5. Градуированная пипетка 10,0 см^3, 1 шт;

6. Пробирка или мерный цилиндр 10 см^3, 1 шт.

Ход определения.

10.2.1.1 Приготовление стандартных растворов:

Готовят шесть стандартных растворов, содержащих 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0 мг меди в 50,0 см^3 раствора. Для этого в мерные колбы вместимостью 50,0 см^3 вносят рабочий раствор, объемом 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0 см^3 соответственно, добавляют в каждую колбу 10 см^3 раствора аммиака и доводят объёмы до метки дистиллированной водой. **К измерениям приступают через десять минут.**

10.2.1.2 Приготовление раствора сравнения:

В мерную колбу, вместимостью 50,0 см^3 вносят 10 см^3 раствора аммиака и доводят объёмы до метки дистиллированной водой.

10.2.1.3 *Выбор рабочей длины волны:*

Раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску, фотометрируют относительно раствора сравнения, со всеми светофильтрами поочерёдно, результаты измерений вносят в таблицу 10.1

Строят спектральную характеристику аммиаката меди (II) в координатах $A = f(\lambda)$ и выбирают в качестве рабочего светофильтр, соответствующий наибольшему значению светопоглощения.

10.2.1.4 Определение меди (II) по методу градуировочного графика:

1. Построение градуировочного графика.

С выбранным светофильтром поочередно фотометрируют все растворы стандартной серии относительно раствора сравнения. Измерения повторяют 3-5 раз.

Результаты измерений вносят в таблицу 10.2 и строят градуировочный график в координатах $A = f(c(Cu^{2+}))$ для оценки молярного коэффициента поглощения ε.

Для количественного анализа Cu^{2+} строят градуировочный график в координатах $A = f(m(Cu^{2+}))$.

2. Контрольная задача.

К анализируемому раствору, содержащему соль меди (II), приливают 10 см^3 аммиака и доводят объем раствора до 50,0 см^3 дистиллированной водой. **Через 10 минут** подготовленную пробу фотометрируют относительно раствора сравнения при выбранном светофильтре. Измерения повторяют 3-5 раз. Результаты вносят в таблицу 10.2.

10.2.1.5 Определение меди (II) дифференциальным методом:

1. Построение графика дифференциальным методом.

С выбранным светофильтром поочерёдно фотометрируют стандартные растворы относительно раствора сравнения, содержащего 20,0 мг меди в 50,0 см^3 раствора **(раствор №2 стандартной серии)**. Измерения повторяют 3-5 раз.

Если содержание меди в фотометрируемом растворе меньше, чем в растворе сравнения, применяют обратный порядок измерений: фотометрируемый раствор принимают за «нулевой» раствор сравнения, т.е. устанавливают по нему оптический нуль прибора, а измеренное значение оптической плотности 2-го раствора стандартной серии берут со знаком «минус».

Результаты измерений вносят в таблицу 10.3. и строят градуировочные графики в координатах $A = f(c(Cu^{2+}))$ и $A = f(m(Cu^{2+}))$.

2. Контрольная задача. Определение содержания меди (II) в анализируемом растворе.

К анализируемому раствору, содержащему соль меди (II), приливают 10 см^3 раствора аммиака и доводят объём раствора до 50,0 см^3 дистиллированной водой. При определении меди в твёрдых пробах их количественно переводят в раствор по соответствующим методикам.

Подготовленную пробу фотометрируют относительно 2-го раствора стандартной серии, содержащего 20 мг меди с выбранным светофильтром, применяя при необходимости приём двухстороннего дифференцирования.

Измерения повторяют 3-5 раз. Результаты вносят в таблицу 10.3.

10.2.1.6 Оформление лабораторного журнала. Определение меди (II) в водных растворах методом градуировочного графика и дифференциальным методом

1. Цель и задачи работы.
2. Уравнение фотометрической реакции.
3. Ход определения.
3.1. Ход приготовления серии стандартных растворов.
3.2. Ход приготовления раствора сравнения.
3.3. Выбор рабочей длины волны.

Данные для построения спектральной характеристики аммиаката меди (II).

Таблица 10.1

№ светофильтра	λ, нм	Оптическая плотность
1	375	
2	400	
3	470	

4	505	
5	525	
6	572	
7	590	
8	605	
9	615	
10	626	
11	655	
12	700	
13	850	

Строят спектральную характеристику раствора в координатах $A = f(\lambda)$. Делают вывод о выборе рабочей длины волны.

3.4. Определение меди (II) в водных растворах методом градуировочного графика.

Данные для построения градуировочной зависимости методом градуировочного графика.

Таблица 10.2

№ Раствора	$m(Cu^{2+})$, мг	$c(Cu^{2+})$, моль/дм^3	Оптическая плотность					$s_rA_i(c_i)$,
			A_1	A_2	A_3	$\bar{A}\pm\Delta A$		
1	10						$C(Cu^{2+}X)\pm\delta C(Cu^{2+}X)$, моль/дм^3	
2	20							
3	30							
4	40							
5	50							
6	60							
Контрольная задача, X								$c_н$=__

3.5. Определение меди (II) в водных растворах дифференциальным методом.

Данные для построения градуировочной зависимости дифференциальным методом

Таблица 10.3

№ Раствора	$m(Cu^{2+})$, мг	$c(Cu^{2+})$, моль/дм^3	Оптическая плотность				s(A)
			A_1	A_2	A_3	$\bar{A}\pm\Delta A$	
1	10						
2	20						
3	30						
4	40						
5	50						
6	60						
Контрольная задача, X							

Для расчета молярного коэффициента поглощения строят градуировочные графики в координатах $A = f(c(Cu^{2+}))$ по данным таблиц 10.2 и 10.3. Вид зависимостей представлен на рисунке 10.2.

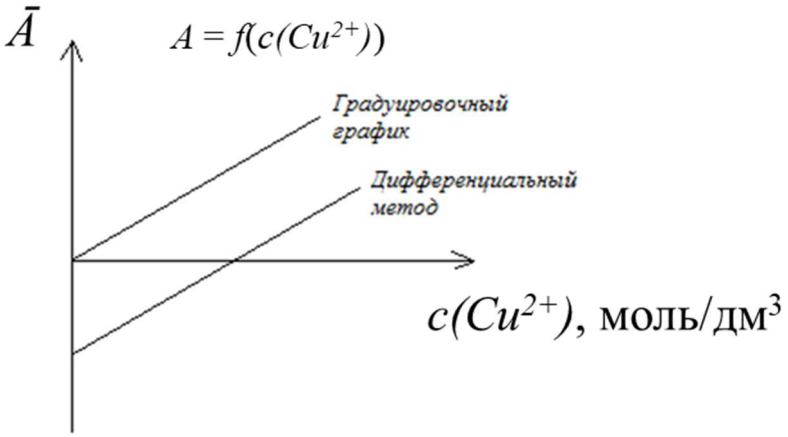


Рисунок 10.2. Общий вид зависимости оптической плотности от концентрации меди в стандартном образце. Метод градуировочного графика и дифференциальный метод.

С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейных регрессий (таблица 10.4).

Параметры линейной регрессии $A = f(c(Cu^{2+}))$.

Таблица 10.4

Метод	Прибор	l, см	s_a	s_b	$\bar{a}\pm\Delta a$	$\bar{b}\pm\Delta b$	R	$\bar{\varepsilon}\pm\Delta\varepsilon$, дм^3/моль·см
Градуировочного графика								
Дифференциальный метод								

Рассчитывают молярный коэффициент поглощения ε аммиаката меди (II), учитывая, что $\bar{a}$= S =$\bar{\varepsilon}\cdot l$, где S – коэффициент чувствительности. Сравнивают $\bar{\varepsilon}$ с литературными данными.

Рассчитывают относительную погрешность определения молярного коэффициента поглощения аммиаката меди (II) по формуле:

$$D_{\%}=\frac{|\varepsilon_{найд}-\varepsilon_{лит}|}{\varepsilon_{лит}}\cdot 100\%$$

Рассчитывают $s_r(c)$ –относительное стандартное отклонение по концентрации по формуле:

$$s_r(c)=\frac{s(A)}{S\cdot c(Cu^{2+})}$$

Строят зависимость $s_r(c)=f(c(Cu^{2+}))$, используя данные таблицы 10.2. Определяют параметры экспоненциальной зависимости. Нижнюю границу определяемых концентраций $c_н$ определяют, приравнивая $s_r(c)$= 0,33.

Для определения содержания меди строят графики зависимости в координатах $A = f(m(Cu^{2+}))$. Вид зависимостей представлен на рисунке 10.3.

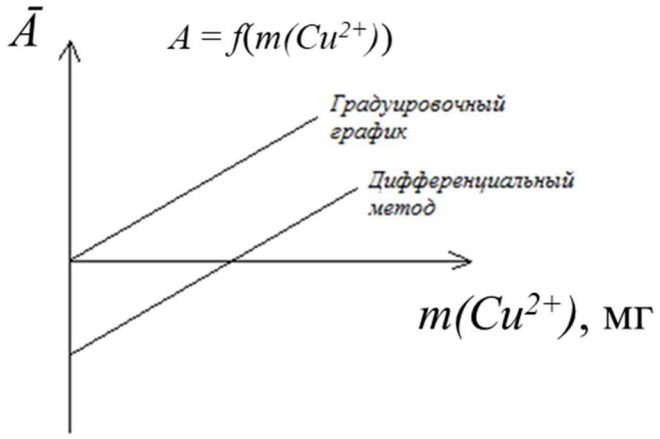


Рисунок 10.3. Общий вид зависимости оптической плотности от массы меди в стандартном образце. Метод градуировочного графика и дифференциальный метод.

С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейных регрессий (таблица 10.5).

Параметры линейной регрессии $A = f(m(Cu^{2+}))$.

Таблица 10.5

Метод	Прибор	l, см	s_a	s_b	$\bar{a}\pm\Delta a$	$\bar{b}\pm\Delta b$	R
Градуировочного графика							
Дифференциальный метод							

Содержание Cu^{2+} в анализируемом растворе находят по методу градуировочного графика и дифференциальным методом с использованием параметров линейной регрессии (таблица 10.5).

Рассчитывают содержание и концентрацию Cu^{2+} и $CuSO_4$ (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все значения вносят в таблицу 10.6.

Результаты определения меди (II).

Таблица 10.6

Градуировочный график	$c(Cu^{2+})$, моль/дм^3	$T(Cu^{2+})$, мг/см^3	$\nu(Cu^{2+})$, моль	$m(Cu^{2+})$, мг	D, %
	$c(CuSO_4)$, моль/дм^3	$T(CuSO_4)$, мг/см^3	$\nu(CuSO_4)$, моль	$m(CuSO_4)$, мг	
Ди фф	$c(Cu^{2+})$, моль/дм^3	$T(Cu^{2+})$, мг/см^3	$\nu(Cu^{2+})$, моль	$m(Cu^{2+})$, мг	D, %

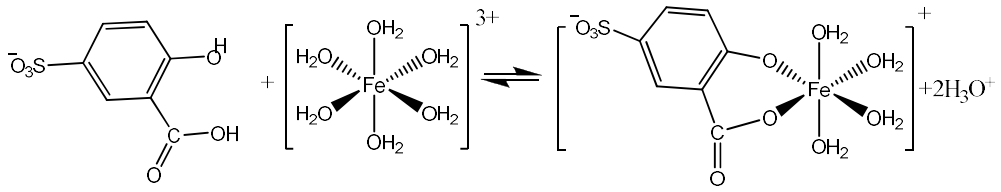
	$c(CuSO_4)$, моль/дм^3	$T(CuSO_4)$, мг/см^3	$\nu(CuSO_4)$, моль	$m(CuSO_4)$, мг	

Рассчитывают относительную погрешность определения Cu^{2+}

$$D_{\%}=\frac{|m_{\text{найд}}-m_{\text{теор}}|}{m_{\text{теор}}}\cdot 100\%$$

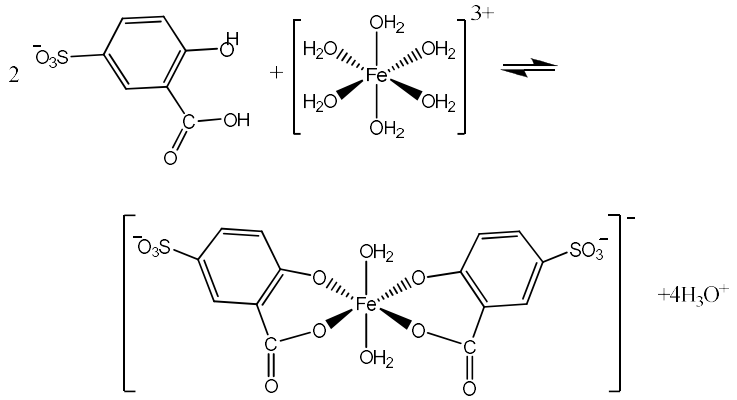
10.2.2 Определение железа (III) методом градуировочного графика в кислой и щелочной среде

Железо (III) образует с сульфосалициловой кислотой в зависимости от величины pH раствора ряд окрашенных комплексов. При pH 1,8-2,5 образуется красно-фиолетовый катионовый комплекс (***I***), имеющий полосу поглощения с λ_{max} = 510 нм и ε_{max} = 1,8·10^3 дм^3/моль·см.



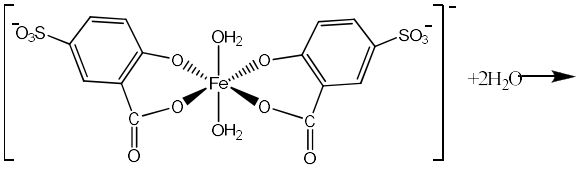
I

При увеличении pH до 4-8 раствор приобретает красно-бурую окраску, которую приписывают анионному бис-комплексу (***II***).

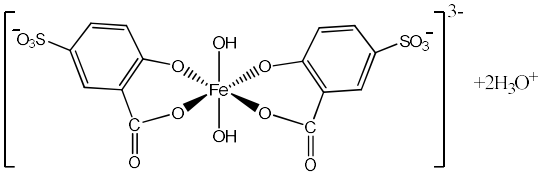


II

В щелочных средах (9<pH<11,5) образуется комплекс желтого цвета с полосой поглощения λ_{max} = 416 нм и ε_{max} = 5,8·10^3 дм^3/моль·см. При pH>12 происходит его разложение с выпадение в осадок гидроксида железа. Ранее предполагалось, что образующийся в щелочных средах комплекс является трисульфосалицилатом Fe(III). Однако в более поздних исследованиях высказывается другая точка зрения относительно природы этого комплекса. Предполагают, что его образование связано не с присоединением третьей молекулы реагента, а с депротонированием бис-комплекса :



II



III

В результате упрочнения связи атома железа с фенольным кислородом происходит сдвиг полосы поглощения бис-комплекса в коротковолновую область спектра.

В практике молекулярного абсорбционного анализа применяются лишь комплексы, образующиеся в кислой (фиолетовый) и щелочной (желтый) средах. Моносульфосалицилатный комплекс используется для определения Fe(III) в присутствие Fe(II), магния, марганца, меди, алюминия, редкоземельных элементов. Фториды мешают определению Fe(III).

В щелочной среде вследствие легкой окисляемости Fe(II) в Fe(III) с помощью сульфосалициловой кислоты можно определить сумму Fe(II) и Fe(III). Фторид-ионы не мешают определению железа сульфосалициловой кислотой в щелочной среде.

Оборудование и реактивы

1. Фотоэлектроколориметр (КФК-2, Эксперт-003);

2. Рабочий раствор $Fe(NH_4)(SO_4)_2$, $T(Fe^{3+})$ = 0,1 мг/см^3 (навеску 0,8663 г $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ квалификации х.ч., растворяют в 25 см^3 раствора $c(1/2H_2SO_4)$ = 2 моль/дм^3 и доводят объём раствора до 1000,0 см^3 дистиллированной водой);

3. Сульфасалициловая кислота, водный раствор, ω($C_7H_6O_6S$) = 5% масс.;

4. Серная кислота, водный раствор, $c(1/2\ H_2SO_4)$ = 2,000 моль/дм^3

5. Аммиак, водный раствор, ω(NH_3) = 10% масс;

6. Мерные колбы вместимостью 50,0 см^3, 14 шт.;

7. Градуированная пипетка 10,0 см^3, 1 шт;

8. Пробирка или мерный цилиндр 10 см^3, 3 шт.

Ход работы

Определение железа (III) проводят в виде красно-фиолетового катионного (***I***) комплекса при pH=2, а затем в виде желтого бис-комплекса (***III***) при pH=10.

10.2.2.1 *Приготовление стандартных растворов (pH=2):*

Готовят шесть стандартных растворов, содержащих 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 и 0,30 мг железа в 50,0 см^3 раствора. Для этого в мерные колбы вместимостью 50,0 см^3 вносят рабочий раствор, объемом 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 см^3 соответственно, добавляют в каждую колбу 1 см^3 раствора серной кислоты, 5 см^3 сульфасалициловой кислоты и доводят объём каждого раствора до метки дистиллированной водой.

10.2.2.2 *Приготовление раствора сравнения (pH=2):*

В мерную колбу, вместимостью 50,0 см^3 вносят 1 см^3 раствора серной кислоты, 5 см^3 сульфасалициловой кислоты и доводят объём раствора до метки дистиллированной водой.

10.2.2.3 *Приготовление стандартных растворов (pH=10):*

Готовят шесть стандартных растворов, содержащих 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 и 0,30 мг железа в 50,0 см^3 раствора. Для этого в мерные колбы вместимостью 50,0 см^3 вносят рабочий раствор, объемом 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 см^3 соответственно, добавляют в каждую колбу 10 см^3 воды, 5 см^3 раствора

сульфасалициловой кислоты, 5 см^3 раствора аммиака и доводят объём каждого раствора до метки дистиллированной водой.

10.2.2.4 *Приготовление раствора сравнения (pH=10):*

В мерную колбу, вместимостью 50,0 см^3 вносят 10 см^3 воды, 5 см^3 раствора сульфасалициловой кислоты, 5 см^3 раствора аммиака и доводят объём раствора до метки дистиллированной водой.

10.2.2.5 *Выбор рабочей длины волны:*

Раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску из серии стандартных растворов с pH=2 фотометрируют относительно раствора сравнения со всеми светофильтрами поочерёдно, результаты измерений вносят в таблицу 10.7. Аналогично проводят фотометрирование стандартных растворов с pH=10, результаты измерений вносят в таблицу 10.7.

Строят спектральные характеристики для фиолетового (с pH=2) - структура (***I***) и желтого (с pH=10) - структура (***III***) комплексов железа (III) в координатах $A = f(\lambda)$ и выбирают в качестве рабочего светофильтр, соответствующий наибольшему значению светопоглощения.

10.2.2.6 *Определение железа (III) по методу градуировочного графика*

1. Построение градуировочных графиков для двух значений pH среды (при pH=2, а затем при pH=10).

С выбранным светофильтром поочередно фотометрируют все растворы стандартной серии относительно раствора сравнения. Измерения повторяют 3-5 раз. Результаты измерений внесносят в таблицы 10.8 или 10.9 и строят градуировочные графики в координатах $A = f(c(Fe^{3+}))$ для оценки молярных коэффициентов поглощения ε комплексов железа в кислой и щелочной среде. Параметры линейных регрессий вносят в таблицу 10.10.

Для количественного анализа Fe^{3+} строят градуировочные графики в координатах $A = f(m(Fe^{3+}))$ при двух значениях pH. Построенные градуировочные графики аппроксимируют уравнениями линейных регрессий. Параметры линейных зависимостей вносят в таблицу 10.11.

2. Контрольная задача. Определение содержания железа (III) в анализируемом растворе.

Для определения железа (III) в анализируемом растворе аликвоту этого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3. С раствором проводят те же операции и в той же последовательности, что и при приготовлении стандартных растворов в кислой, а затем в щелочной среде, используемых для градуировки. Фотометрирование проводят относительно соответствующего (для pH=2 или для pH=10) раствора сравнения. Измерения повторяют 3-5 раз. Содержание железа (III) определяют с использованием параметров линейной регрессии соответствующего градуировочного графика.

10.2.2.7 *Оформление лабораторного журнала. Определение железа (III) методом градуировочного графика в кислой и щелочной среде*

1. Цель и задачи работы.

2. Уравнение фотометрической реакции в кислой среде.

2. Уравнение фотометрической реакции в щелочной среде.

3. Ход определения.

3.1. Ход приготовления серии стандартных растворов при pH=2 и pH=10.

3.2. Ход приготовления растворов сравнения в кислой и щелочной среде.

3.3. Выбор рабочей длины волны.

Данные для построения спектральных характеристик комплексов железа (III) с сульфосалициловой кислотой при pH=2 и pH=10.

Таблица 10.7

№ светофильтра	λ, нм	Оптическая плотность (pH=2)	Оптическая плотность (pH=10)
1	375		
2	400		
3	470		
4	505		
5	525		
6	572		
7	590		
8	605		
9	615		

10	626		
11	655		
12	700		
13	850		

В одной координатной плоскости строят две спектральные характеристики комплексов железа (III) в координатах $A = f(\lambda)$. Делают вывод о выборе рабочей длины волны для каждой среды.

3.4. Определение железа (III) в водных растворах методом градуировочного графика при pH=2.

Данные для построения градуировочной зависимости при pH=2

Таблица 10.8

№ Раствора	$m(Fe^{3+})$, мг	$c(Fe^{3+})$, моль/дм^3	Оптическая плотность				s(A)	$s_r(c)$
			A_1	A_2	A_3	$\bar{A}\pm\Delta A$		
1	0,05							
2	0,1							
3	0,15							
4	0,2							
5	0,3							
Контрольная задача, X								$c_н$=__

3.5. Определение железа (III) в водных растворах методом градуировочного графика при pH=10.

Данные для построения градуировочной зависимости при pH=10

Таблица 10.9

№ Раствора	$m(Fe^{3+})$, мг	$c(Fe^{3+})$, моль/дм^3	Оптическая плотность				s(A)	$s_r(c)$
			A_1	A_2	A_3	$\bar{A}\pm\Delta A$		
1	0,05							
2	0,1							
3	0,15							
4	0,2							
5	0,3							
Контрольная задача, X								$c_н$=__

Для расчета молярных коэффициентов поглощения строят градуировочные графики в координатах $A = f(c(Fe^{3+}))$. С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейных регрессий (таблица 10.10).

Параметры линейных регрессий $A=f(c(Fe^{3+}))$.

Таблица 10.10

pH	Прибор	l, см	s_a	s_b	$\bar{a}\pm\Delta a$	$\bar{b}\pm\Delta b$	R	$\bar{\varepsilon}\pm\Delta\varepsilon$, дм^3/моль·см

2								
10								

Рассчитывают молярные коэффициенты поглощения ε, учитывая, что ā = S = $\bar{\varepsilon}\cdot l$, где S – коэффициент чувствительности. Сравнивают $\bar{\varepsilon}$ с литературными данными.

Рассчитывают относительную погрешность определения молярных коэффициентов поглощения комплексов железа (III) при pH=2 и pH=10 по формуле:

$$D_{\%}=\frac{|\varepsilon_{\text{найд}}-\varepsilon_{\text{лит}}|}{\varepsilon_{\text{лит}}}\cdot 100\%$$

Рассчитывают $s_r(c)$ – относительное стандартное отклонение по концентрации по формуле:

$$s_r(c)=\frac{s(A)}{S\cdot c(Fe^{3+})+y_0}$$

Строят зависимости $s_r(c) = f(c(Fe^{3+}))$ для pH=2 и pH=10, используя данные таблиц 10.8 и 10.9. Определяют параметры экспоненциальных зависимостей. Нижнюю границу определяемых концентраций железа (III) в виде фиолетового (***I***) и желтого (***III***) комплексов $c_н$ определяют, приравнивая $s_r(c) = 0{,}33$.

Делают обоснованный вывод о чувствительности определения содержания железа в анализируемом растворе в двух средах, сравнивая количественные характеристики чувствительности ($c_н$ и ε).

Для определения содержания железа строят графики зависимостей в координатах $A = f(m(Fe^{3+}))$ для комплексов железа (III), образующихся при pH=2 и pH=10.

С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейных регрессий, результаты вносят в таблицу 10.11.

Параметры линейных регрессий $A=f(m(Fe^{3+}))$.

Таблица 10.11

pH	Прибор	*l*, см	s_a	s_b	ā±Δa	ƀ±Δb	R
2							
10							

Рассчитывают содержание железа в анализируемом растворе, используя параметры градуировочных зависимостей, рассчитанные для двух значений pH=2 и pH=10. Проводят расчёт содержания и концентрации Fe^{3+} и $Fe(NH_4)(SO_4)_2$ (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все рассчитанные значения вносят в таблицу10.12 .

Результаты определения железа (III) при pH=2 и pH=10.

Таблица 10.12

pH=2	$c(Fe^{3+})$, моль/дм^3	$T(Fe^{3+})$, мг/см^3	$\nu(Fe^{3+})$, моль	$m(Fe^{3+})$, мг	D, %
	$c(Fe(NH_4)(SO_4)_2)$, моль/дм^3	$T(Fe(NH_4)(SO_4)_2)$, мг/см^3	$\nu(Fe(NH_4)(SO_4)_2)$, моль	$m(Fe(NH_4)(SO_4)_2)$, мг	
pH=10	$c(Fe^{3+})$, моль/дм^3	$T(Fe^{3+})$, мг/см^3	$\nu(Fe^{3+})$,моль	$m(Fe^{3+})$,мг	D, %
	$c(Fe(NH_4)(SO_4)_2)$, моль/дм^3	$T(Fe(NH_4)(SO_4)_2)$, мг/см^3	$\nu(Fe(NH_4)(SO_4)_2)$, моль	$m(Fe(NH_4)(SO_4)_2)$, мг	

Рассчитывают относительную погрешность определения Fe^{3+}

$$D=\frac{|m_{\text{найд}}-m_{\text{теор}}|}{m_{\text{теор}}}\cdot 100\%$$

10.2.3 Определение фосфора (V) в виде фосфорномолибденовой сини методом градуировочного графика

Фосфат-ионы в кислой среде в присутствии избытка молибдата образуют обладающую слабо-желтой окраской фосфорно-молибденовую гетерополикислоту (ГПК) $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$, поглощающую излучение в УФ спектральном диапазоне.

Восстановлением ГПК получают интенсивно окрашенную фосфорномолибденовую синь, имеющую полосу поглощения с λ_{max} = 830 нм и $\varepsilon_{max} = 2{,}68\cdot 10^4$ дм^3/моль·см. Использование этой формы позволило разработать высокочувствительный способ определения фосфора. Восстановление проводят в мягких

условиях для того, чтобы избежать восстановления присутствующих в растворе свободных ионов молибдата. В качестве восстановителей используют аскорбиновую кислоту, гидразин, соль Мора, $SnCl_2$ и др. Интенсивность окраски фосфорномолибденовой сини зависит от реагента, применяемого для восстановления, и кислотности раствора. В виде фосфорномолибденовой сини фосфор определяют в сталях, никеле, меди, хроме, биологических материалах, нефтепродуктах, природных и сточных водах. Этим способом можно определить ортофосфаты в присутствии фосфитов и органических соединений фосфора.

Определению фосфора в виде фосфорномолибденовой сини мешают сильные восстановители и окислители, а также мышьяк (V), кремний и германий, образующие с молибдатом ГПК, восстанавливающиеся до соответствующих синей. Мешающее влияние титана и циркония связано с тем, что в процессе получения фосфорномолибденовой сини эти элементы катализируют восстановление молибдата.

Оборудование и реактивы

1. Фотоэлектроколориметр (КФК-2, Эксперт-003);

2. Рабочий раствор дигидрофосфата калия, $T(P)$ = 0,1 мг/см^3 (навеску х.ч. KH_2PO_4 0,4394 г количественно переносят в мерную колбу, вместимостью 1000,0 см^3, и на водяной бане растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды. Раствор охлаждают до комнатной температуры и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой);

3. Парамолибдат аммония, водный раствор, $T((NH_4)_6Mo_7O_{24})$ = 0,0200 г/см^3 (навеску 21,2389 г $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ количественно переносят в мерную колбу, вместимостью 1000,0 см^3, растворяют на водяной бане в небольшом количестве воды. После полного растворения охлаждают раствор до комнатной температуры и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой);

4. Аскорбиновая кислота, водный раствор, ω($C_6H_8O_6$)=10% масс. (навеску 5,0000 г растворяют в 45,0 см^3 дистиллированной воды);

5. Мерные колбы вместимостью 50,0 см^3, 8 шт.;

6. Градуированная пипетка 5,0 см^3, 1 шт;

7. Пробирка или мерный цилиндр 10 см^3, 2 шт.;

8. Мерный цилиндр 50 см^3, 1 шт.

Ход работы

10.2.3.1 *Приготовление стандартных растворов:*

Готовят шесть стандартных растворов, содержащих 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25 мг фосфора в 50,0 см^3 раствора. Для этого в мерные колбы вместимостью 50,0 см^3 вносят рабочий раствор, объемом 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 см^3 соответственно. Затем в каждую колбу приливают по 20,0 см^3 дистиллированной воды, 5 см^3 раствора парамолибдата аммония, 2 см^3 аскорбиновой кислоты и доводят объем каждого раствора до метки дистиллированной водой. **К измерениям приступают через 15 минут.**

10.2.3.2 *Приготовление раствора сравнения:*

Для приготовления раствора сравнения в мерную колбу, вместимостью 50,0 см^3, вносят 20 см^3 дистиллированной воды, 5 см^3 раствора парамолибдата аммония, 2 см^3 аскорбиновой кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

10.2.3.3 *Выбор рабочей длины волны:*

Раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску, фотометрируют относительно раствора сравнения, со всеми светофильтрами поочерёдно, результаты измерений вносят в таблицу 10.13.

Строят спектральную характеристику сини в координатах $A = f(\lambda)$ и выбирают в качестве рабочего светофильтр, соответствующий наибольшему значению светопоглощения.

10.2.3.4 *Определение фосфора в виде фосфорномолибденовой сини по методу градуировочного графика:*

1. Построение градуировочного графика.

С выбранным светофильтром поочередно фотометрируют все растворы стандартной серии относительно раствора сравнения. Измерения повторяют 3-5 раз. Результаты измерений вносят в таблицу 10.14 и строят градуировочный

график в координатах $A = f(c(P))$ для оценки молярного коэффициента поглощения ε. Для количественного определения фосфора строят градуировочный график в координатах $A = f(m(P))$.

2. Контрольная задача.

К анализируемому раствору, содержащему фосфор, приливают 20 см^3 дистиллированной воды, 5 см^3 раствора парамолибдата аммония, 2 см^3 аскорбиновой кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Через 15 минут подготовленную пробу фотометрируют относительно раствора сравнения при выбранном светофильтре. Измерения повторяют 3-5 раз. Результаты вносят в таблицу 10.14.

10.2.3.5 *Оформление лабораторного журнала. Определение фосфора (V) в виде фосфорномолибденовой сини методом градуировочного графика*

1. Цель и задачи работы.
2. Уравнение фотометрической реакции.
3. Ход определения.
3.1. Ход приготовления серии стандартных растворов.
3.2. Ход приготовления раствора сравнения.
3.3. Выбор рабочей длины волны.

Данные для построения спектральной характеристики фосфорномолибденовой сини.

Таблица 10.13

№ светофильтра	λ, нм	Оптическая плотность
1	375	
2	400	
3	470	
4	505	
5	525	
6	572	
7	590	
8	605	
9	615	
10	626	
11	655	
12	700	
13	850	

Строят спектральную характеристику раствора в координатах $A = f(\lambda)$. Делают вывод о выборе рабочей длины волны.

3.4. Определение фосфора в виде фосфорномолибденовой сини методом градуировочного графика.

Данные для построения градуировочной зависимости методом градуировочного графика.

Таблица 10.14

№ Раствора	*m(P)*, мг	*c(P)*, моль/дм^3	Оптическая плотность				s(A)	s_r(c)
			A_1	A_2	A_3	$\bar{A}\pm\Delta A$		
1	0,02							
2	0,05							
3	0,10							
4	0,15							
5	0,20							
6	0,25							
Контрольная задача, X								$c_н$=__

Для расчета молярных коэффициентов поглощения строят градуировочные графики в координатах $A = f(c(P))$. С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 10.15).

Параметры линейной регрессии $A = f(c(P))$.

Таблица 10.15

Прибор	*l*, см	s_a	s_b	$\bar{a}\pm\Delta a$	$\bar{b}\pm\Delta b$	R	$\bar{\varepsilon}\pm\Delta\varepsilon$, дм^3/моль·см

Рассчитывают молярный коэффициент поглощения ε фосфорномолибденовой сини, учитывая, что $\bar{a}=S=\bar{\varepsilon}\cdot l$, где S – коэффициент чувствительности. Сравнивают $\bar{\varepsilon}$ с литературными данными.

Рассчитывают относительную погрешность определения молярного коэффициента поглощения фосфорномолибденовой сини по формуле:

$$D_{\%}=\frac{|\varepsilon_{найд}-\varepsilon_{лит}|}{\varepsilon_{лит}}\cdot 100\%$$

Рассчитывают s_r(c) – относительное стандартное отклонение по концентрации по формуле:

$s_r(c)=\frac{s(A)}{S\cdot c(P)}$

Строят зависимость $s_r(c) = f(c(P))$ с использованием данных таблицы 10.14. Определяют параметры экспоненциальной зависимости. Нижнюю границу определяемых концентраций $c_н$ определяют, приравнивая $s_r(c) = 0,33$.

Для определения содержания фосфора строят график зависимости в координатах $A = f(m(P))$. С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 10.16).

Параметры линейной регрессии $A = f(m(P))$.

Таблица 10.16

Прибор	l, см	s_a	s_b	$\bar{a}\pm\Delta a$	$\bar{b}\pm\Delta b$	R

Рассчитывают содержание фосфора в анализируемом растворе, используя параметры градуировочной зависимости (таблица 10.16). Рассчитывают содержание и концентрацию фосфора, фосфат-ионов и дигидрофосфата калия в анализируемом растворе (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все значения вносят в таблицу 10.17.

Результаты определения фосфора в виде фосфорномодибденовой сини.

Таблица 10.17

$c(P)$, моль/дм^3	$T(P)$, мг/см^3	$\nu(P)$, моль	$m(P)$, мг	D, %
$c(PO_4^{2-})$, моль/дм^3	$T(PO_4^{2-})$, мг/см^3	$\nu(PO_4^{2-})$, моль	$m(PO_4^{2-})$, мг	
$c(KH_2PO_4)$, моль/дм^3	$T(KH_2PO_4)$, мг/см^3	$\nu(KH_2PO_4)$, моль	$m(KH_2PO_4)$, мг	

Рассчитывают относительную погрешность определения P

$$D_{\%}=\frac{|m_{найд}-m_{теор}|}{m_{теор}}\cdot 100\%$$

10.2.4 Определение фосфора (V) в виде фосфорномолибденованадиевой гетерополикислоты методом градуировочного графика

Метод основан на переводе определяемых ортофосфатов в фосфорномолибденованадиевую гетерополикислоту (ГПК), обладающую интенсивной желтой окраской:

$$7KH_2PO_4 + 7NH_4VO_3 + 11(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 80HNO_3 \rightarrow$$

$$7H_4[PMo_{11}VO_{40}] + 73NH_4NO_3 + 7KNO_3 + 33H_2O$$

В этом сложном процессе возможно образование двух модификаций ГПК – α- и β-форм, природа которых окончательно не выявлена. Выход аналитической формы зависит от кислотности раствора, концентрации используемых растворов и времени протекания реакции. Оптимальные условия следующие: pH = 0-1 при концентрации молибдена 0,02 – 0,05 моль/дм^3, ванадия 0,02 – 0,05 моль/дм^3.

Определение фосфора в виде фосфорномолибденованадиевой ГПК имеет ряд преимуществ по сравнению с широко распространенным методом определения фосфора в виде фосфорномолибденовой ГПК состава $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$. Фосфорномолибденововаиадиевая ГПК достаточно устойчива в более широком интервале кислотности раствора, интенсивность окраски сохраняется в течение длительного времени. Окраску этой ГПК объясняют электронным переходом с переносом заряда. В видимой области фосфорномолибденованадиевая ГПК имеет полосу поглощения при λ_{max} = 400 нм с $\varepsilon_{max} = 2{,}5 \cdot 10^3$ дм^3/моль·см.

Способность к образованию тройных гетерополикомплексов встречается у ограниченного числа элементов, что содействует улучшению избирательности данной реакции. Наиболее часто фосфору в природных объектах сопутствует мышьяк и кремний, также образующие ГПК. Однако условия образования ГПК этих элементов и устойчивость их модификаций различаются. Например, ГПК мышьяка образуется в 0,6 – 0,9 моль/дм^3 растворе минеральной кислоты, ГПК кремния – в растворе с pH – 1,5-2,0 или pH = 3,0 – 4,0. Молибденовая ГПК всегда образуется в α-форме, которая при pH = 1,0 переходит в более устойчивую β-форму. В случае кремния реакционноспособной является только его мономерная

форма – силикат-ионы. Различие устойчивости ГПК используют при определении этих элементов в смеси. Для разделения и концентрирования ГПК применяют экстракцию их органическими растворителями, молекулы которых имеют электронодонорные атомы азота или кислорода (кетоны, спирты, амины), что позволяет определять меньшие, чем в обычной фотометрии количества фосфора.

Метод широко применяют для определения содержания фосфора в легированных сталях, металлах, силикатных породах и других материалах.

Оборудование и материалы

1. Фотоэлектроколориметр (КФК-2, Эксперт-003);

2. Рабочий раствор дигидрофосфата калия, $T(P)$= 0,1 мг/см^3 (навеску х.ч. KH_2PO_4 0,4394 г количественно переносят в мерную колбу, вместимостью 1000,0 см^3, и на водяной бане растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды. Раствор охлаждают до комнатной температуры и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой);

3. Парамолибдат аммония, водный раствор, ω($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$) = 10 %;

4. Метаванадат аммония, водный раствор, ω(NH_4VO_3) = 0,25 %;

5. Азотная кислота, водный раствор, $c(1/1\ HNO_3)$ = 1 моль/дм^3;

4. Мерные колбы вместимостью 50,0 см^3, 8 шт.;

5. Градуированная пипетка 10,0 см^3, 1 шт;

6. Пробирка или мерный цилиндр 10 см^3, 3 шт.

Ход работы

10.2.4.1 *Приготовление стандартных растворов:*

Готовят шесть стандартных растворов, содержащих 0,05; 0,15; 0,25; 0,35; 0,45; 0,60 мг фосфора в 50,0 см^3 раствора. Для этого в мерные колбы вместимостью 50,0 см^3 вносят рабочий раствор, объемом 0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5; 6,0 см^3 соответственно. Затем в каждую колбу приливают по 10 см^3 азотной кислоты, 10 см^3 раствора метаванадата аммония, 10 см^3 молибдата аммония. После добавления каждого реагента содержимое колбы перемешивают и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. **К измерениям приступают через 30 минут.**

10.2.4.2 *Приготовление раствора сравнения:*

Для приготовления раствора сравнения в мерную колбу, вместимостью 50,0 см^3, вносят 10 см^3 азотной кислоты, 10 см^3 раствора метаванадата аммония, 10 см^3 молибдата аммония и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

10.2.4.3 *Выбор рабочей длины волны:*

Раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску, фотометрируют относительно раствора сравнения, со всеми светофильтрами поочерёдно, результаты измерений вносят в таблицу 10.18.

Строят спектральную характеристику ГПК в координатах $A = f(\lambda)$ и выбирают в качестве рабочего светофильтр, соответствующий наибольшему значению светопоглощения.

10.2.4.4 *Определение фосфора (V) в виде фосфорномолибденовой ГПК методом градуировочного графика:*

1. Построение градуировочного графика.

С выбранным светофильтром поочередно фотометрируют все растворы стандартной серии относительно раствора сравнения. Измерения повторяют 3-5 раз.

Результаты измерений вносят в таблицу 10.19 и строят градуировочный график в координатах $A = f(c(P))$ для оценки молярного коэффициента поглощения ε.

Для количественного определения фосфора (V) строят градуировочный график в координатах $A = f(m(P))$.

2. Контрольная задача.

К анализируемому раствору, содержащему фосфор, приливают 10 см^3 азотной кислоты, 10 см^3 раствора метаванадата аммония, 10 см^3 молибдата аммония. После добавления каждого реагента содержимое колбы перемешивают и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Через 30 минут подготовленную пробу фотометрируют относительно раствора сравнения при выбранном светофильтре. Измерения повторяют 3-5 раз. Результаты вносят в таблицу 10.19.

10.2.4.5 *Оформление лабораторного журнала. Определение фосфора (V) в виде фосфорномолибденованадиевой гетерополикислоты методом градуировочного графика*

1. Цель и задачи работы.

2. Уравнение фотометрической реакции.

3. Ход определения.

3.1. Ход приготовления серии стандартных растворов.

3.2. Ход приготовления раствора сравнения.

3.3. Выбор рабочей длины волны.

Данные для построения спектральной характеристики фосфорномолибденованадиевой ГПК.

Таблица 10.18

№ светофильтра	λ, нм	Оптическая плотность
1	375	
2	400	
3	470	
4	505	
5	525	
6	572	
7	590	
8	605	
9	615	
10	626	
11	655	
12	700	
13	850	

Строят спектральную характеристику раствора в координатах $A = f(\lambda)$. Делают вывод о выборе рабочей длины волны.

3.4. Определение фосфора в виде фосфорномолибденованадиевой ГПК методом градуировочного графика.

Данные для построения градуировочной зависимости методом градуировочного графика.

Таблица 10.19

№ Раствора	*m(P)*, мг	*c(P)*, моль/дм^3	Оптическая плотность				s(A)	s_r(c)
			A_1	A_2	A_3	$\bar{A}\pm\Delta A$		
1	0,02							
2	0,05							
3	0,10							
4	0,15							
5	0,20							
6	0,25							
Контрольная задача, X								$c_н$=__

Для расчета молярных коэффициентов поглощения строят градуировочные графики в координатах A = *f*(*c(P)*). С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 10.20).

Параметры линейной регрессии *A = f*(*c(P)*).

Таблица 10.20

Прибор	*l*, см	s_a	s_b	$\bar{a}\pm\Delta a$	$\bar{b}\pm\Delta b$	R	$\bar{\varepsilon}\pm\Delta\varepsilon$, дм^3/моль·см

Рассчитывают молярный коэффициент поглощения ε фосфорномолибденованадиевой ГПК, учитывая, что $\bar{a} = S = \bar{\varepsilon}\cdot l$, где S – коэффициент чувствительности. Сравнивают $\bar{\varepsilon}$ с литературными данными.

Рассчитывают относительную погрешность определения молярного коэффициента поглощения фосфорномолибденованадиевой ГПК по формуле:

$$D_{\%}=\frac{|\varepsilon_{найд}-\varepsilon_{лит}|}{\varepsilon_{лит}}\cdot 100\%$$

Рассчитывают s_r(c) – относительное стандартное отклонение по концентрации по формуле:

$$s_r(c)=\frac{s(A)}{S\cdot c(P)}$$

Строят зависимость s_r(c)=*f*(*c(P)*) с использованием данных таблицы 10.19. Определяют параметры экспоненциальной зависимости. Нижнюю границу определяемых концентраций $c_н$ определяют, приравнивая s_r(c)= 0,33.

Делают обоснованный вывод о чувствительности определения содержания фосфора в анализируемом растворе в виде фосфорномолибденованадиевой ГПК и форсфорномолибденовой сини (таблицы 10.14 и 10.15), сравнивая количественные характеристики чувствительности ($c_н$ и ε).

Для определения содержания фосфора строят график зависимости в координатах $A=f(m(P))$. С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 10.21).

Параметры линейной регрессии $A = f(m(P))$.

Таблица 10.21

Прибор	l, см	s_a	s_b	ā±Δa	ƀ±Δb	R

Рассчитывают содержание фосфора в анализируемом растворе, используя параметры градуировочной зависимости (таблица 10.21). Рассчитывают содержание и концентрацию фосфора, фосфат-ионов и дигидрофосфата калия в анализируемом растворе (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все рассчитанные значения вносят в таблицу 10.22.

Результаты определения фосфора в виде фосфорномолибденованадиевой ГПК

Таблица 10.22

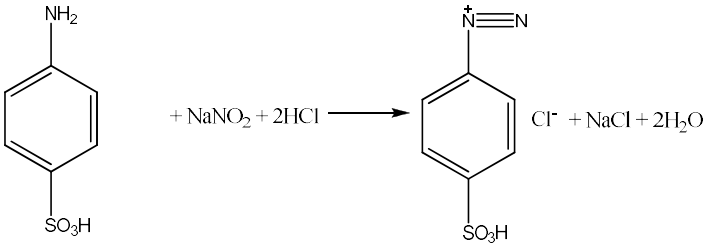
$c(P)$, моль/дм^3	$T(P)$, мг/см^3	$\nu(P)$, моль	$m(P)$, мг	D, %
$c(PO_4^{2-})$, моль/дм^3	$T(PO_4^{2-})$, мг/см^3	$\nu(PO_4^{2-})$, моль	$m(PO_4^{2-})$, мг	D, %
$c(KH_2PO_4)$, моль/дм^3	$T(KH_2PO_4)$, мг/см^3	$\nu(KH_2PO_4)$, моль	$m(KH_2PO_4)$, мг	

Рассчитывают относительную погрешность определения фосфора

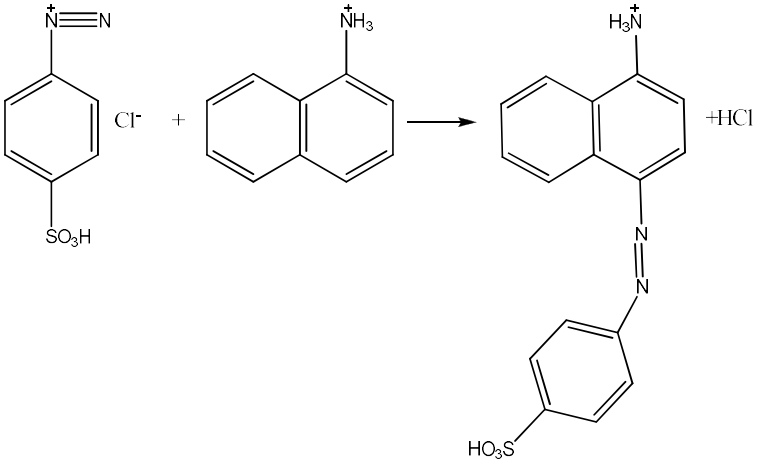
$$D_{\%}=\frac{|m_{найд}-m_{теор}|}{m_{теор}}\cdot 100\%$$

10.2.5 Определение нитрит-ионов в виде азокрасителя методом градуировочного графика

Нитрит-ионы определяют количественно колориметрическим методом с помощью реактива Грисса, который представляет собой смесь сульфаниловой кислоты и α-нафтиламина. Эти вещества между собой в отсутствии нитрит-ионов не взаимодействуют. В кислой среде нитриты образуют азотистую кислоту, которая реагирует с сульфаниловой кислотой с образованием диазосоединения:



Диазосоединение вступает в реакцию с α-нафтиламином с образованием красителя красного цвета, имеющего полосу поглощения с λ_{max} = 530 нм и ε_{max} = $3{,}3 \cdot 10^4$ дм^3/моль·см:



Методику можно использовать для определения массовой доли нитрит-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах, диапазон измерений 0,02 - 3 мг/дм^3 в соответствии с ПНДФ 14.1:2:43-95.

Определению мешают мутность и взвешенные вещества. Трехвалентное железо, двухвалентная ртуть, серебро, висмут, трехвалентная сурьма, свинец, трехвалентное золото, хлорплатинаты и метаванадаты мешают определению, так как выпадают в осадок. В анализируемой пробе не должны присутствовать сильные окислители или восстановители. Определению мешает также окраска воды и трихлорамин, двухвалентная медь занижает результаты вследствие вызываемого ею каталитического распада диазотированной сульфаниловой кислоты.

Оборудование и материалы

1. Фотоэлектроколориметр (КФК-2, Эксперт-003);

2. Рабочий раствор нитрита натрия, $T(NO_2^-)$ = 0,0100 мг/см^3 (навеску х.ч. $NaNO_2$ 0,0150 г количественно переносят в мерную колбу, вместимостью 1000,0 см^3, соль растворяют и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой);

3. Реактив Грисса, водный раствор, ω = 10 % раствор (10,0000 г реактива Грисса растворить в 90 см^3 12% раствора уксусной кислоты);

4. Мерные колбы вместимостью 50,0 см^3, 9 шт.;

5. Градуированная пипетка 10,0 см^3, 1 шт;

6. Пробирка или мерный цилиндр 10 см^3, 1 шт.

Ход работы

10.2.5.1 *Приготовление стандартных растворов:*

Готовят семь стандартных растворов, содержащих 0,01; 0,03; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 и 0,25 мг нитрит-ионов в 50,0 см^3 раствора. Для этого в мерные колбы вместимостью 50,0 см^3 вносят рабочий раствор, объемом 1,0; 3,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 и 25,0 см^3 соответственно. Затем в каждую колбу приливают по 40 см^3 дистиллированной воды, 2 см^3 реактива Грисса и доводят объем каждого раствора до метки дистиллированной водой. **К измерениям приступают через 40 минут.**

10.2.5.2 *Приготовление раствора сравнения:*

Для приготовления раствора сравнения в мерную колбу, вместимостью 50,0 см^3, вносят 40 см^3 дистиллированной воды, 2 см^3 реактива Грисса и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

10.2.5.3 *Выбор рабочей длины волны:*

Раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску, фотометрируют относительно раствора сравнения, со всеми светофильтрами поочерёдно, результаты измерений вносят в таблицу 10.23.

Строят спектральную характеристику азокрасителя в координатах $A = f(\lambda)$ и выбирают в качестве рабочего светофильтр, соответствующий наибольшему значению светопоглощения.

10.2.5.4 *Определение нитрит-ионов в виде азокрасителя методом градуировочного графика:*

1. Построение градуировочного графика.

С выбранным светофильтром поочередно фотометрируют все растворы стандартной серии относительно раствора сравнения. Измерения повторяют 3-5 раз.

Результаты измерений вносят в таблицу 10.24 и строят градуировочный график в координатах $A = f(c(NO_2^-))$ для оценки молярного коэффициента поглощения ε.

Для количественного анализа NO_2^- строят градуировочный график в координатах $A = f(m(NO_2^-))$.

2. Контрольная задача.

К анализируемому раствору, содержащему нитрит-ионы, приливают 40 см^3 дистиллированной воды, 2 см^3 реактива Грисса и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Через 40 минут подготовленную пробу фотометрируют относительно раствора сравнения при выбранном светофильтре. Измерения повторяют 3-5 раз. Результаты вносят в таблицу 10.24.

10.2.5.5 *Оформление лабораторного журнала. Определение нитрит-ионов в виде азокрасителя методом градуировочного графика*

1. Цель и задачи работы.
2. Уравнение фотометрической реакции.
3. Ход определения.
3.1. Ход приготовления серии стандартных растворов.

3.2. Ход приготовления раствора сравнения.

3.3. Выбор рабочей длины волны.

Данные для построения спектральной характеристики азокрасителя.

Таблица 10.23

№ светофильтра	λ, нм	Оптическая плотность
1	375	
2	400	
3	470	
4	505	
5	525	
6	572	
7	590	
8	605	
9	615	
10	626	
11	655	
12	700	
13	850	

Строят спектральную характеристику раствора в координатах $A = f(\lambda)$. Делают вывод о выборе рабочей длины волны.

3.4. Определение нитрит-ионов в виде азокрасителя методом градуировочного графика.

Данные для построения градуировочной зависимости методом градуировочного графика.

Таблица 10.24

№ Раствора	$m(NO_2^-)$, мг	$c(NO_2^-)$, моль/дм^3	Оптическая плотность				s(A)	$s_r(c)$
			A_1	A_2	A_3	$\bar{A}\pm\Delta A$		
1	0,01							
2	0,03							
3	0,05							
4	0,10							
5	0,15							
6	0,20							
7	0,25							
Контрольная задача, X								$c_н$=__

Для расчета молярных коэффициентов поглощения строят градуировочные графики в координатах $A = f(c(NO_2^-))$. С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 10.25).

Параметры линейной регрессии $A = f(c(NO_2^-))$.

Таблица 10.25

Прибор	l, см	s_a	s_b	ā±Δa	ƀ±Δb	R	$\bar{\varepsilon}$±Δε, дм^3/моль·см

Рассчитывают молярный коэффициент поглощения ε азокрасителя, учитывая, что ā = S = $\bar{\varepsilon}\cdot l$, где S – коэффициент чувствительности. Сравнивают $\bar{\varepsilon}$ с литературными данными. Рассчитывают относительную погрешность определения молярного коэффициента поглощения азокрасителя по формуле:

$$D_{\%}=\frac{|\varepsilon_{\text{найд}}-\varepsilon_{\text{лит}}|}{\varepsilon_{\text{лит}}}\cdot 100\%$$

Рассчитывают $s_r(c)$ – относительное стандартное отклонение по концентрации по формуле:

$$s_r(c)=\frac{s(A)}{S\cdot c(NO_2^-)}$$

Строят зависимость $s_r(c) = f(c(NO_2^-))$ с использованием данных таблицы 10.24. Определяют параметры экспоненциальной зависимости. Нижнюю границу определяемых концентраций $c_н$ определяют, приравнивая $s_r(c) = 0{,}33$.

Для определения содержания нитрит-ионов строят графики зависимости в координатах $A = f(m(NO_2^-))$ методом градуировочного графика. С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 10.26).

Параметры линейной регрессии $A = f(m(NO_2^-))$.

Таблица 10.26

Прибор	l, см	s_a	s_b	ā±Δa	ƀ±Δb	R

Рассчитывают содержание нитрит-ионов в анализируемом растворе, используя параметры градуировочной зависимости (таблица 10.26). Рассчитывают содержание и концентрацию нитрит-ионов и нитрита натрия в анализируемом растворе (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все рассчитанные значения вносят в таблицу 10.27.

Результаты определения нитрит-ионов в виде азокрасителя.

Таблица 10.27

$c(NO_2^-)$, моль/дм^3	$T(NO_2^-)$, мг/см^3	$v(NO_2^-)$, моль	$m(NO_2^-)$, мг	D, %
$c(NaNO_2)$, моль/дм^3	$T(NaNO_2)$, мг/см^3	$v(NaNO_2)$, моль	$m(NaNO_2)$, мг	

Рассчитывают относительную погрешность определения NO_2^-

$$D_{\%}=\frac{|m_{\text{найд}}-m_{\text{теор}}|}{m_{\text{теор}}}\cdot 100\%$$

10.2.6 Определение титана (IV) в виде пероксидного комплекса методом градуировочного графика

Титан (IV) образует с пероксидом водорода в кислой среде желтый комплекс состава $[Ti(OH)_2H_2O_2]^{2+}$. Устойчивость комплекса невелика ($\beta_1 \approx 10^4$), поэтому для полноты его образования требуется значительный избыток пероксида водорода. Наиболее подходящей средой для реакции титана с пероксидом водорода являются сернокислые растворы (0,5-1 моль/дм^3 H_2SO_4).

Пероксидная методика обладает малой чувствительностью (λ_{max} = 410 нм и ε_{max} = 7,0·10^2 дм^3/моль·см), но широко используется в практике молекулярного абсорбционного анализа. Ее с успехом применяют для определения титана в сталях, чугунах, тантале, жаропрочных сплавах, ильменитовых концентратах, железных рудах и т.д.

Мешают определению титана фосфаты, фториды, оксалаты и цитраты, связывающие его в комплексы, а также ионы металлов, обладающие собственной окраской или образующие пероксидные комплексы (V, Mo, U, Nb, Cr).

Оборудование и материалы

1. Фотоэлектроколориметр (КФК-2, Эксперт-003);

2. Рабочий раствор сульфата титана, $T(Ti)$ = 0,5000 мг/см^3 (навеску 0,2500 г металлического титана растворяют в 100,0 см^3 раствора с(1/1 HCl) = 0,1000 моль/дм^3, приливают 100,0 см^3 раствора HNO_3 (1:1) и доводят до 500,0 см^3 раствором ω(H_2SO_4) = 5 % до метки);

3. Перекись водорода, водный раствор, ω(H_2O_2) = 3 % масс;

4. Серная кислота, водный раствор, ω(H_2SO_4) = 5 % масс;

5. Мерные колбы вместимостью 50,0 см^3, 7 шт.;

6. Градуированная пипетка 5,0 см^3, 1 шт;

7. Пробирка или мерный цилиндр 10 см^3, 5 шт.

8. Мерный цилиндр 50 см^3, 1 шт.

Ход работы

10.2.6.1 *Приготовление стандартных растворов:*

Готовят пять стандартных растворов, содержащих 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мг титана в 50,0 см^3 раствора. Для этого в мерные колбы вместимостью 50,0 см^3 вносят рабочий раствор, объемом 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см^3 соответственно. Затем в каждую колбу приливают по 20,0 см^3 дистиллированной воды, 5 см^3 раствора серной кислоты, 2 см^3 раствора пероксида водорода и доводят объем каждого раствора до метки дистиллированной водой.

10.2.6.2 *Приготовление раствора сравнения:*

Для приготовления раствора сравнения в мерную колбу, вместимостью 50,0 см^3, вносят 20 см^3 дистиллированной воды, 5 см^3 раствора серной кислоты, 2 см^3 раствора пероксида водорода и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

10.2.6.3 *Выбор рабочей длины волны:*

Раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску, фотометрируют относительно раствора сравнения, со всеми светофильтрами поочерёдно, результаты измерений вносят в таблицу 10.28.

Строят спектральную характеристику пероксидного комплекса титана в координатах $A = f(\lambda)$ и выбирают в качестве рабочего светофильтр, соответствующий наибольшему значению светопоглощения.

10.2.6.4 *Определение титана (IV) в виде пероксидного комплекса по методу градуировочного графика:*

1. Построение градуировочного графика.

С выбранным светофильтром поочередно фотометрируют все растворы стандартной серии относительно раствора сравнения. Измерения повторяют 3-5 раз.

Результаты измерений вносят в таблицу 10.29 и строят градуировочный график в координатах $A = f(c(Ti))$ для оценки молярного коэффициента поглощения ε.

Для количественного анализа титана (IV) строят градуировочный график в координатах $A = f(m(Ti))$.

2. Контрольная задача.

К анализируемому раствору, содержащему титан (IV), приливают 20 см^3 дистиллированной воды, 5 см^3 раствора серной кислоты, 2 см^3 раствора пероксида водорода и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Подготовленную пробу фотометрируют относительно раствора сравнения при выбранном светофильтре. Измерения повторяют 3-5 раз. Результаты вносят в таблицу 10.29.

10.2.6.5 *Оформление лабораторного журнала. Определение титана (IV) в виде в виде пероксидного комплекса методом градуировочного графика*

1. Цель и задачи работы.
2. Уравнение фотометрической реакции.
3. Ход определения.
3.1. Ход приготовления серии стандартных растворов.
3.2. Ход приготовления раствора сравнения.
3.3. Выбор рабочей длины волны.

Данные для построения спектральной характеристики пероксидного комплекса титана (IV).

Таблица 10.28

№ светофильтра	λ, нм	Оптическая плотность
1	375	
2	400	
3	470	
4	505	
5	525	
6	572	
7	590	
8	605	

9	615	
10	626	
11	655	
12	700	
13	850	

Строят спектральную характеристику раствора в координатах $A = f(\lambda)$. Делают вывод о выборе рабочей длины волны.

3.4. Определение титана (IV) в виде пероксидного комплекса методом градуировочного графика.

Данные для построения градуировочной зависимости методом градуировочного графика.

Таблица 10.29

№ Раствора	*m(Ti)*, мг	*c(Ti)*, моль/дм^3	Оптическая плотность				s(A)	$s_r(c)$
			A_1	A_2	A_3	$\bar{A}\pm\Delta A$		
1	0,5							
2	1,0							
3	1,5							
4	2,0							
5	2,5							
Контрольная задача, X								$c_н$=__

Для расчета молярных коэффициентов поглощения строят градуировочные графики в координатах $A = f(c(Ti))$. С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 10.30).

Параметры линейной регрессии $A = f(c(Ti))$.

Таблица 10.30

Прибор	*l*, см	s_a	s_b	$\bar{a}\pm\Delta a$	$\bar{b}\pm\Delta b$	R	$\bar{\varepsilon}\pm\Delta\varepsilon$, дм^3/моль·см

Рассчитывают молярный коэффициент поглощения ε пероксидного комплекса, учитывая, что $\bar{a}=\bar{\varepsilon}\cdot l$, где S – коэффициент чувствительности. Сравнивают $\bar{\varepsilon}$ с литературными данными. Рассчитывают относительную погрешность определения молярного коэффициента поглощения пероксидного комплекса титана (IV) по формуле:

$$D_{\%}=\frac{|\varepsilon_{найд}-\varepsilon_{лит}|}{\varepsilon_{лит}}\cdot 100\%$$

Рассчитывают $s_r(c)$ – относительное стандартное отклонение по концентрации по формуле:

$$s_r(c)=\frac{s(A)}{S\cdot c(Ti)}$$

Строят зависимость $s_r(c) = f(c(Ti))$ с использованием данных таблицы 10.29. Определяют параметры экспоненциальной зависимости. Нижнюю границу определяемых концентраций $c_н$ определяют, приравнивая $s_r(c) = 0{,}33$.

Для определения содержания титана (IV) строят график зависимости в координатах $A=f(m(Ti))$. С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 10.31).

Параметры линейной регрессии $A = f(m(Ti))$.

Таблица 10.31

Прибор	*l*, см	s_a	s_b	$\bar{a}\pm\Delta a$	$\bar{b}\pm\Delta b$	R

Рассчитывают содержание титана в анализируемом растворе, используя параметры градуировочной зависимости (таблица 10.31). Рассчитывают содержание и концентрацию титана в анализируемом растворе и делают пересчет на TiO_2 (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все значения вносят в таблицу10.32.

Результаты определения титана (IV) в виде пероксидного комплекса методом градуировочного графика.

Таблица 10.32

c(Ti), моль/дм^3	*T(Ti)*, мг/см^3	*ν(Ti)*, моль	*m(Ti)*, мг	D, %
$c(TiO_2)$, моль/дм^3	$T(TiO_2)$, мг/см^3	$\nu(TiO_2)$, моль	$m(TiO_2)$, мг	

Рассчитывают относительную погрешность определения *Ti*

$$D_{\%}=\frac{|m_{найд}-m_{теор}|}{m_{теор}}\cdot 100\%$$

10.2.7 Определение титана (IV) в виде пероксидного комплекса в сплавах методом добавок (алгебраический и графический методы)

Метод основан на образовании в сильнокислой среде окрашенного в желтый цвет комплексного катиона титана с пероксидом водорода $[Ti(OH)_2H_2O_2]^{2+}$, имеющий полосу поглощения с λ_{max} = 410 нм и ε_{max} = 7,0·10^2 дм^3/моль·см. Метод добавок используют для определения титана в многокомпонентных смесях при анализе стали, чугуна, тантала, жаропрочных сплавов, ильменитовых концентратов, железных руд и т.д.

Оборудование и материалы

1. Фотоэлектроколориметр (КФК-2, Эксперт-003);
2. Рабочий раствор сульфата титана, *T(Ti)* = 0,5000 мг/см^3 (навеску 0,2500 г металлического титана растворяют в 100,0 см^3 раствора с(1/1 *HCl*) = 0,1000 моль/дм^3, приливают 100,0 см^3 раствора HNO_3 (1:1) и доводят до 500,0 см^3 раствором ω(H_2SO_4) = 5 % до метки);
3. Сплав ВТ16 (медицинский штифт);
4. Серная кислота, водный раствор (1:4);
5. Азотная кислота, концентрированная;
6. Фосфорная кислота, концентрированная;
7. Перекись водорода, водный раствор, ω(H_2O_2) = 3 % масс;
8. Мерные колбы вместимостью 100,0 см^3, 1 шт.;
9. Мерные колбы вместимостью 50,0 см^3, 3 шт.;
10. Градуированная пипетка 25,0 см^3, 1 шт;
11. Градуированная пипетка 5,0 см^3, 1 шт;
12. Пробирка или мерный цилиндр 10 см^3, 2 шт.
13. Мерный цилиндр 50 см^3, 1 шт.;
14. Стеклянная палочка.

Ход работы

10.2.7.1 *Определение титана в сплаве методом добавок алгебраический метод:*

1. Подготовка пробы к анализу.

Навеску сплава 0,2500 г обрабатывают при нагревании 50 $см^3$ раствора серной кислоты. После растворения по каплям прибавляют концентрированную азотную кислоту до прекращения вспенивания.

Полученный раствор кипятят до удаления оксидов азота, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 $см^3$, перемешивая доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

2. Приготовление раствора пробы с добавкой.

В мерную колбу вместимостью 50,0 $см^3$ вносят 25,0 $см^3$ раствора подготовленной пробы, затем добавляют 1,0 $см^3$ рабочего раствора титана (IV) (масса вносимой добавки составляет 0,5 мг титана), 2 $см^3$ раствора перекиси водорода и 3 $см^3$ концентрированной ортофосфорной кислоты для связывания железа (III) в бесцветный комплекс и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

3. Приготовление раствора пробы без добавки.

В мерную колбу вместимостью 50,0 $см^3$ вносят 25,0 $см^3$ раствора подготовленной пробы, 2 $см^3$ раствора перекиси водорода и 3 $см^3$ концентрированной ортофосфорной кислоты, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

4. Приготовление раствора сравнения.

В мерную колбу вместимостью 50,0 $см^3$ вносят 25,0 $см^3$ раствора подготовленной пробы и 3 $см^3$ концентрированной ортофосфорной кислоты, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

5. Определение титана (IV) в виде пероксидного комплекса в сплавах по методу добавок.

Исследуемый раствор и раствор с добавкой фотометрируют относительно раствора сравнения при λ_{max} = 400 нм. Результаты вносят в таблицу 10.33. Рассчитывают неизвестное содержание титана.

10.2.7.2 *Определение титана в сплаве методом добавок графический метод:*

1. Подготовка пробы к анализу.

Навеску сплава 0,5000 г обрабатывают при нагревании 100 см^3 раствором серной кислоты. После растворения по каплям прибавляют концентрированную азотную кислоту до прекращения вспенивания.

Полученный раствор кипятят до удаления оксидов азота, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 200,0 см^3, перемешивая доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

2. Приготовление серии растворов пробы с добавками.

Готовят четыре раствора пробы с добавками, содержащих 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 мг рабочего раствора титана в 50,0 см^3 раствора. Для этого в мерные колбы вместимостью 50,0 см^3 вносят 25,0 см^3 раствора подготовленной пробы, затем добавляют рабочий раствор, объемом 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 см^3 соответственно. Затем в каждую колбу приливают по 2 см^3 раствора перекиси водорода и 3 см^3 концентрированной ортофосфорной кислоты для связывания железа (III) в бесцветный комплекс. Доводят объем каждого раствора до метки дистиллированной водой.

3. Приготовление раствора пробы без добавки.

В мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 вносят 25,0 см^3 раствора подготовленной пробы, 2 см^3 раствора перекиси водорода и 3 см^3 концентрированной ортофосфорной кислоты, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

4. Приготовление раствора сравнения.

В мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 вносят 25,0 см^3 раствора подготовленной пробы и 3 см^3 концентрированной ортофосфорной кислоты, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

5. Определение титана (IV) в виде пероксидного комплекса в сплаве по методу добавок (графически).

Исследуемый раствор и растворы с добавками фотометрируют относительно раствора сравнения при λ_{max} = 410 нм. Результаты вносят в таблицу10.34.

Строят графики зависимостей $A = f(c(Ti)_{доб})$ и $A = f(m(Ti)_{доб})$. Используя параметры соответствующих линейных регрессий, рассчитывают молярный коэффициент поглощения и неизвестное содержание титана в сплаве.

10.2.7.3 *Оформление лабораторного журнала. Определение титана (IV) в виде пероксидного комплекса в сплавах методом добавок (алгебраический и графический методы)*

1. Цель и задачи работы.
2. Уравнение фотометрической реакции.
3. Ход определения.
3.1. Ход подготовки пробы к анализу (для алгебраического и графического методов).
3.2. Ход приготовления раствора пробы с добавкой (для алгебраического и графического методов).
3.3. Ход приготовления раствора пробы без добавки (проба 1, таблица 10.33).
3.4. Ход приготовления раствора сравнения.
3.5. Определение титана (IV) в виде пероксидного комплекса в сплаве по методу добавок (алгебраический метод).

Данные для расчета титана (IV) в сплаве по методу добавок (алгебраический метод)

Таблица 10.33

№ Раствора пробы	$m(Ti)_{доб}$, мг	$c(Ti)_{доб}$, моль/дм^3	Оптическая плотность				
			A_1	A_2	A_3	$\bar{A}\pm\Delta A$	s(A)
1	0,0	-					
2	0,5						

Неизвестное содержание титана рассчитывают по формуле:

$$\omega(Ti) = \frac{m_{доб} \cdot \overline{A_x} \cdot V_к}{(\overline{A_{x+доб}} - \overline{A_x}) \cdot V_{ал} \cdot m_{стали}} 100\%$$

где $m_{доб}$ - масса титана, добавленная к аликвотной части исследуемого раствора образца, г; $\bar{A}_x$ - оптическая плотность исследуемого раствора; $\bar{A}_{x+доб}$ - оптическая плотность исследуемого раствора с добавкой; $V_к$ - объем анализируемого раствора (колбы), содержащего навеску сплава, см^3 ($V_к$= 100,0 см^3); $V_{ал}$ - объем аликвоты анализируемого раствора, см^3 ($V_{ал}$ = 25,0 см^3); $m_{стали}$ - масса навески сплава, г.

Рассчитывают содержание и концентрацию титана в анализируемом образце и делают пересчет на TiO_2 (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все значения вносят в таблицу 10.37.

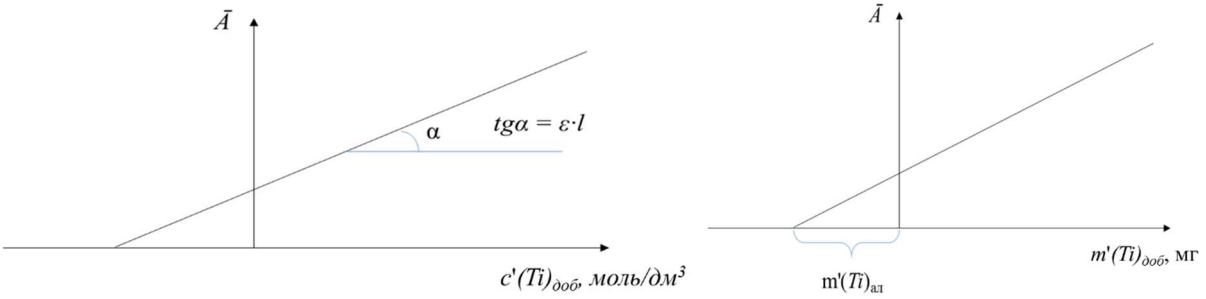
3.6. Определение титана (IV) в виде пероксидного комплекса в сплаве по методу добавок (графический метод).

Данные для расчета титана (IV) в сплаве по методу добавок (графический метод)

Таблица 10.34

№ Раствора Пробы	$m'(Ti)_{доб}$, мг	$c'(Ti)_{доб}$, моль/дм^3	Оптическая плотность				
			A_1	A_2	A_3	$\bar{A}\pm\Delta A$	s(A)
1	0,00	-					
2	0,25						
3	0,50						
4	0,75						
5	1,00						

Для расчета молярного коэффициента поглощения строят градуировочный график в координатах $A=f(c'(Ti)_{доб})$. Общий вид графика представлен на рисунке 10.4А.



А Б

Рисунок 10.4. Общий вид зависимости оптической плотности от: А) концентрации добавки рабочего раствора титана (IV); Б) массы добавки рабочего раствора титана (IV).

Для расчета молярных коэффициентов поглощения строят градуировочные графики в координатах $A=f(c'(Ti)_{доб})$. С помощью компьютерных программ

Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 10.35).

Параметры линейной регрессии A=$f(c'(Ti)_{доб})$.

Таблица 10.35

Прибор	l, см	s_a	s_b	ā±Δa	ƀ±Δb	R	$\bar{\varepsilon}$±Δε, дм^3/моль·см

Рассчитывают молярный коэффициент поглощения ε пероксидного комплекса титана (IV), учитывая, что ā=S=$\bar{\varepsilon}\cdot l$, где S – коэффициент чувствительности. Сравнивают $\bar{\varepsilon}$ с литературными данными. Рассчитывают относительную погрешность определения молярного коэффициента поглощения пероксидного комплекса титана (IV) по формуле:

$$D_{\%}=\frac{|\varepsilon_{найд}-\varepsilon_{лит}|}{\varepsilon_{лит}}\cdot 100\%$$

Для определения содержания титана в сплаве строят графики зависимости в координатах $A = f(m'(Ti)_{доб})$. Общий вид графика представлен на рисунке 10.4Б. С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 10.36).

Параметры линейной регрессии $A = f(m'(Ti)_{доб})$.

Таблица 10.36

Прибор	l, см	s_a	s_b	ā±Δa	ƀ±Δb	R

Приравнивая $A=0$ из уравнения линейной регрессии находят $m'(Ti)_{ал}$, содержащийся в аликвоте 25,0 см^3. С учетом разбавления находят $m(Ti)$ в пробе:

$m(Ti) = m'(Ti)_{ал}\cdot V_{колб}/V_{ал}$,

где $V_{ал}$ = 25,0 см^3;

$V_{колб}$ = 200,0 см^3;

Неизвестное содержание титана определяют по формуле:

$$\omega(Ti) = \frac{m(Ti)}{m_{стали}}100\%$$

Рассчитывают содержание и концентрацию титана в анализируемом образце и делают пересчет на TiO_2 (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все значения вносят в таблицу 10.37.

Определение титана (IV) в виде пероксидного комплекса в сплавах методом добавок (алгебраический и графический методы)

Таблица 10.37

Алгебраический метод	$T(Ti)$, г/см^3	$\nu(Ti)$, моль	$m(Ti)$, мг	$\omega(Ti)$, %
	$T(TiO_2)$, г/см^3	$\nu(TiO_2)$, моль	$m(TiO_2)$, мг	$\omega(TiO_2)$, %
Графический метод	$T(Ti)$, г/см^3	$\nu(Ti)$, моль	$m(Ti)$, мг	$\omega(Ti)$, %
	$T(TiO_2)$, г/см^3	$\nu(TiO_2)$, моль	$m(TiO_2)$, мг	$\omega(TiO_2)$, %

10.2.8 Вопросы для самоконтроля

1. Какова природа возникновения спектров поглощения?
2. Каким переходам соответствуют молекулярные спектры?
3. Основной закон светопоглощения и его параметры. Условия выполнения.
4. Какие факторы влияют на оптическую плотность раствора и молярный коэффициент светопоглощения?
5. Физический смысл молярного коэффициента светопоглощения.
6. Причины отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера.
7. Классификация методов молекулярной абсорбции.
8. Принципиальная схема приборов для молекулярной абсорбционной фотометрии и спектрофотометрии.
9. Назначение основных узлов этих приборов.
10. Спектральные характеристики светопоглощающих веществ. Принципы качественного анализа.
11. Принципы выбора аналитических длин волн.
12. Оптимальные условия фотоколориметрических измерений.
13. Фотометрические реагенты и требования, предъявляемые к ним.
14. Расчетные методы, применяемые в фотоколориметрии.
15. Качественный и количественный анализ по методу молекулярной абсорбции.

16. Определение смеси светопоглощающих веществ.
17. Принципы фотоколориметрического титрования.
18. Область фактического применения фотоколориметрических методов анализа. Привести примеры.
19. Метрологические характеристики методов молекулярной абсорбции.
20. Как определить экспериментально количественные характеристики чувствительности фотоколориметрического анализа?
21. Как увеличить чувствительность фотоколориметрического анализа?
22. Как улучшить селективность фотоколориметрического анализа?
23. В каком диапазоне точность определения оптической плотности максимальна? Кривая Шмидта.
24. Как увеличить точность анализа?
25. Какие из соединений можно определять в УФ-области спектра Na_2CO_3, NH_4NO_3, CH_3-$(CH_2)_2$-CH_3, CH_2=CH-CH_2-CH_3, бензол, фенол?
26. Какие из соединений можно определять в видимой области $NaCl$, $KMnO_4$, CCl_4, $Cu(NH_3)_4^{2+}$?
27. Вычислите молярный коэффициент поглощения соединения железа, если в 50 см^3 раствора содержится 0,005 г железа (А = 0,75, l = 5 см).
28. Рассчитайте оптическую плотность раствора, светопропускание которого равно 60%.

11 Фототурбидиметрия

11.1 Цель и задачи работы

Изучение работы фотометрических приборов, овладение навыками практического применения фототурбидиметрического метода с использованием методов градуировочного графика и добавок.

11.2 Программа работы

11.2.1 Определение сульфатов в растворе методом градуировочного графика

Метод основан на измерении интенсивности светового потока, проходящего через дисперсную систему. Образование дисперсной системы малорастворимого в кислых растворах сульфата бария (ПР = $1{,}1 \cdot 10^{-10}$) происходит по реакции:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

Избирательность определения сульфатов относительно карбонатов, фосфатов, хроматов обеспечивается проведением реакции в кислой среде.

Оборудование и реактивы

1. Фотоэлектроколориметр (КФК-2);

2. Рабочий раствор сульфата натрия, $T(SO_4^{2-})$ = 10 мкг/см^3 (навеску 0,2957 г прокаленного х.ч. Na_2SO_4 растворяют в 1000,0 см^3. Полученный раствор, $T(SO_4^{2-})$ = 0,2 мг/см^3 разбавляют в 20 раз (5,0 см^3 раствора переносят в колбу вместимостью 100,0 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой));

3. Хлорид бария, водный раствор, ω($BaCl_2$) = 10% масс;

4. Электролит $NaCl + HCl$, водный раствор (навеску 240 г х.ч. $NaCl$ растворяют в 500 см^3 дистиллированной воды при нагревании не доводя до кипения, затем раствор переносят в колбу вместимостью 1000,0 см^3, добавляют содержимое двух фиксаналов HCl и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой);

5. Мерные колбы вместимостью 100,0 см^3, 7 шт.;

6. Градуированная пипетка 10,0 см^3, 1 шт;

7. Пробирка или мерный цилиндр 10 см^3, 2 шт.;

8. Мерный цилиндр 50 см^3, 1 шт.

Ход работы

11.2.1.1 *Приготовление стандартных растворов и раствора сравнения:*

Готовят 5 стандартных растворов, содержащих 20; 40; 80; 120 и 200 мкг SO_4^{2-} в 100,0 см^3 раствора. Для этого в мерные колбы объемом 100,0 см^3 вносят 2,0; 4,0; 8,0; 12,0 и 20,0 см^3 рабочего раствора Na_2SO_4.

В каждую колбу приливают по 20 см^3 раствора электролита и 38; 36; 32; 28 и 20 см^3 дистиллированной воды соответственно, перемешивают.

Затем приливают 15 см^3 хлорида бария, перемешивают, доводят объем до метки дистиллированной водой и снова перемешивают.

Раствор сравнения готовят аналогично растворам стандартной серии без добавления сульфата натрия. Для этого в мерную колбу объемом 100,0 см^3 вносят 20 см^3 раствора электролита, 40 см^3 дистиллированной воды, 15 см^3 хлорида бария, перемешивают, а затем доводят объем до метки дистиллированной водой.

11.2.1.2 *Определение SO_4^{2-} по методу градуировочного графика:*

1. Построение градуировочного графика.

Через 5 минут после приготовления растворов стандартной серии их поочередно фотометрируют относительно раствора сравнения в порядке понижения концентрации сульфат-ионов в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм с синим светофильтром (λ_{max} = 450-480 нм).

Результаты 3-5 параллельных измерений вносят в таблицу 11.1 и строят градуировочный график в координатах $A = f(c(SO_4^{2-}))$ для оценки молярного коэффициента мутности k.

Для количественного анализа SO_4^{2-} строят градуировочный график в координатах $A = f(m(SO_4^{2-}))$.

2. Контрольная задача.

К анализируемому раствору, содержащему SO_4^{2-}, приливают 20 см^3 раствора электролита и соответственно 20 см^3 дистиллированной воды,

перемешивают. Затем приливают 15 см^3 хлорида бария, перемешивают, доводят объем до метки дистиллированной водой и снова перемешивают.

Через 5 минут после приготовления контрольного раствора проводят его фотометрирование относительно раствора сравнения. Измерения повторяют 3-5 раз. Результаты вносят в таблицу 11.1.

Пользуясь параметрами линейной регрессии градуировочного графика, находят концентрацию SO_4^{2-} в исследуемом растворе.

11.2.2 Оформление лабораторного журнала. Определение сульфатов в растворе

1. Цель и задачи работы.
2. Уравнение реакции.
3. Ход определения.
3.1. Ход приготовления серии стандартных растворов.
3.2. Ход приготовления раствора сравнения.
3.3. Определение сульфат-ионов методом градуировочного графика.

Данные для построения градуировочных зависимостей.

Таблица 11.1

№ Раствора	$m(SO_4^{2-})$, мкг	$c(SO_4^{2-})$, моль/дм^3	Оптическая плотность						s(A)	$s_r(c)$
			A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	$\bar{A}\pm\Delta A$		
1	20									
2	40									
3	80									
4	120									
5	200									
Контрольная задача, X										$c_н$=__

Для расчета молярного коэффициента поглощения строят градуировочный график в координатах $A=f(c(SO_4^{2-}))$. С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 11.2).

Параметры линейной регрессии $A=f(c(SO_4^{2-}))$.

Таблица 11.2

Прибор	l, см	s_a	s_b	$\bar{a}\pm\Delta a$	$\bar{b}\pm\Delta b$	R	$\bar{k}\pm\Delta k$, дм^3/моль·см

Рассчитывают молярный коэффициент мутности k, учитывая, что ā= S = $\bar{k}\cdot l$, где S – коэффициент чувствительности.

Рассчитывают $s_r(c)$ – относительное стандартное отклонение по концентрации по формуле:

$$s_r(c)=\frac{s(A)}{S\cdot c(SO_4^{2-})}$$

Строят зависимость $s_r(c) = f(c(SO_4^{2-}))$ с использованием данных таблицы 11.1. Определяют параметры экспоненциальной зависимости. Нижнюю границу определяемых концентраций $c_н$ определяют, приравнивая $s_r(c) = 0{,}33$.

Для определения содержания сульфат-ионов строят график зависимости в координатах $A = f(m(SO_4^{2-}))$. С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 11.3).

Параметры линейной регрессии $A = f(m(SO_4^{2-}))$.

Таблица 11.3

Прибор	*l*, см	s_a	s_b	ā±Δa	ƀ±Δb	R

Используя параметры линейной регрессии (таблица 11.3), рассчитывают содержание сульфат-ионов в анализируемом растворе. Рассчитывают концентрацию и содержание сульфат-ионов и сульфата натрия в анализируемом растворе (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все значения вносят в таблицу 11.4.

Результаты определения сульфат-ионов.

Таблица 11.4

$c(SO_4^{2-})$, моль/дм^3	$T(SO_4^{2-})$, мг/см^3	$v(SO_4^{2-})$, моль	$m(SO_4^{2-})$, мг	D, %
$c(Na_2SO_4)$, моль/дм^3	$T(Na_2SO_4)$, мг/см^3	$v(Na_2SO_4)$, моль	$m(Na_2SO_4)$, мг	

Рассчитывают относительную погрешность определения SO_4^{2-}

$$D=\frac{|m_{найд}-m_{теор}|}{m_{теор}}\cdot 100\%$$

11.2.3 Определение подвижной серы в вытяжке почвы методом добавок

Метод основан на экстракции подвижной серы (SO_4^{2-} - ионов) из почвы раствором хлорида калия, осаждении сульфатов хлоридом бария и последующем турбидиметрическом определении их в виде сульфата бария методом добавок. В качестве стабилизатора суспензии используется раствор крахмала.

Оборудование и реактивы

1. Фотоэлектроколориметр (КФК-2);

2. Рабочий раствор сульфата натрия, $T(S)$ = 0,10 мг/см^3 (навеску 0,4430 г высушенного до постоянной массы х.ч. Na_2SO_4 количественно переносят в колбу вместимостью 1000,0 см^3 и доводят объем раствора до метки раствором $c(1/1KCl)$ = 1 моль/дм^3);

3. Хлорид бария, водный раствор, ω($BaCl_2$) = 10% масс (Навеску 5,87 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 200 см^3 дистиллированной воды и добавляют 15 см^3 раствора соляной кислоты ($c(HCl)$ = 1 моль/дм^3). Раствор нагревают, не доводя до кипения, и в горячий раствор добавляют медленно при интенсивном перемешивании 1,25 г крахмала. Смесь нагревают на водяной бане при непрерывном помешивании до получения прозрачного раствора. Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250,0 см^3 и доводят объем раствора до метки раствором $c(1/1KCl)$ = 1 моль/дм^3);

4. Экстрагирующий раствор KCl, $c(1/1KCl)$ = 1 моль/дм^3 (Навеску 74,5513 г высушенного до постоянной массы х.ч. KCl количественно переносят в колбу вместимостью 1000,0 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой);

5. Мерные колбы вместимостью 50,0 см^3, 7 шт.;

6. Пробирки вместимостью 50 см^3, 9 шт.;

7. Пипетки Мора 15,0 см^3, 3 шт;

8. Мерный цилиндр 500 см^3, 1 шт.

Ход работы

11.2.3.1 *Подготовка пробы к анализу:*

К навеске почвы (массой 90,00 г) приливают по 225,0 см^3 экстрагирующего раствора хлорида калия и помещают в орбитальный шейкер для встряхивания. Через 30 часов экстракции, пробу фильтруют и используют для анализа. Экстракт переносят в колбу вместимостью 200,0 см^3 и доводят до метки экстрагирующим раствором.

11.2.3.2 *Приготовление серии стандартных растворов:*

Готовят 7 серию стандартных растворов, содержащих 0,2; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0 и 2,40 мг серы в 50,0 см^3 раствора. Для этого в мерные колбы объемом 50,0 см^3 вносят 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0; 20,0 и 24,0 см^3 рабочего раствора Na_2SO_4 и доводят объем раствора до метки раствором хлорида калия.

11.2.3.3 *Приготовление раствора сравнения:*

В пробирку переносят 15 см^3 раствора хлорида бария и 30,0 см^3 раствора хлорида калия.

11.2.3.4 *Определение содержания подвижной серы в почве:*

1. Приготовление серии растворов для построения градуировочной зависимости.

В 1-ю пробирку наливают 15,0 см^3 фильтрата солевой вытяжки почвы, 15,0 см^3 раствора хлорида калия и 15 см^3 раствора хлорида бария и тщательно перемешивают. В остальные 7 пробирок, начиная со второй, приливают 15,0 см^3 фильтрата солевой вытяжки почвы, 15,0 см^3 соответствующего стандартного раствора серы и 15 см^3 раствора хлорида бария и тщательно перемешивают.

Через 10 минут после приготовления серии растворов поочередно фотометрируют все 8 растворов, содержащих фильтрат почвы, относительно раствора сравнения (толщина поглощающего слоя 50 мм) с светофильтром, соответствующим λ_{max} = 500-540 нм.

Результаты 3-5 параллельных измерений вносят в таблицу 11.5 и строят градуировочный график в координатах $A = f(c(SO_4^{2-})_{доб})$ для оценки молярного коэффициента мутности k.

Для количественного анализа подвижной серы строят градуировочный график в координатах $A = f(m(S)_{доб})$, находят содержание серы в 1-й пробирке, приравнивая $A=0$. С учетом всех разбавлений рассчитывают содержание подвижной серы в исследуемом образце.

11.2.3.5 *Оформление лабораторного журнала. Определение подвижной серы в вытяжке почвы методом добавок*

1. Цель и задачи работы.

2. Уравнение реакции.

3. Ход определения.

3.1. Ход приготовления серии стандартных растворов.

3.2. Ход приготовления раствора сравнения.

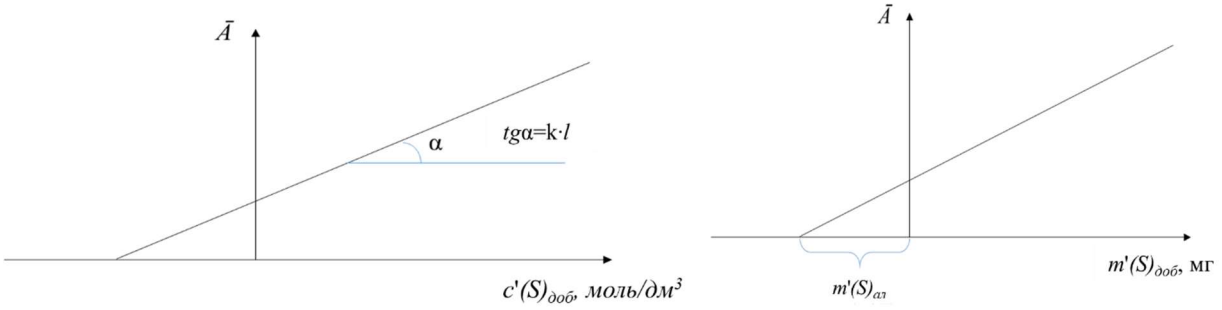
3.3. Определение подвижной серы методом добавок.

Данные для построения градуировочных зависимостей.

Таблица 11.5

№ Раствора	$m'(S)_{доб}$, мкг	$c'(S)_{доб}$, моль/дм^3	Оптическая плотность						s(A)
			A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	$\bar{A}\pm\Delta A$	
1	0								
2	60								
3	120								
4	240								
5	360								
6	480								
7	600								
8	720								

Для расчета молярного коэффициента мутности строят градуировочный график в координатах $A=f(c'(S)_{доб})$. Общий вид зависимость представлен на рисунке 11.1А.



А Б

Рисунок 11.1. Общий вид зависимости оптической плотности от: А) концентрации добавки рабочего раствора, содержащего сульфат-ионы; Б) массы добавки рабочего раствора, содержащего подвижную серу (VI).

С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 11.6).

Параметры линейной регрессии $A=f(c'(S)_{доб})$.

Таблица 11.6

Прибор	l, см	s_a	s_b	$\bar{a}\pm\Delta a$	$\bar{b}\pm\Delta b$	R	$\bar{k}\pm\Delta k$, дм^3/моль·см

Рассчитывают молярный коэффициент мутности k, учитывая, что $\bar{a}$= S = $\bar{k}\cdot l$, где S – коэффициент чувствительности.

Делают обоснованный вывод о чувствительности определения содержания подвижной серы в экстракте из почвы при использовании в качестве стабилизатора суспензии $BaSO_4$ растворов электролита и крахмала (таблицы 11.2 и 11.6). Сравнивают k, рассчитанный по методу градуировочного графика и добавок.

Для определения содержания подвижной серы строят график зависимости в координатах $A = f(m'(S)_{доб})$ (рисунок 11.1Б). С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 11.7).

Параметры линейной регрессии $A = f(m(S)_{доб})$.

Таблица 11.7

Прибор	l, см	s_a	s_b	$\bar{a}\pm\Delta a$	$\bar{b}\pm\Delta b$	R

Приравнивая *A=0* из уравнения линейной регрессии находят содержание серы в 1-м растворе - $m'(S)_{ал}$, содержащейся в аликвоте 15,0 см^3. С учетом разбавления находят m(*S*) в пробе:

$m(S) = m'(S)_{ал} \cdot V_{колб}/V_{ал}$,

где $V_{ал}$ = 15,0 см^3;

$V_{колб}$ = 200,0 см^3;

Содержание подвижной серы в образце определяют по формуле:

$$\omega(S) = \frac{m(S)}{m_{навески}} 100\%$$

Рассчитывают концентрацию и содержание подвижной серы и сульфат-ионов в экстракте (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все значения вносят в таблицу 11.8.

Результаты определения сульфат-ионов.

Таблица 11.8

T(S), г/см^3	*v(S)*, моль	*m(S)*, мг	ω(*S*), %
$T(SO_4^{2-})$, г/см^3	$v(SO_4^{2-})$, моль	$m(SO_4^{2-})$, мг	$\omega(SO_4^{2-})$, %

11.2.4 Определение содержания клеток микроорганизмов в суспензии

Метод основан на измерении интенсивности светового потока, проходящего через дисперсную систему.

Оборудование и реактивы

1. Фотоэлектроколориметр (Эксперт-003);
2. Суспензия микроорганизмов, *T(клеток)* = 2 мг/см^3;
3. Физиологический раствор, ω(*NaCl*) = 0,9% масс;
5. Мерные колбы вместимостью 50,0 см^3, 8 шт.;
6. Градуированная пипетка 10 см^3, 1 шт.

Ход работы

11.2.4.1 *Приготовление стандартных растворов и раствора сравнения:*

Готовят серию 7 стандартных образцов суспензий, содержащих 5; 8; 10; 15; 20; 30; 40 мг клеток микроорганизмов в 50,0 $см^3$ раствора. В мерные колбы вносят следующие объемы исходной суспензии: 2,5; 4,0; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0; 20,0 $см^3$ соответственно. Растворы доводят до метки физиологическим раствором, перемешивают. В качестве раствора сравнения используют физиологический раствор.

11.2.4.2 *Выбор рабочей длины волны:*

Суспензию, содержащую максимальное количество клеток фотометрируют относительно раствора сравнения, со всеми светофильтрами поочерёдно, результаты измерений вносят в таблицу 11.9. Для проведения анализа используют кюветы с длиной светового пути $l = 1$ см.

Строят зависимость оптической плотности от длины волны $A = f(\lambda)$ и выбирают в качестве рабочего светофильтр, соответствующий наибольшему значению оптической плотности.

11.2.4.3 *Построение градуировочного графика:*

Для серии стандартных образцов суспензии, содержащих известное количество клеток, определяют оптическую плотность при установленной рабочей длине волны. Измерения проводят не менее пяти раз и результаты фотометрирования вносят в таблицу 11.10.

По полученным значениям строят градуировочный график зависимости оптической плотности от содержания клеток в стандартных растворах $A = f(m_{клеток})$. Полученную зависимость обрабатывают в рамках линейной регрессии, параметры которой представляют в таблице 11.11.

11.2.4.4 *Определение содержания клеток микроорганизмов в модельном образце:*

Анализируемую суспензию переносят в колбу вместимостью 50,0 $см^3$ доводят до метки физиологическим раствором и определяют оптическую плотность при выбранной длины волны не менее 5 раз. Результаты измерений вносят

в таблицу 11.10. С использованием уравнения линейной регрессии определяют содержание клеток в модельном образце.

11.2.4.5 *Оформление лабораторного журнала. Определение содержания клеток микроорганизмов в суспензии*

1. Цель и задачи работы.

2. Ход определения.

2.1. Ход приготовления серии стандартных растворов.

2.2. Ход приготовления раствора сравнения.

2.3. Выбор рабочей длины волны.

Данные для построения зависимости $A = f(\lambda)$.

Таблица 11.9

№ светофильтра	λ, нм	Оптическая плотность
1	375	
2	400	
3	470	
4	505	
5	525	
6	572	
7	590	
8	605	
9	615	
10	626	
11	655	
12	700	
13	850	

Строят зависимость оптической плотности от длины волны $A = f(\lambda)$. Делают вывод о выборе рабочей длины волны.

2.4. Определение содержания клеток методом градуировочного графика.

Данные для построения градуировочных зависимостей.

Таблица 11.10

№ Раствора	*m(клеток)*, мг	Оптическая плотность						s(A)
		A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	$\bar{A}\pm\Delta A$	
1	5							
2	8							
3	10							
4	15							
5	20							
6	30							
7	40							
Контрольная задача, X								

Для определения содержания микроорганизмов строят график зависимости в координатах A = *f*(*m(клеток)*). С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 11.11).

Параметры линейной регрессии *A* = *f*(*m(клеток)*).

Таблица 11.11

Прибор	*l*, см	s_a	s_b	$\bar{a}\pm\Delta a$	$\bar{b}\pm\Delta b$	R

С использованием уравнения линейной регрессии определяют содержание клеток в модельном образце. Рассчитывают титр и содержание микроорганизмов в анализируемом растворе (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все значения вносят в таблицу 11.12.

Результаты определения содержания микроорганизмов.

Таблица 11.12

m(клеток), мг	*T(клеток)*, мг/см^3	D, %

Рассчитывают относительную погрешность определения содержания клеток:

$$D=\frac{|m_{\text{найд}}-m_{\text{теор}}|}{m_{\text{теор}}}\cdot 100\%$$

11.3 Вопросы для самоконтроля

1. В чем заключается суть и отличие методов турбидиметрии и нефелометрии?

2. Привести основной закон светорассеяния (уравнения Рэлея) и охарактеризовать величины, входящие в это уравнение.

3. Какое свойство используется в нефелометрических методах анализа: а) поглощение света атомами; б) рассеяние света частицами; в) излучение света молекулами и ионами?

4. Как зависит интенсивность рассеянного света: а) от спектральной характеристики падающего излучения; б) от размера рассеивающих частиц?

5. Какой свет рассеивается в наибольшей степени частицами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии: а) желтый; б) синий; в) зеленый; г) красный?

6. Какой закон лежит в основе турбидиметрии?

7. Количественный анализ по методу прямой турбидиметрии.

8. Основы турбидиметрического титрования.

9. Требования к коллоидным системам, используемым в нефело- и турбидиметрии.

10. Для каких целей при приготовлении суспензии необходимо вводить в рабочие растворы стабилизирующие реагенты, соблюдать определенный порядок смешения компонентов, постоянную температуру и проводить измерения через строго определенное время?

11. Схемы приборов для проведения турбидиметрического и нефелометрического анализов.

12. Приведите примеры применения методов нефелометрии и турбидиметрии в химическом анализе.

13. Перечислите недостатки и достоинства методов нефелометрии и турбидиметрии по сравнению с методами молекулярной адсорбции.

12 Рефрактометрия

12.1 Цель и задачи работы

Изучение работы рефрактометра, овладение навыками практического применения рефрактометрического метода анализа с использованием метода градуировочного графика и таблиц. Овладение навыками пробоподготовки реальных объектов.

12.2 Программа работы

12.2.1 Рефрактометрическое определение сахара в молоке

Рефрактометрический метод основан на измерении показателя преломления света, который зависит от температуры, длины волны света, а также от концентрации анализируемых веществ в растворах. Каждое вещество в смеси сохраняет свою преломляющую способность, поэтому показатель преломления смеси представляет собой сумму соответствующих величин для всех входящих в смесь компонентов.

Для рефрактометрических определений используют прозрачные растворы. При анализе молока для получения прозрачного раствора предварительно осаждают белки и жиры раствором хлорида кальция.

Оборудование и реактивы

1. Рефрактометр RL-2;
2. Молоко (анализируемый образец);
3. Хлорид кальция, водный раствор, $\omega(CaCl_2)$ = 4% масс.;
4. Водяная баня;
5. Градуированная пипетка 5,0 см^3, 1 шт;
6. Капилляр;
7. Пенициллиновый флакон, 5 шт.;

Ход работы

12.2.1.1 Подготовка образца молока к анализу:

Мерной пипеткой отбирают в пенициллиновый флакон 5,0 см^3 свежего молока.

Для осаждения белков к отобранной пробе молока прибавляют 5 капель раствора хлорида кальция, флакон закрывают пробкой и нагревают 10 минут в кипящей водяной бане до полного расслаивания (створаживания) образца.

Затем охлаждают под струёй водопроводной воды до 20° С. Капилляром отбирают несколько капель прозрачной жидкости.

12.2.1.2 *Порядок работы на рефрактометре:*

1. Перед началом работы прибор проверяют с помощью эталонной плитки с гравированным показателем преломления в проходящем свете. Для этого плитку располагают на измерительной плоскости, увлажненной монобромнафталеном. Среднее значение нескольких определений должно соответствовать значению, выгравированному на плитке.

Для ежедневного контроля можно проводить измерение показателя преломления дистиллированной воды при комнатной температуре при желтой линии натрия λ = 589,3 нм (таблица 12.1).

Зависимость показателя преломления дистиллированной воды для желтой линии натрия в зависимости от температуры.

Таблица 12.1

Температура, °С	Показатель преломления	Температура, °С	Показатель преломления	Температура, °С	Показатель преломления
15	1,3335	21	1,3329	27	1,3323
16	1,3334	22	1,3328	28	1,3322
17	1,3333	23	1,3327	29	1,3321
18	1,3332	24	1,3326	30	1,3320
19	1,3331	25	1,3325	31	1,3318
20	1,3330	26	1,3324	32	1,3317

2. Перед проведением измерений показателя преломления растворов, призмы рефрактометра термостатируют, подключив кожух с помощью двух штуцеров к термостату и пропуская термостатированную воду в течение 15 минут. Контроль за температурой осуществляют с помощью термометра, вставленного в третий штуцер. Температура поддерживается с точностью до ±(0,1 – 0,2)^{0}С.

3. Подняв верхнюю призму, помещают с помощью пипетки 2-3 капли исследуемой жидкости на поверхность горизонтально расположенной нижней призмы. При этом не следует касаться пипеткой поверхности призмы, чтобы не поцарапать её. Затем опускают верхнюю призму и плотно прижимают её к нижней.

4. Перемещая зеркало (осветительную лампу), направляют луч света на систему призм.

5. Резкость устанавливают, вращая окуляр на зрительной трубе.

6. Видимое в зрительной трубе поле делится предельным лучом на светлую и тёмную части, граница между которыми при измерениях должна быть совмещена с перекрестьем нитей или визирной линией вращением барабана.

7. Граница из-за разложения (дисперсии) белого света при прохождении его через измерительную призму может быть нечёткой, размытой и окрашенной во все цвета радуги. Дисперсию устраняют с помощью компенсаторов, например, призмы Амичи, которая состоит из двух призм прямого видения. Призмы вращаются в противоположные стороны и установлены так, что их дисперсия компенсирует дисперсию жидкости и призм рефрактометра.

8. Совместив границы между светом и тенью с центром перекрестья нитей или визирной линией, по шкале отсчитывают показатель преломления.

12.2.1.3 Контрольная задача. Определение содержания сахара в анализируемом образце

Быстро (во избежание испарения влаги) наносят 2-3 капли жидкости из прозрачного слоя на нижнюю призму рефрактометра, затем опускают верхнюю призму.

Измерения проводят при 17,5^{0}С, поддерживая эту температуру с помощью термостата. Если измерения проводят при температуре больше 17,5^{0}С то, литературные данные таблицы 12.2 пересчитывают для температуры при которой проводят анализ по формуле:

$$n_D^t = n_D^{17,5} - (t - 17,5)\cdot 0,00015$$

Выполняют 5-7 параллельных определения и рассчитывают $\bar{n} \pm \Delta n$ с использованием статистических формул.

По литературным данным (таблица 12.2) строят график зависимости $n = f(\omega)$ и рассчитывают параметры линейной регрессии с доверительным

интервалом и коэффициент корреляции с помощью программ Microsoft Exel, SigmaPlot.

Зависимость показателя преломления раствора от массовой доли сахара.

Таблица 12.2

Показатель преломления при 17,5°С	Содержание сахара, %	Показатель преломления при 17,5°С	Содержание сахара, %
1,3406	3,77	1,3420	4,49
1,3408	3,87	1,3422	4,59
1,3410	3,98	1,3424	4,69
1,3412	4,08	1,3426	4,79
1,3414	4,18	1,3428	4,89
1,3416	4,23	1,3430	5,00
1,3418	4,38	1,3432	5,10

С помощью найденных параметров линейной регрессии находят концентрацию сахара с доверительным интервалом, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение.

12.2.1.4 *Оформление лабораторного журнала. Рефрактометрическое определение сахара в молоке*

1. Цели и задачи работы
2.Ход работы
2.1. Ход подготовки пробы к анализу
2.2. Результаты определения показателя преломления анализируемого раствора молока 5-7 раз (таблица 12.3).

Данные для определения показателя преломления пробы молока

Таблица 12.3

№ Пробы	Показатель преломления						s(n)	$s_r(n)$, %
	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	$\bar{n} \pm \Delta n$		
Молоко 1								
Молоко 2								

Приблизительное содержание лактозы в молоке можно оценить табличным методом (таблица 12.2), для более точного определения содержания сахара в молоке строят графики зависимости в координатах $n = f(\omega)$ (метод градуировочного графика). С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 12.4).

Параметры линейной регрессии n = $f(\omega)$.

Таблица 12.4

Прибор	s_a	s_b	$\bar{a}\pm\Delta a$	$\bar{b}\pm\Delta b$	R

2.3. На основании полученных параметров линейной регрессии рассчитывают среднюю концентрацию сахара с доверительным интервалом ($\overline{\omega}\pm\Delta\omega$), стандартное отклонение (s) и относительное стандартное отклонение (s_r) (таблица 12.5).

Результаты определения массовой доли сахара в молоке.

Таблица 12.5

№ Пробы	Массовая доля сахара, %						s(ω)	$s_r(\omega)$, %
	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	$\overline{\omega}\pm\Delta\omega$		
Молоко 1								
Молоко 2								

2.4. Найденные концентрации сахара в образцах, сравнивают со значениями заявленными производителем с помощью простого теста Стьюдента. Для этого рассчитывают $t_{экс}$ по формуле:

$$t_{экс} = \frac{|\overline{\omega}-\mu|}{s(\omega)} \cdot \sqrt{n},$$

где $\overline{\omega}$ - найденная средняя массовая доля сахара в молоке, %; μ – заявленная производителем массовая доля углеводов в молоке, %; s(ω) – стандартное отклонение экспериментальной выборки концентрации сахара; n – число измерений.

Сравнивают $t_{экс}$ и $t_{крит}$ (приложение) и делают вывод о значении различий между найденным значением концентрации и заявленным производителем.

12.2.2 Определение содержания хлорида натрия в водном растворе

Метод основан на определении показателя преломления исследуемого раствора хлорида натрия и установлении точной концентрации определяемого компонента в контрольном растворе по методу градуировочного графика.

Оборудование и реактивы

1. Рефрактометр RL-2;

2. Рабочий раствор хлорида натрия, ω(*NaCl*) = 20% масс., (ρ=1,148 г/см^3);

3. Градуированная пипетка 5,0 см^3, 1 шт;

4. Мерные пробирки вместимостью 10,0 см^3, 7 шт;

5. Капилляр.

Ход работы

12.2.2.1 *Приготовление серии стандартных растворов:*

1. Разбавлением рабочего раствора *NaCl* (ω=20%, ρ=1,148 г/см^3) готовят серию стандартных растворов с концентрацией хлорида натрия 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 17,5 (% масс.).

2. Необходимые объемы исходного раствора и воды рассчитывают методом креста. Например, для приготовления первого раствора:

$$\begin{array}{ccc} 20 & & 5 \\ & 5 & \\ 0 & & 15 \end{array}$$

т.е. на 5 весовых частей исходного раствора необходимо взять 15 весовых частей воды. Переходя к объемам и учитывая, что ρ(H_2O) = 1 г/см^3, находят объем исходного раствора (необходимый для приготовления 10,0 см^3 первого стандартного раствора) из соотношения:

$$15 + \frac{5}{\rho} \rightarrow \frac{5}{\rho}$$

$$10{,}0 \rightarrow V_{\text{исх}}$$

где ρ - плотность исходного раствора *NaCl* (ρ=1,148 г/см^3).

12.2.2.2 *Построение градуировочного графика:*

Наносят 2-3 капли каждого раствора на призму рефрактометра и измеряют показатель преломления. Измерение проводят 5-7 раз. Результаты измерений вносят в таблицу 12.6.

Строят градуировочный график в координатах n = *f*(ω). Рассчитывают параметры линейной регрессии.

12.2.2.3 *Контрольная задача. Определение содержания хлорида натрия в анализируемом растворе:*

Измеряют показатель преломления контрольного раствора 5-7 раз и рассчитывают средний показатель преломления $\overline{n} \pm \Delta n$. Используя параметры линейной регрессии, определяют концентрацию *NaCl* в исследуемом растворе.

12.2.2.4 *Оформление лабораторного журнала. Определение содержания хлорида натрия в водном растворе*

1. Цели и задачи работы

2. Ход работы

2.1. Ход приготовления серии стандартных растворов.

Рассчитывают объемы рабочего раствора *NaCl* (ω=20%) необходимые для приготовления серии стандартных растворов. Результаты вносят в таблицу 12.6.

2.2. Измеряют показатели преломления (5-7 раз) для каждого раствора стандартной серии и контрольного раствора, результаты вносят в таблицу 12.6.

Данные для построения градуировочных зависимостей.

Таблица 12.6

№ Раствора	Объем рабочего раствора, $см^3$	ω*(NaCl)*, %	*T(NaCl)*, $мг/дм^3$	Показатель преломления						s(n)	$s_r(n)$
				n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	$\overline{n} \pm \Delta n$		
1		5,0									
2		7,5									
3		10,0									
4		12,5									
5		15,0									
6		17,5									
Контрольная задача, X											

Титры растворов стандартной серии рассчитывают по формуле:

$$T(NaCl)=\frac{V_{р.р.} \cdot \rho_{р.р.}}{V_{пр.}},$$

где *T(NaCl)* – титры растворов стандартной серии, $г/см^3$; $V_{р.р.}$ - объем рабочего раствора, $см^3$; $\rho_{р.р.}$ – плотность рабочего раствора (ρ = 1,148 $г/см^3$); $V_{р.р.}$ - объем мерной пробирки (10,0 $см^3$).

Для определения концентрации *NaCl* в водном растворе строят градуировочный график в координатах n = *f*(*ω(NaCl)*). С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 12.7).

Параметры линейной регрессии n = *f*(*ω(NaCl)*).

Таблица 12.7

Прибор	s_a	s_b	$\bar{a}\pm\Delta a$	$\bar{b}\pm\Delta b$	R

2.3. На основании полученных параметров линейной регрессии рассчитывают среднюю концентрацию *NaCl* с доверительным интервалом ($\overline{\omega}\pm\Delta\omega$), стандартное отклонение (s) и относительное стандартное отклонение (s_r), а также относительную погрешность определения *NaCl* по массовой доле (таблица 12.8).

Результаты определения массовой доли *NaCl* в контрольном растворе

Таблица 12.8

№ Пробы	Массовая доля *NaCl*, %						s(ω)	$s_r(\omega)$	D,%
	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	$\overline{\omega}\pm\Delta\omega$			
Контрольная задача									

Методом креста рассчитывают взятый для приготовления контрольной задачи объем рабочего раствора *NaCl* ($\overline{V}\pm\Delta V$) и относительную погрешность по объему (таблица 12.9).

Результаты расчета объема рабочего раствора *NaCl*, взятого для приготовления контрольной задачи

Таблица 12.9

№ Пробы	Объем рабочего раствора *NaCl*, см^3						s(*V*)	$s_r(V)$	D,%
	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	$\overline{V}\pm\Delta V$			
Контрольная задача									

2.4. Рассчитывают концентрацию и содержание *NaCl* в анализируемом растворе (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все значения вносят в таблицу 12.10.

Результаты определения *NaCl*

Таблица 12.10

ω*(NaCl)*	*c(NaCl)*, моль/дм^3	*T(NaCl)*, мг/см^3	*ν(NaCl)*, моль	*m(NaCl)*, мг	D, %

Рассчитывают относительную погрешность определения *NaCl*

$$D=\frac{|m_{\text{найд}}-m_{\text{теор}}|}{m_{\text{теор}}}\cdot 100\%$$

12.3 Вопросы для самоподготовки

1. На чём основан рефрактометрический метод анализа?
2. Что называется относительным показателем преломления?
3. Что называется абсолютным показателем преломления?
4. От каких факторов зависит показатель преломления?
5. Что называется дисперсией света и как она влияет на показатель преломления?
6. Что означают записи n_D^{20} и n_C^{20}?
7. Какой луч называется предельным?
8. На чём основано устройство рефрактометра?
9. Какое явление называется полным внутренним отражением и как оно используется в рефрактометре?
10. Какова оптическая схема рефрактометра?
11. Каковы пределы измерения показателя преломления на рефрактометрах?
12. Какова погрешность измерений (%) на рефрактометре?
13. Что является аналитическим сигналом при проведении качественного анализа? Какие системы можно анализировать качественно?
14. Какая закономерность положена в основу количественного анализа? Требования к анализируемым образцам.
15. Привести примеры применения рефрактометрии при анализе пищевой продукции и объектов окружающей среды.

13 Поляриметрия

13.1 Цель и задачи работы

Изучение работы поляриметра, овладение навыками практического применения поляриметрического метода анализа.

13.2 Программа работы

13.2.1 Поляриметрическое определение глюкозы

Поляриметрический метод анализа основан на зависимости угла вращения плоскости поляризации плоскополяризованного света от концентрации оптически активного вещества глюкозы в растворе (удельное вращение глюкозы $\alpha_{уд}$ при температуре 25 ^{0}С и желтой линии натрия (λ=589,3 нм) составляет 52,5 $^0 \cdot см^3/(дм \cdot г)$.

Для поляриметрических определений используют прозрачные растворы.

Оборудование и реактивы

1. Поляриметр СМ-3;

2. Рабочий раствор глюкозы, водный раствор, $\omega(C_6H_{12}O_6)$ = 20% масс. (ρ = 1,078 г/см^3);

3. Градуированная пипетка вместимостью 5,0 см^3, 1 шт;

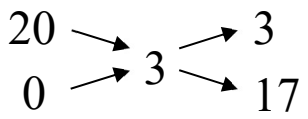
4. Мерные пробирки вместимостью 10,0 см^3, 5 шт.;

Ход работы

13.2.1.1 *Приготовление стандартных растворов глюкозы:*

1. Разбавлением рабочего раствора глюкозы (ω = 20%) готовят серию стандартных растворов с концентрацией глюкозы 3,0; 6,0; 9,0; 12,0 (% масс.).

2. Необходимые объемы исходного раствора и воды находят методом креста. Например, для приготовления первого раствора:



т.е. на 3 весовых частей исходного раствора необходимо взять 17 весовых частей воды. Переходя к объемам и учитывая, что $\rho_{воды}$ = 1 г/см^3, находят объем

исходного раствора (необходимый для приготовления 10,0 см^3 первого стандартного раствора) из соотношения:

$$17 + \frac{3}{\rho} \rightarrow \frac{3}{\rho}$$

$$10{,}0 \rightarrow V_{исх}$$

где ρ- плотность исходного раствора оптически активного вещества (ρ = 1,078 г/см^3).

13.2.1.2 *Определение содержания глюкозы в анализируемом растворе по методу градуировочного графика:*

1. Построение градировочного графика.

Каждый раствор вносят в кювету и измеряют угол вращения с помощью поляриметра 5-7 раз.

Результаты измерений вносят в таблицу 13.1.

Строят градуировочный график в координатах $\alpha = f(\omega)$. Рассчитывают параметры линейной регрессии.

2. Контрольная задача

Анализируемую пробу доводят до метки дистиллированной водой.

Контрольный раствор вносят в кювету (l = 1 дм) и измеряют угол вращения с помощью поляриметра 5-7 раз.

Результаты измерений вносят в таблицу 13.1.

Рассчитывают концентрацию глюкозы, используя параметры градуировочной зависимости.

13.2.1.3 *Оформление лабораторного журнала. Поляриметрическое определение глюкозы*

1. Цель и задачи работы.
2. Ход работы.
2.1. Приготовление стандартных растворов глюкозы.
Приводят расчет объемов рабочего раствора по правилу креста для приготовления серии стандартных растворов. Результаты вносят в таблицу 13.1.
2.2. Измеряют угол вращения (5-7 раз) для каждого раствора стандартной серии и контрольного раствора результаты вносят в таблицу 13.1.

Данные для построения градуировочного графика

Таблица 13.1

№	Объем рабочего раствора, см^3	$\omega(C_6H_{12}O_6)$, %	$T(C_6H_{12}O_6)$, г/см^3	Угол вращения, ^{0}					
				α_1	α_2	α_3	$\bar{\alpha}\pm\alpha$	$s(\alpha)$	$s_r(\alpha)$
1		3,0							
2		6,0							
3		9,0							
4		12,0							
Контрольный р-р									

Титры растворов стандартной серии рассчитывают по формуле:

$$T(C_6H_{12}O_6)=\frac{V_{р.р.}\cdot\rho_{р.р.}}{V_{пр.}},$$

Где $T(C_6H_{12}O_6)$ – титры растворов стандартной серии, г/см^3; $V_{р.р.}$ - объем рабочего раствора, см^3; $\rho_{р.р.}$ – плотность рабочего раствора (ρ = 1,078 г/см^3); $V_{р.р.}$ - объем пробирки (10,0 см^3).

2.3. Для расчета величины удельного вращения $\alpha_{уд}$ глюкозы строят градуировочный график в координатах $\alpha = f(T(глюкозы))$. С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 13.2).

Параметры линейной регрессии $\alpha = f(T(глюкозы))$

Таблица 13.2

Прибор	l, дм	s_a	s_b	$\bar{a}\pm\Delta a$	$\bar{b}\pm\Delta b$	R	$\alpha_{уд}$, $^0\cdot$см^3/(дм·г)

Рассчитывают удельное вращение плоскости поляризации $\alpha_{уд}$, учитывая, что $\bar{a} = S = \alpha_{уд}\, l$, где S – коэффициент чувствительности.

Рассчитывают относительную погрешность определения $\alpha_{уд}$ по формуле:

$$D_{\%}=\frac{|\alpha_{найд}-\alpha_{лит}|}{\alpha_{лит}}\cdot 100\%$$

2.4. Для определения концентрации глюкозы в водном растворе строят градуировочный график в координатах $\alpha = f(\omega)$. С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 13.3).

Параметры линейной регрессии $\alpha = f(\omega)$.

Таблица 13.3

Прибор	s_a	s_b	$\bar{a} \pm \Delta a$	$\bar{b} \pm \Delta b$	R

2.5. На основании полученных параметров линейной регрессии рассчитывают среднюю концентрацию глюкозы с доверительным интервалом ($\overline{\omega} \pm \Delta\omega$), стандартное отклонение (s) и относительное стандартное отклонение (s_r), а также относительную погрешность определения глюкозы по массовой доле (таблица 13.4).

Результаты определения массовой доли глюкозы в контрольном растворе

Таблица 13.4

№ Пробы	Массовая доля $C_6H_{12}O_6$, %						s(ω)	$s_r(\omega)$	D,%
	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	$\overline{\omega} \pm \Delta\omega$			
Контрольная задача									

Методом креста рассчитывают взятый для приготовления контрольной задачи объем рабочего раствора $C_6H_{12}O_6$ ($\overline{V} \pm \Delta V$) и относительную погрешность по объему (таблица 13.5).

Результаты расчета объема рабочего раствора $C_6H_{12}O_6$, взятого для приготовления контрольной задачи

Таблица 13.5

№ Пробы	Объем рабочего раствора $C_6H_{12}O_6$, см^3						s(V)	$s_r(V)$	D,%
	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	$\overline{V} \pm \Delta V$			
Контрольная задача									

2.6. Рассчитывают концентрацию и содержание $C_6H_{12}O_6$ в анализируемом растворе (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все значения вносят в таблицу 13.6.

Результаты определения глюкозы.

Таблица 13.6

ω(глюкозы)	*c(глюкозы)*, моль/дм^3	*T(глюкозы)*, мг/см^3	*ν(глюкозы)*, моль	*m(глюкозы)*, мг	D, %

Рассчитывают относительную погрешность определения глюкозы

$$D = \frac{|m_{найд} - m_{теор}|}{m_{теор}} \cdot 100\%$$

13.3 Вопросы для самоподготовки

1. На чем основан поляриметрический метод анализа?
2. В чем различие естественного и поляризованного света?
3. Какие известны типы оптически активных веществ? Чем обусловлена их оптическая активность?
4. Какие факторы влияют на угол вращения плоскости поляризации?
5. Что называется удельным вращением плоскости поляризации? В каких условиях измеряют эту величину? Какую размерность имеет $\alpha_{уд}$?
6. Как проводят идентификацию веществ? Что является аналитическим сигналом в качественном анализе?
7. Кривая Коттона и ее использование для идентификации и установления структуры веществ.
8. На каком физическом законе основан количественный анализ? Какова его графическая интерпретация?
9. В каких условиях проводят количественный анализ? Требования к анализируемым образцам.
10. Каковы основные узлы поляриметра? В чем их назначение?
11. Что называется установкой прибора «на темноту»?
12. Применение метода поляриметрии при анализе пищевых продуктов. Привести примеры.

14 Кондуктометрия

14.1 Цель и задачи работы

Изучение возможностей и аппаратурного оформления прямой кондуктометрии, овладение приемами практического применения кондуктометрического титрования.

14.2 Программа работы

14.2.1 Определение солесодержания вод скважин методом прямой кондуктометрии

Определение солесодержания основано на кондуктометрическом определении концентрации протонов, выделившихся при пропускании солесодержащих вод через катионообменную колонку.

Оборудование и реактивы

1. Установка для прямых кондуктометрических исследований представлена на рисунке 14.1;

Рисунок 14.1. Установка для прямых кондуктометрических исследований, где 1 - кондуктометр ("Анион 4120" или "Эксперт-002"); 2 - кондуктометрический датчик; 3 – кондуктометрическая ячейка; 4 – магнитная мешалка.

2. Хроматографическая колонка, содержащая катионит КУ-2;

3. Хлороводородная кислота, водный раствор *c(1/1HCl)* = 2,000 моль/дм^3;

4. Хлорид натрия, водный раствор *T(NaCl)* =5,84 г/дм^3 (навеску 1,1689 г растворяют в воде и доводят объем раствора до 200,0 см^3);

5. Хлороводородная кислота, водный раствор *c(1/1HCl)* = 0,001000 моль/дм^3;

6. Градуированная пипетка 10,0 см^3, 1 шт;

7. Пипетка Мора 50,0 см^3, 1 шт.;

8. Пипетка Мора 25,0 см^3, 1 шт.;

9. Мерные колбы, вместимостью 100,0 см^3, 5 шт.;

10. Мерная пробирка 5,0 см^3, 1 шт;

11. Химический стакан 200 см^3, 5 шт.

Ход работы

14.2.1.1 *Переведение катионита в H^+ форму:*

Для переведения катионита КУ-2 в H^+-форму через колонку пропускают примерно 200 см^3 раствора соляной кислоты с концентрацией *c(1/1HCl)* = 2,000 моль/дм^3 порциями по 10 см^3 со скоростью 2-3 капли в секунду. Затем катионит промывают дистиллированной водой (200 см^3) до нейтральной реакции по метиловому оранжевому (можно использовать универсальную индикаторную бумагу).

14.2.1.2 *Построение градуировочного графика:*

Готовят серию стандартных растворов, с концентрациями *NaCl* 5,84; 2,92; 1,46; 0,584; 0,292; 0,147; 0,0584 г/дм^3. Для этого в мерные колбы вместимостью 100,0 см^3 вносят рабочий раствор, объемом 100,0; 50,0; 25,0; 10,0; 5,0; 2,5 и 1,0 см^3 соответственно и доводят объёмы до метки дистиллированной водой.

К 100,0 см^3 каждого стандартного раствора добавляют по 2 см^3 хлороводородной кислоты с концентрацией *c(1/1HCl)* = 0,001000 моль/дм^3 и пропускают каждый раствор через колонку с катионитом КУ-2 в H^+-форме. Элюат, вытекающий из колонки со скоростью 1 капля в секунду, собирают в стакан вместимостью 200 см^3. Затем через колонку пропускают 5 порций по 10 см^3 воды и собирают элюат в тот же стакан (последние капли элюата должны иметь pH = 5-6).

Полученные растворы поочередно помещают в ячейку и опускают в нее кондуктометрический датчик и измеряют значения удельной электропроводности растворов. Полученные результаты вносят в таблицу 14.1.

Строят график зависимости удельной электропроводности (æ, См/см) от *T(NaCl)*, г/дм^3.

14.2.1.3 *Определение солесодержания испытуемого образца воды:*

К 100,0 см^3 испытуемого образца воды добавляют 2 см^3 хлороводородной кислоты и пропускают анализируемый раствор через колонку с катионитом КУ-2 в H^+-форме. Элюат, вытекающий из колонки со скоростью 1 капля в секунду, собирают в стакан вместимостью 200 см^3. Затем через колонку пропускают 5 порций по 10 см^3 воды и собирают элюат в тот же стакан (последние капли элюата должны иметь pH = 5-6).

Полученный раствор помещают в ячейку и опускают в нее кондуктометрический датчик и измеряют значение удельной электропроводности растворов. Полученные результаты вносят в таблицу 14.1.

Находят солесодержание контрольного раствора с учетом параметров линейной регрессии градуировочного графика и рассчитывают солесодержание в пересчете на *NaCl*.

14.2.1.4 *Оформление лабораторного журнала. Определение солесодержания вод скважин методом прямой кондуктометрии*

1. Цель и задачи работы.
2. Ход работы.

Построение градуировочного графика.

Данные для построения градуировочного графика

Таблица 14.1

№ стандарта	*T(NaCl)*, мг/дм^3	Удельная электропроводность æ, См/см
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
Контрольный Раствор		

Для определения солесодержания строят градуировочные графики в координатах æ = *f*(*T(NaCl)*). С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 14.2).

Параметры линейной регрессии æ = *f*(*T(NaCl)*).

Таблица 14.2

Прибор	s_a	s_b	ā±Δa	ƀ±Δb	R

На основании полученных параметров линейной регрессии рассчитывают *T(NaCl)* анализируемого раствора и солесодержание в пересчете на *NaCl*, т.е. количество соли в пересчете на массу *NaCl* (в граммах) в 100 г воды.

14.2.2 Определение качества очистки дистиллированной и бидистиллированной воды методом прямой кондуктометрии

Метод основан на определении удельной электропроводности дистиллированной (ГОСТ 6709) и бидистиллированной воды (ГОСТ Р 52501). Значение удельной электропроводности дистиллированной воды не должно превышать 0,5 мСм/м при 20 ^{0}С. Бидистиллированную воду получают путем очистки дистиллированной воды, при этом различают две степени очистки.

Степень 1. Вода, в основном свободная от растворимых или коллоидных ионных и органических примесей и отвечающая жестким аналитическим требованиям, например, таким, как для метода высокоэффективной жидкостной хроматографии. Воду первой степени очистки получают путем дальнейшей очистки воды 2-й степени чистоты (например, обратным осмосом или деионизацией с последующим фильтрованием через мембранный фильтр с размером ячейки 0,2 мкм для удаления частиц или двойной перегонкой с применением аппаратуры из кварцевого стекла). Удельная электрическая проводимость при температуре 25°С такой воды не должна превышать 0,01 мСм/м.

Степень 2. Вода с очень низким содержанием неорганических, органических или коллоидных примесей, используемая для чувствительных аналитических методов, включая метод атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) и определение компонентов в следовых количествах. Воду 2-й степени очистки получают, например, многократной перегонки либо деионизации или обратного

осмоса с последующей перегонкой. Удельная электрическая проводимость при температуре 25°С такой воды не должна превышать 0,1 мСм/м.

Оборудование и реактивы

1. Кондуктометр (АНИОН 4120, "Эксперт-002"), общая схема установки для прямых кондуктометрических исследований представлена на рисунке 14.1;

2. Образцы дистиллированной воды;

3. Образцы бидистиллированной воды второй степени очистки.

Ход работы

14.2.2.1 *Определение качества очистки дистиллированной воды:*

Удельную электрическую проводимость пробы анализируемой воды измеряют, используя кондуктометр с термостатируемой ячейкой, установив температуру воды (20±1)°С.

Измерения проводят 3 раза результаты вносят в таблицу 14.3.

14.2.2.2 *Определение качества очистки бидистиллированной воды:*

Для проведения анализа бидистиллированной воды очень важно, чтобы атмосфера была чистой и в ней не было пыли, а также необходимо принять соответствующие меры предосторожности, чтобы предотвратить какое-либо загрязнение анализируемой пробы.

Удельную электрическую проводимость пробы анализируемой свежеприготовленной воды измеряют, используя кондуктометр с термостатируемой ячейкой, установив температуру воды (25±1)°С.

Измерения проводят 3 раза результаты вносят в таблицу 14.4.

14.2.2.3 *Оформление лабораторного журнала. Определение качества очистки дистиллированной и бидистиллированной воды методом прямой кондуктометрии*

1. Цель и задачи работы.

2. Ход работы.

3. Результаты исследования образцов.

Данные исследования степени очистки дистиллированной воды.

Таблица 14.3

	Удельная электропроводность, См/см	s(æ)	Предельное значение	

Номер образца и характеристика	$æ_1$	$æ_2$	$æ_3$	$\overline{æ} \pm Δæ$		по ГОСТ 6709, мСм/м	Вывод о степени чистоты
						0,5	

Данные исследования степени очистки бидистиллированной воды.

Таблица 14.4

Номер образца и характеристика	Удельная электропроводность, См/см				s(æ)	Предельное значение по ГОСТ Р 52501, мСм/м	Вывод о степени чистоты
	$æ_1$	$æ_2$	$æ_3$	$\overline{æ} \pm Δæ$			
						0,1	

14.2.3 Определение слабой кислоты и соли слабого основания в их смеси методом кондуктометрического титрования

При титровании сильным основанием смесей кислот с солями слабых оснований в растворе реализуются следующие равновесия:

$HAn + OH^- = H_2O + An^-$

$Kat^+ + OH^- = KatOH$

Из расчета теоретических кривых титрования следует, что при значениях $(pK_a + pK_b) \leq 12$ – сначала реагирует кислота, а затем вытесняется слабое основание из его соли; при $(pK_a + pK_b) \geq 16$ – реакция вытеснения слабого основания из соли предшествует реакции взаимодействия кислоты с титрантом; при значениях $(pK_a + pK_b) = 12–16$ обе реакции протекают параллельно, дифференцированное титрование невозможно.

Для борной кислоты $pK_a = 9{,}24$ (по первой ступени); для гидрохлорида гидроксиламина $pK_b = 8{,}3$; следовательно, $(pK_a + pK_b) \geq 16$, то есть сначала титруется соль гидроксиламина, а затем кислота (по первой ступени).

Оборудование и реактивы

1. Установка для кондуктометрического титрования, общая схема которой представлена на рисунке 14.2.

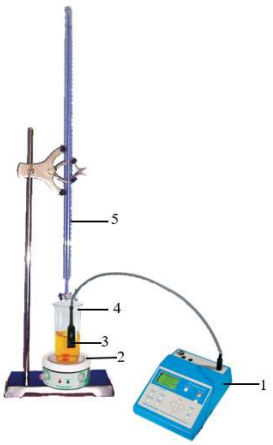


Рисунок 14.2. Установка для кондуктометрического титрования, где 1 – иономер-кондуктометр (кондуктометр АНИОН 4120 или иономер-кондуктометр Анион-410); 2 – магнитная мешалка; 3 – кондуктометрический датчик; 4 – кондуктометрическая ячейка; 5 – бюретка.

2. Гидроксид натрия, водный раствор *c(1/1 NaOH)* = 0,1000 моль/дм^3.

3. Борная кислота, водный раствор $c(1/1\ H_3BO_3)$ = 0,5000 моль/дм^3.

4. Гидрохлорид гидроксиламина, водный раствор $c(1/1\ NH_2OH{\cdot}HCl)$ = 1,0000 моль/дм^3.

5. Пипетка Мора 5,0 см^3, 1 шт.;

6. Пипетка Мора 10,0 см^3, 1 шт.;

7. Мерные колбы, вместимостью 100,0 см^3, 1 шт.;

Ход работы

14.2.3.1 *Стандартизация раствора NaOH (вторичного стандарта) по первичноме стандарту HCl:*

1. Бюретку заполняют раствором *NaOH*.

2. Аликвотную часть 5,0 см^3 раствора *HCl* переносят в измерительную ячейку с помощью пипетки. В раствор помещают кондуктометрический датчик. В ячейку приливают минимальное количество воды, чтобы уровень раствора полностью покрыл рабочую часть кондуктометрического датчика.

3. Включают магнитную мешалку, измеряют значение удельной электропроводности æ исходного раствора и вносят в таблицу 14.5.

4. Из бюретки приливают по 0,5 см^3 титранта до объема титранта 10,0 см^3. Измерение удельной электропроводности æ проводят через 20 сек после прибавления очередной порции титранта. Значения æ вносят в таблицу 14.5.

5. Титрование повторяют 3 раза.

6. По результатам титрования строят кривые титрования в координатах æ = *f(V)*. Аппроксимируют полученные зависимости двумя уравнениями линейной регрессии, находят параметры каждого из двух линейных участков и вносят в таблицу 14.6. Приравнивая значения æ в точке пересечения двух прямых, находят алгебраически объем титранта в точке эквивалентности. Точность расчетов 0,01 $см^3$.

7. По результатам 3-х титрований находят средний объем титранта, израсходованного на титрование в точке эквивалентности.

8. По известным формулам рассчитывают *c(1/1 NaOH)* и *T(NaOH)*.

14.2.3.2 *Контрольная задача. Определение содержания гидрохлорида гидроксиламина и борной кислоты в испытуемой смеси:*

1. Анализируемый раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

2. В ячейку для титрования переносят с помощью пипетки аликвотную часть 10,0 $см^3$ анализируемого раствора. В ячейку приливают минимальное количество воды, чтобы уровень раствора полностью покрыл рабочую часть кондуктометрического датчика.

3. Включают магнитную мешалку, измеряют значение удельной электропроводности æ исходного раствора и вносят в таблицу 14.7.

4. Из бюретки приливают по 0,5 $см^3$ титранта до объема титранта 15,0 $см^3$. Измерение удельной электропроводности æ проводят через 20 сек после прибавления очередной порции титранта и значения вносят в таблицу 14.7.

5. Титрование повторяют 3 раза.

6. По результатам титрования строят кривые титрования в координатах æ = *f(V)*. Аппроксимируют полученные зависимости тремя уравнениями линейной регрессии находят параметры для каждого из 3-х линейных участков и вносят в таблицы 14.8-14.9. Попарно приравнивая значения æ в точках пересечения двух

прямых, находят алгебраически объем титранта в двух точках эквивалентности. Точность расчетов 0,01 см^3.

7. По результатам трех титрований находят средний объем титранта в первой и второй точках эквивалентности.

8. Рассчитывают содержание и концентрацию гидрохлорида гидроксиламина и борной кислоты по известным формулам.

14.2.3.3 *Оформление лабораторного журнала. Определение слабой кислоты и соли слабого основания в их смеси методом кондуктометрического титрования*

1. Цель и задачи работы

2. Уравнение реакции стандартизации NaOH в молекулярном, полном и сокращенном ионном виде:

$HCl + NaOH \rightarrow \ldots$

Факторы эквивалентности.

Законы эквивалентности.

Ход стандартизации.

Результаты стандартизации раствора *NaOH*.

Таблица 14.5

№ точки	Объем раствора титранта V, см^3	Удельная электропроводность æ, См/см		
		$æ_1$	$æ_2$	$æ_3$

Строят кривые титрования в координатах æ = $f(V)$. Каждую кривую необходимо построить на отдельной координатной плоскости и предоставить 3 отдельных рисунка.

Аппроксимируют зависимости двумя уравнениями линейных регрессий (участки 1 и 2) и находят объемы титранта в точке эквивалентности для каждого из 3-х титрований. Полученные результаты вносят в таблицу 14.6.

Результаты аппроксимации. Определение точной концентрации титранта.

Таблица 14.6

№ титрования	Уравнение аппроксимации æ=a×V+b		$V_{т.э.}$	$\overline{V}$	$c(1/1\ NaOH)$	$T(NaOH)$
	Участок 1	Участок 2				

1						
2						
3						

Рассчитывают *c(1/1 NaOH)* и *T(NaOH)*.

3. Уравнения титрования модельной смеси борной кислоты и гидрохлорида гидроксиламина в молекулярном, полном и сокращенной ионном виде:

$NH_2OH{\cdot}HCl + NaOH \rightarrow \ldots$

$H_3BO_3 + NaOH \rightarrow \ldots$

Факторы эквивалентности.

Законы эквивалентности.

Ход работы.

Результаты титрования модельной смеси гидрохлорида гидроксиламина и борной кислоты в водном растворе

Таблица 14.7

№ точки	Объем раствора титранта V, см^3	Удельная электропроводность æ, См/см		
		$æ_1$	$æ_2$	$æ_3$

Строят кривые титрования в координатах æ = *f(V)*. Каждую кривую необходимо построить на отдельной координатной плоскости и предоставить 3 отдельных рисунка.

Аппроксимируют зависимости тремя уравнениями линейных регрессий (участки 1, 2, 3) и находят объемы титранта в 1-й и во 2-й точках эквивалентности. Полученные результаты вносят в таблицы 14.8-14.9.

Определение концентрации $NH_2OH{\cdot}HCl$.

Таблица 14.8

№ титрования	Уравнение аппроксимации æ=a×V+b		$V_{т.э.1}$	$\overline{V}_1$	*c(1/1 $NH_2OH{\cdot}HCl$)*
	Участок 1	Участок 2			
1					
2					
3					

Определение концентрации H_3BO_3.

Таблица 14.9

№ титрования	Уравнение аппроксимации æ=a×V+b		$V_{\sum т.э.}$	$\overline{V_{\Sigma}}$	$\overline{V_2} = \overline{V_{\Sigma}} - \overline{V_1}$	$c(1/1\ H_3BO_3)$
	Участок 2	Участок 3				
1						
2						
3						

4. Проводят расчёт концентрации и содержания борной кислоты и гидрохлорида гидроксиламина (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все значения вносят в таблицу 14.10.

Результаты определения борной кислоты и гидрохлорида гидроксиламина в анализируемом растворе

Таблица 14.10

$c(1/1\ H_3BO_3)$, моль/дм^3	$T(H_3BO_3)$, г/см^3	$n(1/1\ H_3BO_3)$, моль	$v(H_3BO_3)$, моль	$m(H_3BO_3)$, г	$D(H_3BO_3)$, %
$c(1/1\ NH_2OH\cdot HCl)$, моль/дм^3	$T(NH_2OH\cdot HCl)$, г/см^3	$n(1/1\ NH_2OH\cdot HCl)$, моль	$v(NH_2OH\cdot HCl)$, моль	$m(NH_2OH\cdot HCl)$, г	$D(NH_2OH\cdot HCl)$, %

5. Рассчитывают относительную погрешность при определении каждого из компонентов смеси:

$$D\% = \frac{n_{найден.} - n_{истин.}}{n_{истин.}} 100\%$$

14.2.4 Анализ аммонийный удобрений

Основными компонентами минерального удобрения аммофоса являются дигидрофосфат и гидрофосфат аммония $NH_4H_2PO_4$ и $(NH_4)_2HPO_4$. Дифференцированное определение этих солей основано на различном характере изменения электропроводности раствора при их титровании щелочью. На первом этапе происходит титрование более сильной кислоты дигидрофосфат-ионов ($K_a^0(H_2PO_4^-)=6{,}17\cdot10^{-8}$) с образованием гидрофосфат-ионов:

$$H_2PO_4^- + OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$$

При этом электропроводность раствора возрастает, так как $\lambda_\infty(H_2PO_4^-)$ = 36,0 См·см^2/моль·экв < $\lambda_\infty(HPO_4^{2-})$ = 57,0 См·см^2/моль·экв. На втором этапе титруется более слабая кислота NH_4^+ ($K_a^0(NH_4^+)$=5,68·10^{-10}):

$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_4OH$

При этом по мере титрования электропроводность снижается за счет уменьшения концентрации NH_4^+ ионов ($\lambda_\infty(NH_4^+)$ = 73,6 См·см^2/моль·экв) и поступление в раствор эквивалентного им количества ионов Na^+ ($\lambda_\infty(Na^+)$ = 50,1 См·см^2/моль·экв).

Кислотные свойства HPO_4^{2-} выражены очень слабо ($K_a^0(HPO_4^{2-})$ =4,68·10^{-13}), поэтому в водной среде он не титруется. После того, как полностью оттитрованы NH_4^+ ионы, электропроводность раствора резко возрастает за счет избытка $NaOH$ ($\lambda_\infty(OH^-)$ = 198,3 См·см^2/моль·экв). Таким образом, на кривой титрования наблюдается два излома, т.е. ее можно аппроксимировать 3-мя линейными участками (1-й возрастающий, 2-й убывающий, 3-й возрастающий).

Оборудование и реактивы

1. Установка для кондуктометрического титрования, общая схема которой представлена на рисунке 14.2.

2. Гидроксид натрия, водный раствор *c(1/1 NaOH)* = 0,1000 моль/дм^3.

3. Дигидрофосфат аммония, водный раствор $c(1/1\ NH_4H_2PO_4)$ = 1,0000 моль/дм^3.

4. Гидрофосфат аммония, водный раствор $c(1/1\ (NH_4)_2HPO_4)$ = 1,0000 моль/дм^3.

5. Пипетка Мора 5,0 см^3, 1 шт.;

6. Пипетка Мора 10,0 см^3, 1 шт.;

7. Мерная колба, вместимостью 100,0 см^3, 1 шт.;

Ход работы

14.2.4.1 *Стандартизация раствора NaOH (вторичного стандарта) по первичноме стандарту HCl:*

1. Бюретку заполняют раствором *NaOH*.

2. Аликвотную часть 5,0 см^3 раствора *HCl* переносят в измерительную ячейку с помощью пипетки. В раствор помещают кондуктометрический датчик. В ячейку приливают минимальное количество воды, чтобы уровень раствора полностью покрыл рабочую часть электродов.

3. Включают магнитную мешалку, измеряют значение удельной электропроводности æ исходного раствора и вносят в таблицу 14.11.

4. Приливают по 0,5 см^3 титранта до объема титранта 10,0 см^3. Измерение удельной электропроводности æ проводят через 20 сек после прибавления очередной порции титранта и вносят в таблицу 14.11.

5. Титрование повторяют 3 раза.

6. По результатам титрования строят кривые титрования в координатах æ = *f(V)*. Аппроксимируют полученные зависимости двумя уравнениями линейной регрессии, вносят в таблицу 14.12. Приравнивая значения æ в точке пересечения двух прямых, находят алгебраически объем титранта в точке эквивалентности. Точность расчетов 0,01 см^3.

7. По результатам 3-х титрований находят средний объем титранта, израсходованного на титрование.

8. По известным формулам рассчитывают *c(1/1 NaOH)* и *T(NaOH)*.

14.2.4.2 *Контрольная задача. Определение содержания дигидрофосфата аммония и гидрофосфата аммония в испытуемой смеси:*

1. Анализируемый раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

2. В ячейку для титрования переносят с помощью пипетки аликвотную часть 10,0 см^3 анализируемого раствора. В ячейку приливают минимальное количество воды, чтобы уровень раствора полностью покрыл рабочую часть кондуктометрического датчика.

3. Включают магнитную мешалку, измеряют значение удельной электропроводности æ исходного раствора и вносят в таблицу 14.13.

4. Из бюретки приливают по 0,5 см^3 титранта до объема титранта 15,0 см^3. Измерение удельной электропроводности æ проводят через 20 сек после прибавления очередной порции титранта и вносят в таблицу 14.13.

5. Титрование повторяют 3 раза.

6. По результатам титрования строят кривые титрования в координатах æ = *f(V)*. Аппроксимируют полученные зависимости тремя уравнениями линейной регрессии находят параметры для каждого из 3-х линейных участков и вносят в таблицы 14.14-14.15. Попарно приравнивая значения æ в точках пересечения двух прямых, алгебраически находят объем титранта в двух точках эквивалентности. Точность расчетов 0,01 см^3.

7. По результатам трех титрований находят средний объем титранта в первой и второй точках эквивалентности.

8. Рассчитывают содержание и концентрацию дигидрофосфата и гидрофосфата аммония по известным формулам.

14.2.4.3 *Оформление лабораторного журнала. Анализ аммонийный удобрений*

1. Цель и задачи работы

2. Уравнение реакции стандартизации *NaOH* в молекулярном, полном и сокращенном ионном виде:

$HCl + NaOH \rightarrow \ldots$

Факторы эквивалентности.

Законы эквивалентности.

Ход стандартизации.

Результаты стандартизации раствора *NaOH*

Таблица 14.11

№ точки	Объем раствора титранта *V*, см^3	Удельная электропроводность æ, См/см		
		$æ_1$	$æ_2$	$æ_3$

Строят кривые титрования в координатах æ = *f(V)*. Каждую кривую необходимо построить на отдельной координатной плоскости и предоставить 3 отдельных рисунка.

Аппроксимируют зависимости двумя уравнениями линейных регрессий (участки 1 и 2) и находят объемы титранта в точке эквивалентности. Полученные результаты вносят в таблицу 14.12.

Результаты аппроксимации. Определение точной концентрации титранта.

Таблица 14.12

№ титрования	Уравнение аппроксимации æ=a×*V*+b		$V_{т.э.}$	$\overline{V}$	*c(1/1 NaOH)*	*T(NaOH)*
	Участок 1	Участок 2				
1						
2						
3						

Рассчитывают *c(1/1 NaOH)* и *T(NaOH)*.

3. Уравнения титрования модельной смеси дигидрофосфата и гидрофосфата аммония в сокращенной ионном виде, для каждого равновесия привести соответствующую константу:

1я точка эквивалентности: $H_2PO_4^- + OH^- \rightarrow \ldots$

2я точка эквивалентности: $NH_4^+ + OH^- \rightarrow \ldots$

Факторы эквивалентности.

Законы эквивалентности.

Ход работы.

Результаты титрования дигидрофосфата и гидрофосфата аммония в водном растворе

Таблица 14.13

№ точки	Объем раствора титранта *V*, см^3	Удельная электропроводность æ, См/см		
		$æ_1$	$æ_2$	$æ_3$

Строят кривые титрования в координатах æ = *f(V)*. Каждую кривую необходимо построить на отдельной координатной плоскости и предоставить 3 отдельных рисунка.

Аппроксимируют зависимости тремя уравнениями линейных регрессий (участки 1, 2, 3) и находят объемы титранта в точках эквивалентности. Полученные результаты вносят в таблицы 14.14-14.15.

Определение концентрации $H_2PO_4^-$.

Таблица 14.14

№ титрования	Уравнение аппроксимации æ=a×*V*+b		$V_{т.э.1}$	$\overline{V_1}(H_2PO_4^-)$	$c(1/1H_2PO_4^-)$
	Участок 1	Участок 2			
1					
2					
3					

Определение концентрации NH_4^+

Таблица 14.15

№ титрования	Уравнение аппроксимации æ=a×V+b		$V_{\Sigma т.э.}$	$\overline{V_\Sigma}$	$\overline{V_2} = \overline{V_\Sigma} - \overline{V_1}$	$c(1/1\ NH_4^+)$
	Участок 2	Участок 3				
1						
2						
3						

4. Объем, пошедший на титрование гидрофосфат-аниона, рассчитывают, зная объем, пошедший на титрование иона-аммония и дигидрофисфат-аниона:

$$\overline{V_3}(HPO_4^{2-}) = \frac{\overline{V_2} - \overline{V_1}}{2}$$

5. Проводят расчёт результатов определения дигидрофосфата и гидрофосфата аммония (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все значения записывают в таблицу 14.16.

Результаты определения модельной смеси дигидрофосфата и гидрофосфата аммония

Таблица 14.16

$c(1/1\ H_2PO_4^-)$, моль/дм^3	$T(H_2PO_4^-)$, г/см^3	$n(1/1\ H_2PO_4^-)$, моль	$\nu(H_2PO_4^-)$, моль	$m(H_2PO_4^-)$, г	$D(H_2PO_4^-)$, %
c(1/1 NH_4^+, моль/дм^3	$T(NH_4^+)$, г/см^3	$n(1/1\ NH_4^+)$, моль	$\nu(NH_4^+)$, моль	$m(NH_4^+)$, г	$D(NH_4^+)$, %

c(1/1 HPO_4^{2-}), моль/дм^3	T(HPO_4^{2-}), г/см^3	n(1/1 HPO_4^{2-}), моль	ν(HPO_4^{2-}), моль	m (HPO_4^{2-}), г	D(HPO_4^{2-}), %
c(1/1 $NH_4H_2PO_4$), моль/дм^3	*T($NH_4H_2PO_4$)*, г/см^3	*n(1/1 $NH_4H_2PO_4$)*, моль	*ν($NH_4H_2PO_4$)*, моль	m($NH_4H_2PO_4$), г	
c(1/1 $(NH_4)_2HPO_4$), моль/дм^3	T($(NH_4)_2HPO_4$), г/см^3	n(1/1 $(NH_4)_2HPO_4$), моль	ν($(NH_4)_2HPO_4$), моль	m($(NH_4)_2HPO_4$), г	

$$c(\tfrac{1}{1}HPO_4^{2-}) = \frac{c(\tfrac{1}{1}NH_4^+) - c(\tfrac{1}{1}H_2PO_4^-)}{2}$$

5. Рассчитывают относительную погрешность при определении каждого из компонентов смеси:

$$D\% = \frac{n_{найден.} - n_{истин.}}{n_{истин.}} 100\%$$

14.2.5 Определение ионов Ni^{2+} и Ca^{2+} в их смеси методом кондуктометрического титрования

Определение ионов Ni^{2+} и Ca^{2+} основано на реакции комплексообразования ионов металлов с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, сокращенная запись Na_2H_2Y). В зависимости от *pH* среды при титровании могут образовываться средние и протонированные комплексонаты, а также различные продукты диссоциации этилендиаминтетрауксусной кислоты.

При титровании с помощью ЭДТА солей металлов в растворах, не содержащих буферных смесей, на кривой титрования имеется максимум, соответствующий точке эквивалентности. До точки эквивалентности электропроводность раствора растет за счет увеличения концентрации наиболее подвижных ионов H^+ ($\lambda_\infty(H^+)$ = 350 См·см^2/моль·экв) в соответствии с реакцией, происходящей, например, при pH=5:

$$Me^{n+} + H_2Y^{2-} = MeY^{(4-n)} + 2H^+$$

После точки эквивалентности электропроводность раствора уменьшается в результате связывания H^+ избытком титранта в малодиссоциированную кислоту:

$H^+ + H_2Y^{2-} = H_3Y^-$ $pK_{a2}^0(H_3Y^-) = 2{,}1\cdot10^{-3}$

$H^+ + H_3Y^- = H_4Y$ $pK_{a2}^0(H_4Y) = 1{,}0\cdot10^{-2}$

Несколько иной вид имеет кривая титрования катиона H^+ в буферном растворе. Выделяющиеся ионы H^+ в этом случае взаимодействуют с протоноакцепторным компонентом буферной системы и не дают столь заметного вклада в электролитическую проводимость раствора. До точки эквивалентности электрическая проводимость раствора несколько увеличивается, что связано главным образом с увеличением концентрации ионов Na^+, вводимых с титрантом, а после точки эквивалентности резко возрастает, так как увеличивается концентрация титранта.

Если при титровании образуется средний комплексонат высокой устойчивости, характеризующийся $\lg\beta(MeY^{(4-n)}) \geq 16{,}4$ (например, $\lg\beta(NiY^{2-}) = 18{,}62$), то титрование можно проводить в отсутствии буферного раствора. Титрование иона Ca^{2+} ($\lg\beta(CaY^{2-}) = 10{,}70$) проводят в присутствии аммиачного буферного раствора. При этом не происходит разрушения ранее образовавшегося комплексоната никеля, так как конкурирующее взаимодействия образований аммиаката никеля характеризуется значительно меньшей константой устойчивости ($\lg\beta(Ni(NH_3)_4^{2+}) = 7{,}5$).

Оборудование и реактивы

1. Установка для кондуктометрического титрования, общая схема которой представлена на рисунке 14.1;

2. Этилендиаминтетрацетат натрия, водный раствор $c(1/1\ Na_2H_2Y) = 0{,}0500$ моль/дм^3;

3. Аммиачный буферный раствор, pH=10;

4. Хлорид никеля, водный раствор $c(1/1\ NiCl_2) = 0{,}5000$ моль/дм^3;

5. Хлорид кальция, водный раствор $c(1/1\ CaCl_2) = 0{,}5000$ моль/дм^3;

6. Пипетка Мора 10,0 см^3, 1 шт.;

7. Мерный цилиндр 10,0 см^3, 1 шт.;

8. Мерные колбы, вместимостью 100,0 см^3, 1 шт.;

Ход работы

1. Бюретку заполняют раствором ЭДТА.

2. Анализируемый раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

3. В ячейку для титрования переносят с помощью пипетки аликвотную часть 10,0 $см^3$ анализируемого раствора, приливают минимальное количество воды, чтобы уровень раствора полностью покрыл рабочую часть кондуктометрического датчика и при непрерывном перемешивании титруют раствором ЭДТА.

4. Приливают по 0,5 $см^3$ титранта. Измерение удельной электропроводности æ проводят через 20 сек после прибавления очередной порции титранта и вносят в таблицу 14.17.

5. После того, как была зафиксирована первая точка, где наблюдалось снижение удельной электропроводности, фиксируют æ еще 4 раза, а затем вводят 10 $см^3$ аммиачного буферного раствора (pH=10).

6. Продолжают приливать по 0,5 $см^3$ титранта до объема титранта 15,0 $см^3$. Измеренные значения удельной электропроводности æ вносят в таблицу 14.17.

7. Титрование повторяют 3 раза.

8. По результатам титрования строят кривые титрования в координатах æ $= f(V)$. Аппроксимируют полученные зависимости тремя уравнениями линейной регрессии находят параметры для каждого из 3-х линейных участков и вносят в таблицы 14.18-14.19. Попарно приравнивая значения æ в точках пересечения двух прямых, находят алгебраически объем титранта в двух точках эквивалентности.

9. По результатам 3-х титрований находят средний объем титранта, израсходованного на титрование.

10. Рассчитывают содержание и концентрацию Ni^{2+} и Ca^{2+} по известным формулам.

14.2.5.1 Оформление лабораторного журнала. Определение ионов Ni^{2+} и Ca^{2+} в их смеси методом кондуктометрического титрования

Уравнения титрования соли Ni^{2+} и Ca^{2+} в молекулярном, полном и сокращенной ионном виде:

До точки эквивалентности: $Ni^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow \ldots$

$$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow \ldots$$

После точки эквивалентности: $H_2Y^{2-} + H^+ \rightarrow \ldots$

$$H_3Y^- + H^+ \rightarrow \ldots$$

Факторы эквивалентности.

Законы эквивалентности.

Ход работы.

Результаты титрования соли Ni^{2+} и Ca^{2+} в водном растворе.

Таблица 14.17

№ точки	Объем раствора титранта V, см^3	Удельная электропроводность æ, См/см		
		$æ_1$	$æ_2$	$æ_3$

Строят кривые титрования в координатах æ = $f(V)$. Каждую кривую необходимо построить на отдельной координатной плоскости и предоставить 3 отдельных рисунка.

Аппроксимируют зависимости тремя уравнениями линейных регрессий (участки 1, 2, 3) и находят объемы титранта в точке эквивалентности. Полученные результаты вносят в таблицах 14.18-14.19.

Определение концентрации Ni^{2+}

Таблица 14.18

№ титрования	Уравнение аппроксимации æ=a×V+b		$V_{т.э.1}$	$\overline{V_1}$	$c(1/1\ Ni^{2+})$
	Участок 1	Участок 2			
1					
2					
3					

Определение концентрации Ca^{2+}

Таблица 14.19

№ титрования	Уравнение аппроксимации æ=a×V+b		$V_{\Sigma т.э.}$	$\overline{V_\Sigma}$	$\overline{V_2} = \overline{V_\Sigma} - \overline{V_1}$	$c(1/1\ Ca^{2+})$
	Участок 2	Участок 3				

1						
2						
3						

4. Проводят расчёт результатов определения Ni^{2+} и Ca^{2+} (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все значения вносят в таблицу 14.20.

Результаты определения модельной смеси соли Ni^{2+} и Ca^{2+}.

таблица 14.20

$c(1/1Ni^{2+})$, моль/дм^3	$T(Ni^{2+})$, г/см^3	$n(1/1Ni^{2+})$, моль	$v(Ni^{2+})$, моль	$m(Ni^{2+})$, г
$c(1/1NiCl_2)$, моль/дм^3	$T(NiCl_2)$, г/см^3	$n(1/1NiCl_2)$, моль	$v(NiCl_2)$, моль	$m(NiCl_2)$, г
$c(1/1Ca^{2+})$, моль/дм^3	$T(Ca^{2+})$, г/см^3	$n(1/1Ca^{2+})$, моль	$v(Ca^{2+})$, моль	$m(Ca^{2+})$, г
$c(1/1CaCl_2)$, моль/дм^3	$T(CaCl_2)$, г/см^3	$n(1/1CaCl_2)$, моль	$v(CaCl_2)$, моль	$m(CaCl_2)$, г

5. Рассчитывают относительную погрешность при определении каждого из компонентов смеси:

$$D\% = \frac{n_{найден.} - n_{истин.}}{n_{истин.}} 100\%$$

14.2.6 Определение сульфат-ионов методом кондуктометрического титрования

В процессе осадительного титрования хлорида бария сульфатом натрия в соответствии с уравнением:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NaCl$$

Концентрация ионов бария в растворе уменьшается, при этом в растворе появляется эквивалентное количество ионов натрия. Подвижность ионов натрия ($\lambda_0^{25}(1/1\ Na^+)$ = 52 См·см^2/(моль·экв)) немного меньше, чем подвижность ионов бария ($\lambda_0^{25}(1/2\ Ba^{2+})$ = 66 См·см^2/(моль·экв)), поэтому до точки эквивалентности электрическая проводимость раствора незначительно снижается. В точке

эквивалентности все ионы бария выпадают в осадок в виде сульфата бария, и электрическая проводимость раствора минимальная. При дальнейшем прибавлении сульфата натрия после точки эквивалентности концентрация ионов Na^+ и SO_4^{2-} в растворе повышается, и электрическая проводимость раствора возрастает. Точка эквивалентности соответствует минимуму на кривой титрования.

Оборудование и реактивы

1. Установка для кондуктометрического титрования, общая схема которой представлена на рисунке 14.1;

2. Сульфат натрия, водный раствор $c(1/1\ Na_2SO_4)$ = 1,0000 моль/дм^3;

3. Хлорид бария, водный раствор $c(1/1\ BaCl_2)$ = 0,1000 моль/дм^3;

4. Пипетка Мора 5,0 см^3, 1 шт.;

5. Мерные колбы, вместимостью 100,0 см^3, 1 шт.;

Ход работы

1. Бюретку заполняют раствором $BaCl_2$.

2. Аликвотную часть 5,0 см^3 раствора Na_2SO_4 переносят в измерительную ячейку с помощью пипетки. В раствор помещают кондуктометрический датчик. В ячейку добавляют минимальное количество воды, чтобы уровень раствора полностью покрыл рабочую часть кондуктометрического датчика.

3. Включают магнитную мешалку, измеряют значение удельной электропроводности æ исходного раствора и вносят его в таблицу 14.21.

4. Из бюретки приливают по 0,5 см^3 титранта до объема титранта 10,0 см^3. Измерение удельной электропроводности æ проводят через 20 сек после прибавления очередной порции титранта, значения æ вносят в таблицу 14.21.

5. Титрование повторяют 3 раза.

6. По результатам титрования строят кривые титрования в координатах æ $= f(V)$. Аппроксимируют полученные зависимости двумя уравнениями линейной регрессии, находят параметры каждого из двух линейных участков и вносят в таблицу 14.22. Приравнивая значения æ в точке пересечения двух прямых, алгебраически находят объем титранта в точке эквивалентности.

7. По результатам 3-х титрований находят средний объем титранта, израсходованного на титрование в точке эквивалентности.

8. Рассчитывают содержание и концентрацию сульфат ионов по известным формулам.

14.2.6.1 Оформление лабораторного журнала. Определение сульфат-ионов методом кондуктометрического титрования

Уравнения титрования Na_2SO_4 в молекулярном, полном и сокращенной ионном виде:

$Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow ...$

Факторы эквивалентности.

Законы эквивалентности.

Ход работы.

Результаты титрования Na_2SO_4 в водном растворе.

таблица 14.21

№ точки	Объем раствора титранта V, см^3	Удельная электропроводность æ, См/см		
		$æ_1$	$æ_2$	$æ_3$

Строят кривые титрования в координатах æ = $f(V)$. Каждую кривую необходимо построить на отдельной координатной плоскости и предоставить 3 отдельных рисунка.

Аппроксимируют зависимости двумя уравнениями линейных регрессий (участки 1 и 2) и находят объемы титранта в точке эквивалентности для каждого из 3-х титрований. Полученные результаты вносят в таблицу 14.22.

Определение концентрации Na_2SO_4.

Таблица 14.22

№ титрования	Уравнение аппроксимации æ=a×V+b		$V_{т.э.}$	$\overline{V}$	$c(1/1\ Na_2SO_4)$	$T(Na_2SO_4)$
	Участок 1	Участок 2				
1						
2						
3						

Проводят расчёт результатов определения Na_2SO_4 (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все значения вносят в таблицу 14.23.

Результаты определения модельной смеси соли Na_2SO_4.

Таблица 14.23

$c(1/1\ SO_4^{2-})$, моль/дм^3	$T(SO_4^{2-})$, г/см^3	$n(1/1\ SO_4^{2-})$, моль	$v(SO_4^{2-})$, моль	$m(SO_4^{2-})$, г
$c(1/1\ Na_2SO_4)$, моль/дм^3	$T(Na_2SO_4)$, г/см^3	$n(1/1\ Na_2SO_4)$, моль	$v(Na_2SO_4)$ моль	$m(Na_2SO_4)$, г

5. Рассчитывают относительную погрешность:

$$D\% = \frac{n_{найден.} - n_{истин.}}{n_{истин.}} 100\%$$

14.2.7 Определение хлоридов и иодидов в их смеси

При титровании смеси хлоридов и иодидов раствором $AgNO_3$ в кислой и нейтральных средах происходить последовательное осаждение AgI ($ПР_{AgI}$ = $8{,}3 \cdot 10^{-17}$), затем $AgCl$ ($ПР_{AgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$). Однако, поскольку подвижности ионов Cl^- и I^- близки ($\lambda_\infty(Cl^-)$ = 76,4 См·см^2/(моль·экв); $\lambda_\infty(I^-)$ = 78,8 См·см^2/(моль·экв)), на кривой кондуктометрического титрования наблюдается только один излом, соответствующий суммарному содержанию галогенид-ионов. В присутствии водного аммиака NH_4OH при титровании образуется менее растворимый осадок AgI, а в избытке титранта – растворимый комплекс $[Ag(NH_3)_2]Cl$, соответственно на кривой кондуктометрического титрования фиксируется один излом, отвечающий титрованию иодид-ионов. Содержание хлорид-ионов в смеси рассчитывают по разности результатов титрования в нейтральной и аммиачной средах.

Оборудование и реактивы

1. Установка для кондуктометрического титрования, общая схема которой представлена на рисунке 14.1;

2. Нитрат серебра, стандартный раствор $c(1/1\ AgNO_3)$ = 0,0100 моль/дм^3;

3. Хлорид натрия, водный раствор $c(1/1\ NaCl)$ = 0,1000 моль/дм^3;

4. Иодид натрия, водный раствор $c(1/1\ NaI)$ = 0,1000 моль/дм^3;

5. Аммиак, водный раствор ω(NH_3) = 10%;

6. Универсальная индикаторная бумага;

7. Пипетка Мора 10,0 см^3, 1 шт.;

8. Мерные колбы, вместимостью 100,0 см^3, 1 шт.;

9. Капилляр.

Ход работы

14.2.7.1 *Определение содержания иодидов при совместном присутствии с хлорид-ионами:*

1. Бюретку заполняют раствором $AgNO_3$.

2. Анализируемый раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

3. В ячейку для титрования переносят с помощью пипетки аликвотную часть 10,0 см^3 анализируемого раствора, приливают минимальное количество воды, чтобы уровень раствора полностью покрыл рабочую часть кондуктометрического датчика.

4. По каплям добавляют раствор аммиака до pH = 9 (контролируют по универсальной индикаторной бумаге).

5. Включают магнитную мешалку, измеряют значение удельной электропроводности æ исходного раствора и вносят его в таблицу 14.24.

6. Из бюретки приливают по 0,5 см^3 титранта до объема титранта 10,0 см^3. Измерение удельной электропроводности æ проводят через 20 сек после прибавления очередной порции титранта и значения æ вносят в таблицу 14.24.

7. Титрование повторяют 3 раза.

8. По результатам титрования строят кривые титрования в координатах æ = $f(V)$. Аппроксимируют полученные зависимости двумя уравнениями линейной регрессии, находят параметры каждого из двух линейных участков и вносят их в таблицу 14.25. Приравнивая значения æ в точке пересечения двух прямых, алгебраически находят объем титранта в точке эквивалентности.

9. По результатам 3-х титрований находят средний объем титранта, израсходованного на титрование в точке эквивалентности.

10. Рассчитывают содержание и концентрацию I^--ионов по известным формулам.

14.2.7.2 *Определение суммарного содержания хлорид- и иодид-ионов:*

1. В ячейку для титрования переносят с помощью пипетки аликвотную часть 10,0 см^3 анализируемого раствора, приливают минимальное количество воды, чтобы уровень раствора полностью покрыл рабочую часть конуктометрического датчика.

2. Включают магнитную мешалку, измеряют значение удельной электропроводности æ исходного раствора и вносят его в таблицу 14.26.

3. Из бюретки приливают по 0,5 см^3 титранта ($AgNO_3$) до объема титранта 15,0 см^3. Измерение удельной электропроводности æ проводят через 20 сек после прибавления очередной порции титранта и значения æ вносят в таблицу 14.26.

4. Титрование повторяют 3 раза.

5. По результатам титрования строят кривые титрования в координатах æ $= f(V)$. Аппроксимируют полученные зависимости двумя уравнениями линейной регрессии, находят параметры каждого из двух линейных участков и вносят их в таблицу 14.27. Приравнивая значения æ в точке пересечения двух прямых, алгебраически находят объем титранта в точке эквивалентности.

6. По результатам 3-х титрований находят средний объем титранта, израсходованного на титрование суммы Cl^- и I^--ионов в точке эквивалентности.

7. Рассчитывают содержание и концентрацию Cl^- по известным формулам.

14.2.8 Оформление лабораторного журнала. Определение хлорид- и иодид-ионов в их смеси

1. Определение содержания иодид-ионов при совместном присутствии хлорид-ионов (в среде аммиака):

Уравнения титрования солей NaI и $NaCl$ в молекулярном, полном и сокращенной ионном виде в присутствии аммиака:

$NaI + AgNO_3 \rightarrow \ldots$

$NaCl + AgNO_3 + NH_4OH \rightarrow \ldots$

Факторы эквивалентности.

Законы эквивалентности.

Ход работы.

Результаты титрования *NaI* в водном растворе в присутствии *NaCl* и NH_4OH

Таблица 14.24

№ точки	Объем раствора титранта *V*, см^3	Удельная электропроводность æ, См/см		
		$æ_1$	$æ_2$	$æ_3$

Строят кривые титрования в координатах æ = *f(V)*. Каждую кривую необходимо построить на отдельной координатной плоскости и предоставить 3 отдельных рисунка.

Аппроксимируют зависимости двумя уравнениями линейных регрессий (участки 1 и 2) и находят объемы титранта в точке эквивалентности для каждого титрования. Полученные результаты вносят в таблице 14.25.

Определение концентрации *NaI* в водном растворе в присутствии *NaCl* и NH_4OH

таблица 14.25

№ титрования	Уравнение аппроксимации æ=a×*V*+b		$V_{т.э.1}$	$\overline{V}_1$	*c(1/1 NaI)*	*T(NaI)*
	Участок 1	Участок 2				
1						
2						
3						

Проводят расчёт концентрации и содержания *NaI* (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все значения вносят в таблицу 14.28.

2. Определение суммарного содержания хлорид- и иодид-ионов при совместном присутствии:

Уравнения титрования солей *NaI* и *NaCl* в молекулярном, полном и сокращенной ионном виде в нейтральной среде:

$NaI + AgNO_3 \rightarrow \ldots$

$NaCl + AgNO_3 \rightarrow \ldots$

Факторы эквивалентности.

Законы эквивалентности.

Ход работы.

Результаты титрования суммы *NaCl и NaI* в водном растворе.

таблица 14.26

№ точки	Объем раствора титранта *V*, см^3	Удельная электропроводность æ, См/см		
		$æ_1$	$æ_2$	$æ_3$

Строят кривые титрования в координатах æ = *f(V)*. Каждую кривую необходимо построить на отдельной координатной плоскости и предоставить 3 отдельных рисунка.

Аппроксимируют зависимости двумя уравнениями линейных регрессий (участки 1 и 2) и находят объемы титранта в точке эквивалентности. Полученные результаты вносят в таблице 14.27.

Определение суммарной концентрации *NaI* и *NaCl*.

Таблица 14.27

№ титрования	Уравнение аппроксимации æ=a×*V*+b		$V_{т.э.\Sigma}$	$\overline{V}_{\Sigma}$
	Участок 1	Участок 2		
1				
2				
3				

Проводят расчёт результатов концентрации и содержания *NaCl*, используя $\overline{V}_2 = \overline{V}_{\Sigma} - \overline{V}_1$ (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все значения вносят в таблицу 14.28.

Результаты определения модельной смеси *NaI* и *NaCl.*

Таблица 14.28

c(1/1I$^-$), моль/дм^3	*T(I$^-$)*, г/см^3	*n(1/1I$^-$)*, моль	*v(I$^-$)*, моль	*m(I$^-$)*, г
c(1/1NaI), моль/дм^3	*T(NaI)*, г/см^3	*n(1/1NaI)*, моль	*v(NaI)*, моль	*m(NaI)*, г
c(1/1Cl$^-$), моль/дм^3	*T(Cl$^-$)*, г/см^3	*n(1/1Cl$^-$)*, моль	*v(Cl$^-$)*, моль	*m(Cl$^-$)*, г
c(1/1NaCl), моль/дм^3	*T(NaCl)*, г/см^3	*n(1/1NaCl)*, моль	*v(NaCl)*, моль	*m(NaCl)*, г

5. Рассчитывают относительную погрешность при определении каждого из компонентов смеси:

$$D\% = \frac{n_{найден.} - n_{истин.}}{n_{истин.}} 100\%$$

14.3 Вопросы для самоконтроля

1. В чем сущность кондуктометрического метода анализа?

2. Что называется удельной электропроводностью и эквивалентной электропроводностью раствора? Как эти величины связаны между собой?

3. Как влияет на электропроводность: а) природа электролита и растворителя; б) концентрация электролита (сильного, слабого); в) температура?

4. Принципиальная схема кондуктометра.

5. Привести примеры применения метода прямой кондуктометрии.

6. Какие закономерности лежат в основе кондуктометрического титрования и каковы особенности этого метода?

7. Какой вид имеют кривые кондуктометрического титрования для реакций: а) кислотно-основного взаимодействия; б) осаждения; в) комплексообразования? Привести примеры.

8. Как ведется кондуктометрическое титрование смесей веществ? Привеси примеры.

9. Какие закономерности положены в снову высокочастотного титрования (ВЧТ)?

10. Условия проведения и приборы для ВЧТ.

11. Преимущества ВЧТ по сравнению с классическим кондуктометрическим титрованием.

15 Потенциометрия

15.1 Цель и задачи работы

Изучение возможностей и аппаратурного оформления прямой потенциометрии и овладение приемами практического применения потенциометрического титрования. Освоение ионометрического анализа с применением методов градуировочного графика, градуировки электрода и добавок.

15.2 Программа работы

15.2.1 Определение pH-раствора методом прямой потенциометрии

Для измерения *pH* используют гальванический элемент, составленный из стеклянного индикаторного электрода и хлоридсеребряного электрода сравнения. Перед началом измерения новый стеклянный электрод должен быть выдержан не менее суток в 0,1000 моль/дм^3 растворе *HCl*, а затем в дистиллированной воде.

Проверку качества работы электродов и настройку иономера (*pH*-метра) проводят по буферным растворам, приготовленным из фиксанала. Обычно используют стандартные растворы с *pH* = 1,65; 4,01; 6,86 и 9,18.

Оборудование и реактивы

1. Установка для прямых потенциометрических исследований (определения *pH*), общая схема которой представлена на рисунке 15.1;

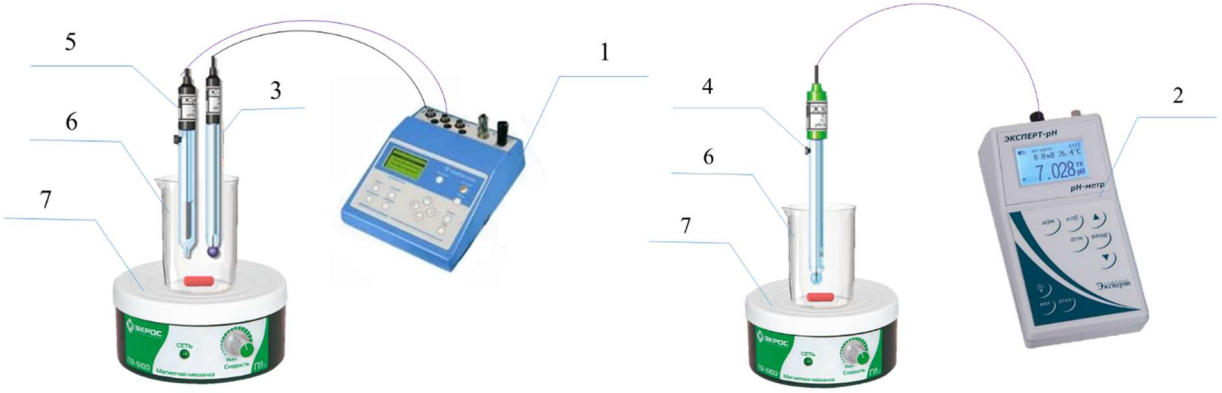


Рисунок 15.1. Установки для прямых потенциометрических измерений *pH*, где 1 – иономер (Иономер-кондуктометр «Анион-4100»); 2 – pH-метр "Эксперт-pH"; 3 – стеклянный электрод; 4 – комбинированный стеклянный электрод; 5 –

хлоридсеребряный электрод; 6 – потенциометрическая ячейка; 7 – магнитная мешалка.

2. Стандартный буферный раствор, водный раствор, pH = 4,01;

3. Стандартный буферный раствор, водный раствор, pH = 6,86;

4. Стандартный буферный раствор, водный раствор, pH = 9,18;

5. Исследуемый раствор.

Ход работы

15.2.1.1 *Работа с прибором:*

Индикаторный (стеклянный) электрод и электрод сравнения (хлоридсеребряный) помещают в потенциометрическую ячейку со стандартным раствором и подключают к иономеру. Включают иономер в режим измерения *pH*.

15.2.1.2 *Градуировка электрода:*

В потенциометрическую ячейку поочередно помещают 20 см^3 буферного раствора, **приготовленного из фиксанала**, и при перемешивании измеряют значение *pH* раствора и в память прибора вносят значения pH буферного раствора (следуя инструкции по эксплуатации).

Для проверки правильности градуировки в потенциометрическую ячейку поочередно помещают 20 см^3 буферного раствора, **приготовленного из фиксанала**, и при перемешивании измеряют значение *pH* раствора, результаты вносят в таблицу 15.1. Аналогично измеряют *pH* следующих растворов, внося результаты в таблицу 15.1.

Перед каждым погружением электрода в буферный раствор электроды тщательно промывают дистиллированной водой и осторожно удаляют избыток воды с их поверхности фильтровальной бумагой.

При необходимости следуя инструкции по эксплуатации прибора, корректируют работу *pH*-метра. Растворы измеряют в порядке увеличения концентрации ионов H^+, т.е. уменьшении *pH*.

15.2.1.3 *Измерение pH исследуемого раствора:*

Помещают в потенциометрическую ячейку 20 см^3 контрольного раствора, повторяют измерения 5 раз. Результаты вносят в таблицу 15.1.

По окончании работы выключают прибор. Электроды промывают дистиллированной водой и хранят их погруженными в дистиллированную воду.

15.2.1.4 *Оформление лабораторного журнала. Определение pH-раствора методом прямой потенциометрии*

1. Цель и задачи работы.

2. Ход градуировки электрода.

3. Результаты исследования образцов.

Данные измерения *pH*

Таблица 15.1

Исследуемый раствор	pH_1	pH_2	pH_3	pH_4	pH_5	$\overline{pH}\pm\Delta pH$	s(*pH*)
Стандартный буферный раствор pH = 4,01							
Стандартный буферный раствор pH = 6,86							
Стандартный буферный раствор pH = 9,18							
Контрольный раствор							

Делают вывод о необходимости коррекции градуировочной функции прибора.

15.2.2 Определение нитрат-ионов методом прямой потенциометрии

Ионометрический метод основан на экстракции из образцов пищевых продуктов нитрат-ионов с последующим измерением концентрации нитратов с помощью нитрат-селективного электрода.

Оборудование и реактивы

1. Установка для прямых потенциометрических исследований, общая схема которой представлена на рисунке 15.2;

Рисунок 15.2. Установка для прямых потенциометрических измерений, где 1 – иономер (1-канальный высокоточный иономер «Эксперт-001-1.0.1»); 2 – ионоселективный электрод (нитрат-селективный электрод ЭЛИС-121); 3 – хлоридсеребряный электрод; 4 – электрохимическая ячейка, вместимостью 50 см^3; 5 – магнитная мешалка.

2. Рабочий раствор, водный раствор, $c(1/1\ NaNO_3)$ = 0,1000 моль/дм^3;

3. Пипетка Мора 10,0 см^3, 1 шт.;

4. Пипетка Мора 20,0 см^3, 1 шт.;

5. Мерные колбы 100,0 см^3, 3 шт.;

6. Мерные колбы 50,0 см^3, 6 шт.

Ход работы

15.2.2.1 *Работа с прибором*

Индикаторный (нитрат-селективный) электрод и электрод сравнения (хлоридсеребряный) помещают в потенциометрическую ячейку со стандартным раствором и подключают к иономеру. Включают иономер в режим измерения потенциала или pNO_3.

15.2.2.2 *Приготовление растворов стандартной серии:*

Стандартные растворы готовят из стандартного раствора в результате последовательного разбавления рабочего раствора. Для этого в колбу вместимостью 100,0 см^3 помещают аликвотную часть 10,0 см^3 стандартного раствора в соответствие с таблицей 15.2 и доводят раствор до метки дистиллированной водой.

Приготовление растворов стандартной серии

Таблица 15.2

№ раствора	с(1/1NO_3^-), моль/дм^3	pNO_3	$V_{ал}$, см^3	$V_{колб}$, см^3
1 (рабочий раствор)	0,1000	1	-	-
2	0,0100	2	10,0 (раствора №1)	100,0
3	0,0010	3	10,0 (раствора №2)	100,0
4	0,0001	4	10,0 (раствора №3)	100,0

Таким образом, приготовленный раствор №2 используется для приготовления раствора №3 и так далее.

15.2.2.3 *Определение нитрат-ионов методом градуировки электрода:*

1. Градуировка электрода.

Градуировку прибора проводят согласно методике, представленной в паспорте прибора, используя серию стандартных растворов с точно известной концентрацией нитрат-ионов (таблица 15.2).

Для каждого раствора стандартной серии измеряют потенциал и в память прибора вносят значение pNO_3, соответствующее стандартному раствору (таблица 15.2).

2. Измерение контрольного раствора методом градуировки электрода.

В потенциометрическую ячейку помещают 20 см^3 раствора, измеряют pNO_3, измерения повторяют 5 раз, результаты фиксируют в таблице 15.4.

15.2.2.4 *Определение нитрат-ионов методом градуировочного графика:*

1. Построение градуировочного графика.

В потенциометрическую ячейку поочередно, начиная с самого разбавленного (раствор №4), помещают 20 см^3 стандартного раствора (таблица 15.2), и при перемешивании измеряют потенциал индикаторного электрода относительно электрода сравнения. Запись величины потенциала производят после того, как значение перестает изменяться в пределах ±1 мВ.

Измеряют потенциал для каждого стандартного раствора и вносят величины Е (мВ) в таблицу 15.5.

Перед каждым измерением электроды тщательно промывают дистиллированной водой. Растворы измеряют в порядке увеличения концентрации нитрат-ионов от раствора №4 к раствору №1.

На основе полученных данных строят гадуировочный график зависимости $E = f(pNO_3)$.

2. Контрольная задача

Помещают в потенциометрическую ячейку 20 см^3 контрольного раствора и измеряют потенциал, измерения повторяют 5 раз. Находят искомую концентрацию, используя параметры линейной регрессии градуировочного графика.

15.2.2.5 *Определение нитрат-ионов методом добавок (графически):*

В 6 мерных колб вместимостью 50,0 см^3 приливают по 1,0 см^3 анализируемого раствора с неизвестной концентрацией нитрат-ионов. Начиная со второй колбы добавляют от 0,1 до 5,0 см^3 рабочего раствора в соответствии с таблицей 15.3 и доводят объемы всех растворов до метки дистиллированной водой.

Подготовка анализируемых образцов к анализу по методу добавок.

Таблица 15.3

№ раствора	$c(1/1NO_3^-)_{доб}$, моль/дм^3	$(pNO_3)_{доб}$	Объем аликвоты $V_{ал}$, см^3	$V_{колб}$, см^3
1	0	0	0,0	50,0
2	$2\cdot10^{-4}$	3,7	0,1	50,0
3	$1\cdot10^{-3}$	3,0	0,5	50,0
4	$2\cdot10^{-3}$	2,7	1,0	50,0
5	$5\cdot10^{-3}$	2,3	2,5	50,0
6	$1\cdot10^{-2}$	2,0	5,0	50,0

В потенциометрическую ячейку вносят 20 см^3 раствора, начиная с самого разбавленного раствора №1 до самого концентрированного раствора №6 и измеряют потенциал. Перед каждым измерением электроды тщательно промывают дистиллированной водой.

На основе полученных экспериментальных данных (таблица 15.5) строят гадуировочный график зависимости $E = f(pNO_3)_{доб}$. С помощью параметров линейной регрессии определяют концентрацию нитрат-ионов в исследуемом образце.

15.2.3 Оформление лабораторного журнала. Определение нитрат-ионов методом прямой потенциометрии

1. Цель и задачи работы.
2. Ход определения.
2.1. Работа с прибором. Схема установки.
2.2. Приготовление стандартных растворов.
2.3. Градуировка электродов.
2.4 Определение нитратов методом градуировки электрода.

Экспериментальные данные определения нитратов в исследуемом образце с использованием методики градуировки электрода

Таблица 15.4

№ промера	1	2	3	4	5	s	s_r, %
pNO_3							
$c(1/1NO_3^-)$, моль/дм^3							

Проводят расчёт концентрации и содержания NO_3^--ионов (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все значения записывают в таблицу 15.7. Рассчитывают относительную погрешность D, %.

2.5. Определение нитратов методом градуировочного графика.
1. Ход приготовления стандартных растворов.
2. Ход определения по методу градуировочного графика.

Экспериментальные данные для построения градуировочного графика

Таблица 15.5

№ Раствора	pNO_3	$c(1/1NO_3^-)$, моль/дм^3	Потенциал, мВ				s(E)
			E_1	E_2	E_3	$\bar{E}\pm\Delta E$	
1	1	0,1000					
2	2	0,0100					
3	3	0,0010					
4	4	0,0001					
Контрольная задача, X							

Для расчета крутизны электродной функции строят градуировочный график в координатах $E = f(pNO_3)$. С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 15.6).

Параметры линейной регрессии $E = f(pNO_3)$.

Таблица 15.6

Прибор	s_a	s_b	$\bar{a}\pm\Delta a$	$\bar{b}\pm\Delta b$	R	Крутизна электродной функции, мВ

						$\overline{S}$ ±ΔS,	Паспортное значение
							58±6

Рассчитывают крутизну электродной функции, учитывая, что $\overline{S}$ = ā = 59/n, сравнивают с паспортными данными.

Рассчитывают относительную погрешность определения крутизны электродной функции по формуле:

$$D_{\%}=\frac{|S_{найд}-S_{пасп}|}{S_{пасп}}\cdot 100\%$$

С помощью параметров линейной регрессии проводят расчёт концентации и содержания NO_3^--ионов в анализируемом растворе (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все значения записывают в таблицу 15.7.

2.6. Определение нитратов методом добавок.

Приготовление стандартных растворов.

Ход определения по методу добавок.

Экспериментальные данные для построения графика по методу добавок.

Таблица 15.5

№ Раствора	$c(1/1NO_3^-)_{доб}$, моль/дм^3	$(pNO_3)_{доб}$	Потенциал, мВ				s(E)
			E_1	E_2	E_3	Ē±ΔE	
1	0	0					
2	$2\cdot10^{-4}$	3,7					
3	$1\cdot10^{-3}$	3,0					
4	$2\cdot10^{-3}$	2,7					
5	$5\cdot10^{-3}$	2,3					
6	$1\cdot10^{-2}$	2,0					

Для расчета крутизны электродной функции строят градуировочный график в координатах $E = f((pNO_3)_{доб})$. С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 15.6).

Параметры линейной регрессии E = $f((pNO_3)_{доб})$.

Таблица 15.6

Прибор	s_a	s_b	ā±Δa	ƀ±Δb	R	Крутизна электродной функции, мВ	
						$\overline{S}$ ±ΔS,	Паспортное значение
							58±6

Рассчитывают крутизну электродной функции, учитывая, что $\overline{S}$ = ā = 59/n, сравнивают с паспортными данными.

Рассчитывают относительную погрешность определения крутизны электродной функции по формуле:

$$D_{\%}=\frac{|S_{найд}-S_{пасп}|}{S_{пасп}}\cdot 100\%$$

Проводят расчёт результатов определения NO_3^- в анализируемом растворе, исходя из параметров линейной регрессии, приравнивая E=0 (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г). Приводят все расчётные формулы и расчёты, все значения записывают в таблицу 15.7.

Результаты определения нитрат ионов. Таблица 15.7

Метод градуировки электрода	$c(NO_3^-)$, моль/дм^3	$T(NO_3^-)$, мг/см^3	$n(NO_3^-)$, моль	$v(NO_3^-)$, моль	$m(NO_3^-)$, мг	D, %
	$c(NaNO_3)$, моль/дм^3	$T(NaNO_3)$, мг/см^3	$n(NaNO_3)$, моль	$v(NaNO_3)$,моль	$m(NaNO_3)$,мг	
Метод градуировочного графика	$c(NO_3^-)$, моль/дм^3	$T(NO_3^-)$, мг/см^3	$n(NO_3^-)$, моль	$v(NO_3^-)$, моль	$m(NO_3^-)$, мг	D, %
	$c(NaNO_3)$, моль/дм^3	$T(NaNO_3)$, мг/см^3	$n(NaNO_3)$, моль	$v(NaNO_3)$,моль	$m(NaNO_3)$,мг	
Метод	$c(NO_3^-)$, моль/дм^3	$T(NO_3^-)$, мг/см^3	$n(NO_3^-)$, моль	$v(NO_3^-)$, моль	$m(NO_3^-)$, мг	D, %

	$c(NaNO_3)$, моль/дм^3	$T(NaNO_3)$, мг/см^3	$n(NaNO_3)$, моль	$\nu(NaNO_3)$,моль	$m(NaNO_3)$,мг	

Рассчитывают относительную погрешность определения NO_3^-

$$D=\frac{|m_{\text{найд}}-m_{\text{теор}}|}{m_{\text{теор}}}\cdot 100\%$$

15.2.4 Определение коэффициента селективности ионоселексивного электрода методом смешанных растворов (графический вариант)

Одной из важнейших характеристик ионоселекстивного электрода является коэффициент селективности, показывающий возможность анализа определяемых ионов в присутствие мешающих ионов.

Потенциал мембранного электрода линейно зависит от логарифма активности иона A^{z+} в анализируемом растворе:

$E_м = const + 0{,}059 lg a_A$

Любая мембрана в той или иной мере проницаема для всех ионов, находящихся в растворе, и поэтому необходимо учитывать влияние посторонних ионов, например B^{z+}, на потенциал электрода. Ионы B^{z+} приникают в фазу мембраны в результате реакции обмена:

$$A^{z+мембрана} + B^{z+\,раствор} = A^{z+\,раствор} + B^{z+\,мембрана}$$

Потенциал мембранного электрода в растворе, содержащем кроме определяемого иона A^{z+} посторонние ионы B^{z+}, C^{z+} и другие, описывается модифицированным уравнением Нернста (уравнением Николького):

$$E_{\text{М}} = \text{const} + \frac{0{,}059}{z_A}\lg\left[a_A + k_{A,B}^{\text{пот}} a_B^{\frac{z_A}{z_B}} + k_{A,C}^{\text{пот}} a_C^{\frac{z_A}{z_C}} + \ldots\right]$$

где z_A – целое число, по знаку и величине равное заряду иона A^{z+} (зарядовое число); z_B, z_C – то же, для ионов B^{z+} и C^{z+}; $k^{пот}$ – потенциометрический коэффициент селективности; const включает значения потенциалов внешнего и внутреннего электродов сравнения и зависит от природы мембраны, поскольку включает величину граничного потенциала на внутренней стороне мембраны.

Потенциометрический коэффициент селективности $k^{пот}$ отражает относительное влияние ионов A^{z+} и B^{z+} на величину мемтранного потенциала и характеризует способность мембраны различать ионы A^{z+} и B^{z+}, A^{z+} и C^{z+} и т.д.

Селективность электрода определяется величиной $k^{пот}_{A,B}$. Если $k^{пот}_{A,B} < 1$, электрод селективен относительно ионов A^{z+}. Чем меньше числовая величина $k^{пот}_{A,B}$, тем выше селективность. Существуют различные способы оценки величины $k^{пот}_{A,B}$. Чаще других используют метод смешанных растворов, основанный на измерении потенциала электрода в растворах с постоянной концентрацией мешающего иона B^{z+} и переменной концентрацией определяемого иона A^{z+}. Точка пересечения линейных участков полученной зависимости (рисунок 15.3) дает величину a_A, по которой рассчитывают $k^{пот}_{A,B} = a_A/a_B^{zA/zB}$.

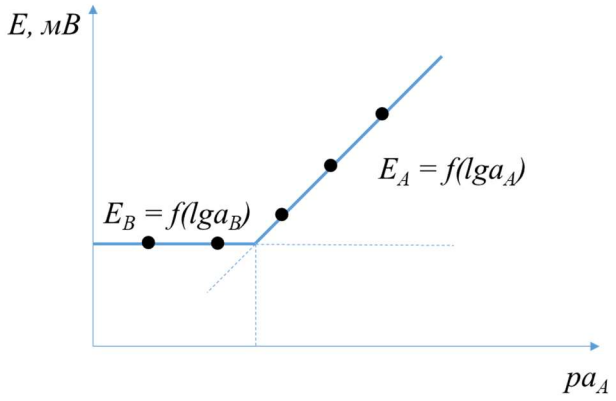


Рисунок 15.3. Определение коэффициента селективности методом смешанных растворов (a_B = const).

Для изучения селективности электрода готовят серию стандартных растворов определяемого NO_3^--иона на фоне постоянных концентраций мешающего SO_4^{2-}-иона и измеряют *ЭДС*-элемента, включающего исследуемый NO_3^--селективный электрод.

Оборудование и реактивы

1. Установка для прямых потенциометрических исследований, общая схема которой представлена на рисунке 15.1;
2. Рабочий нитрата натрия, $c(1/1\ NaNO_3)$ = 0,1000 моль/дм^3
3. Сульфат натрия, водный раствор, $c(1/1\ Na_2SO_4)$ = 0,1000 моль/дм^3;
4. Пипетка Мора 10,0 см^3, 1 шт.;
5. Мерные колбы 100,0 см^3, 3 шт.;

Ход работы

15.2.4.1 *Приготовление серии стандартных растворов на фоне мешающего иона:*

Растворы стандартной серии готовят путем последовательного разбавления рабочего раствора с точно известной концентрацией. Для этого в колбу вместимостью 100,0 см^3 помещают аликвотную часть стандартного раствора в соответствие с таблицей 15.2 и доводят раствор до метки раствором сульфата натрия с точно известной концентрацией. Приготовленный раствор №2 используется для приготовления раствора №3 и так далее.

15.2.4.2 *Построение градуировочного графика для определения коэффициента селективности:*

В потенциометрическую ячейку поочередно, начиная с самого разбавленного (раствор №4), помещают 20 см^3 стандартного раствора, и при перемешивании измеряют потенциал индикаторного электрода относительно электрода сравнения. Запись величины потенциала производят после того, как значение перестает изменяться в пределах ±1 мВ.

Измеряют потенциал для каждого стандартного раствора и вносят в таблицу 15.5 На основе полученных данных строят гадуировочный график зависимости $E = f(pNO_3)$. И рассчитывают коэффициент селективности нитрат-селективного электрода расчетным методом и методом смешенных растворов.

15.2.5 Оформление лабораторного журнала. Определение коэффициента селективности ионоселексивного электрода

1. Цель и задачи работы.
2. Ход определения.
2.1. Работа с прибором.
2.2. Ход приготовления стандартных растворов
2.3. Определение коэффициента селективности методом смешанных растворов (графический вариант).
Ход построения градуировочного графика.

Данные для построения градуировочного графика

Таблица 15.5

№ Раствора	pNO_3	c(1/1NO_3^-), моль/дм^3	c(1/1SO_4^{2-}), моль/дм^3	Потенциал, мВ				s(E)
				E_1	E_2	E_3	$\bar{E}\pm\Delta E$	
1	1	0,1000	0,09008					
2	2	0,0100	0,09008					

3	3	0,0010	0,09008					
4	4	0,0001	0,09008					

По данным таблицы 15.5 строят график зависимости $E = f(lgNO_3^-)$ (рисунок 15.4), которая описывается уравнением Нернста-Никольского:

$$E_{\text{М}} = \text{const} + S\lg\left[C_{NO_3^-} + k_{NO_3^-/SO_4^{2-}} \cdot C_{SO_4^{2-}}\right]$$

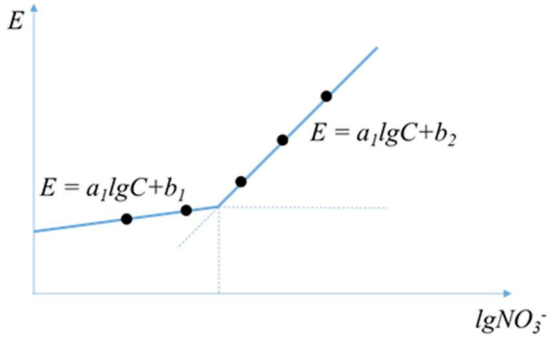


Рисунок 15.4. Общий вид зависимости график зависимости $E = f(lgNO_3^-)$.

Аппроксимируют зависимость двумя уравнениями линейной регрессии, приравнивая y (потенциалы) находят точку пересечения линейных участков. Рассчитывают $lgNO_3^-$ и E в точке пересечения.

Рассчитывают коэффициент селективности по формуле:

$$k_{NO_3^-/SO_4^{2-}} = \frac{c_{NO_3^-}}{c_{SO_4^{2-}}^{Z_{NO_3^-}/Z_{SO_4^{2-}}}}$$

Где z –заряды основного (NO_3^-) и постороннего (SO_4^{2-}) ионов соответственно; сNO_3^- - концентрация нитрит ионов, отвечающая точке перегиба на графике зависимости E $= f(pNO_3)$;сSO_4^{2-} = 0,09008 моль/дм^3.

2.4. Определение коэффициента селективности расчетным методом.

Коэффициент a_2 (рисунок 15.4) используют для количественной крутизны электродной функции S. Значение E в точке пересечения линейных участков используют для оценки крутизны электронной функции S.

Значение E в точке пересечения линейных участков (рисунок 15.4) используют для оценки const.

Используя найденные значения S и const, рассчитывают коэффициент селективности для каждого значения сNO_3^-, результаты вносят в таблицу 15.9 по формуле:

$$k_{NO_3^-/SO_4^{2-}} = \frac{10^{\frac{E_{\text{М}} - \text{const}}{S}} - C_{NO_3^-}}{C_{SO_4^{2-}}}$$

Данные для определения коэффициента селективности расчетным методом.

Таблица 15.9

№ Раствора	с(1/1NO_3^-), моль/дм^3	Ē±ΔE, мВ (из таблицы 105)	S± ΔS	const± Δconst	k	s(k)	$\bar{k} \pm \Delta k$

1	0,1000						
2	0,0100						
3	0,0010						
4	0,0001						

15.2.6 Определение хлороводородной и уксусной кислот в растворе при их совместном присутствии методом потенциометрического титрования

Дифференцированное титрование смеси хлороводородной и уксусной кислоты в водном растворе невозможно провести с достаточной точностью из - за отсутствия заметного скачка потенциала в первой точке эквивалентности, отвечающей содержанию хлороводородной кислоты. Поэтому титрование осуществляют в двух аликвотных порциях анализируемого раствора: в первой - в водной среде определяют суммарное содержание кислот, во второй - в водно-ацетоновой среде титруют хлороводородную кислоту. Последнее становится возможным вследствие уменьшения степени диссоциации уксусной кислоты в присутствии ацетона.

Оборудование и реактивы

1. Установка для потенциометрического титрования, общая схема которой представлена на рисунке 15.5;

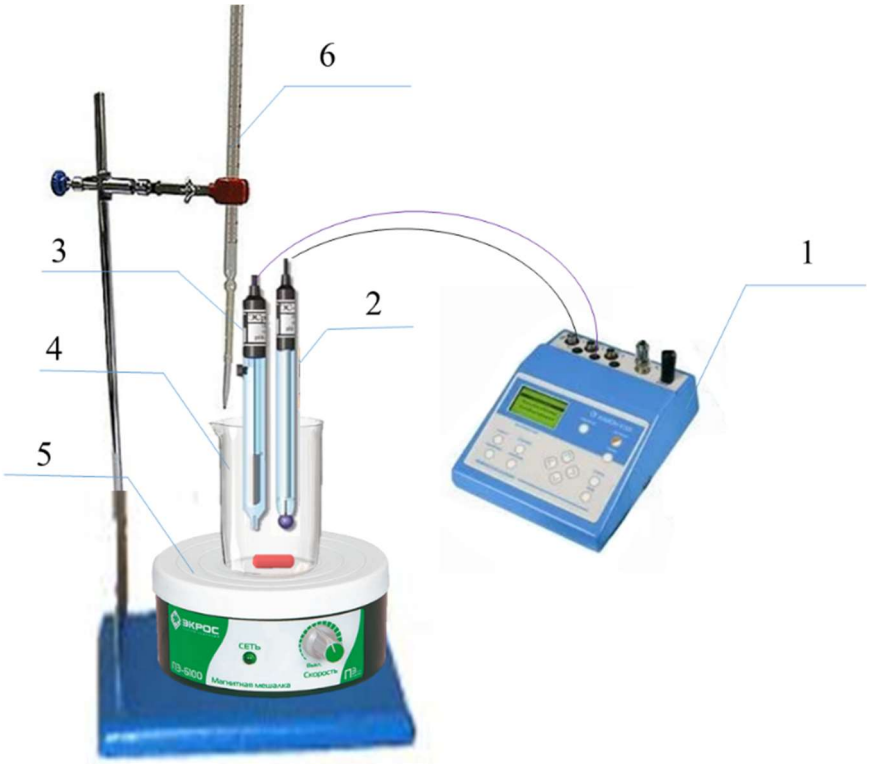


Рисунок 15.5 Установка для потенциометрического титрования. 1 – иономер (Иономер-кондуктометр «Анион-4100»); 2 – стеклянный электрод; 3 – хлоридсеребряный электрод; 4 – потенциометрическая ячейка; 5 – магнитная мешалка; 6 – бюретка для титрования.

2. Стандартный раствор соляной кислоты, водный раствор *c(1/1 HCl)* = 0,1000 моль/дм^3;

3. Гидроксид натрия, водный раствор *c(1/1 NaOH)* = 0,1000 моль/дм^3;

4. Соляная кислота, водный раствор *c(1/1 HCl)* = 1,0000 моль/дм^3;

5. Уксусная кислота, раствор *c(1/1* CH_3COOH*)* = 1,0000 моль/дм^3;

6. Ацетон, х.ч.;

7. Пипетка Мора 5,0 см^3, 1 шт.;

8. Пипетка Мора 10,0 см^3, 1 шт.;

9. Мерные колбы, вместимостью 100,0 см^3, 1 шт.

Ход работы

15.2.6.1 *Стандартизация раствора NaOH (вторичного стандарта) по первичноме стандарту HCl:*

1. Бюретку заполняют раствором *NaOH*.

2. Аликвотную часть 5,0 см^3 раствора *HCl* (первичного стандарта) переносят в потенциометрическую ячейку с помощью пипетки. В раствор помещают стеклянный и хлоридсеребряный электроды.

3. Включают магнитную мешалку, измеряют значение *pH* исходного раствора и записывают в таблицу 15.10.

4. Приливают по 0,5 см^3 титранта до объема титранта 10,0 см^3. Измерение *pH* проводят через 20 сек после прибавления очередной порции титранта при интенсивном перемешивании и записывают в таблицу 15.10 (ориентировочное титрование).

5. Ориентировочно устанавливают точку эквивалентности по максимальному приращению *pH*.

6. Для точного определения точки эквивалентности титруют вторую порцию 5,0 см^3 раствора *HCl*. Вблизи точки эквивалентности титрант приливают порциями по 0,2 см^3. Значения *pH* записывают в таблицу 15.11 (точное титрование).

7. Точное титрование повторяют 2 раза.

8. По результатам точного титрования строят логарифмические и дифференциальные кривые титрования в координатах $pH = f(V)$ и $\Delta pH/\Delta V = f(V)$.

9. Находят средний объем раствора, израсходованного на титрование.

10. По известным формулам рассчитывают молярную концентрацию эквивалентов и титр раствора *NaOH*.

15.2.6.2 *Контрольная задача. Определение содержания хлороводородной и уксусной кислот в анализируемом образце:*

1. Анализируемый раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

2. В ячейку для титрования отбирают аликвотную часть анализируемого раствора (10,0 см^3). В раствор помещают стеклянный и хлоридсеребряный электроды.

3. Проводят ориентировочное и точное титрование раствором *NaOH* с точным титром до 15,0 см^3 титранта, обнаруживая два скачка потенциала (первый - небольшой, второй - основной). Результаты записывают в таблицы 15.12 (ориентировочное титрование) и 15.13 (точное титрование).

4. По результатам точного титрования в водном растворе строят кривые титрования в координатах $pH = f(V)$ и $\Delta pH/\Delta V = f(V)$ и находят средний объем раствора *NaOH* ($\overline{V_1}$), пошедшего на титрование хлороводородной кислоты, по первому скачку и средний объем титранта, пошедшего на титрование уксусной кислоты $\overline{V_2} = \overline{V_\Sigma} - \overline{V_1}$ (количество в водном растворе).

5. Для более точного определения содержания хлороводородной кислоты титрование проводят в водно-ацетоной смеси. Для этого отбирают аликвотную часть испытуемого раствора (10,0 см^3) в ячейку для титрования, к ней приливают 10,0 см^3 ацетона и проводят потенциометрическое титрование раствором *NaOH* с точным титром. Результаты записывают в таблицу 15.13 (точное титрование).

6. По результатам титрования в водно-ацетоновом растворе строят кривые титрования в координатах $pH = f(V)$ и $\Delta pH/\Delta V = f(V)$ и находят средний объем раствора *NaOH* ($\overline{V_1}$), пошедшего на титрование хлороводородной кислоты, по первому скачку и средний объем титранта, пошедшего на титрование уксусной кислоты $\overline{V_2} = \overline{V_\Sigma} - \overline{V_1}$ (в водно-ацетоновом растворе).

7. Рассчитывают содержание и концентрацию хлороводородной и уксусной кислот по известным формулам.

15.2.7 Оформление лабораторного журнала. Определение хлороводородной и уксусной кислот в растворе при их совместном присутствии методом потенциометрического титрования

1. Цель и задачи работы

2. Уравнение реакции стандартизации *NaOH* в молекулярном, полном и сокращенном ионном виде:

$HCl + NaOH \rightarrow ...$

Факторы эквивалентности.

Законы эквивалентности.

Ход стандартизации.

Результаты стандартизации раствора *NaOH*
(ориентировочное титрование)

Таблица 15.10

№ точки	Объем раствора титранта *V*, см^3	Значение *pH*	Значение *ΔpH*	

Результаты стандартизации раствора NaOH (точное титрование)

Таблица 15.11

№ точки	Объем раствора титранта *V*, см^3	Значение *pH*	Значение *ΔpH*	*ΔpH/ΔV*, см$^{-3}$

Строят логарифмические и дифференциальные кривые титрования в координатах $pH = f(V)$ и $\Delta pH/\Delta V = f(V)$ (для двух титрований – 4 графика).

Рассчитывают *c(1/1 NaOH)* и *T(NaOH)*.

3. Уравнения титрования модельной смеси хлороводородной и уксусной кислот в молекулярном, полном и сокращенной ионном виде:

$HCl + NaOH \rightarrow ...$

$CH_3COOH + NaOH \rightarrow ...$

Факторы эквивалентности.

Законы эквивалентности.

Ход стандартизации.

Результаты титрования модельной смеси хлороводородной и уксусной кислот в водном растворе (ориентировочное титрование)

Таблица 15.12

№ точки	Объем раствора титранта *V*, см^3	Значение *pH*	Значение *ΔpH*

Результаты титрования модельной смеси хлороводородной и уксусной кислот в водном растворе (точное титрование).

Таблица 15.13

№ точки	Объем раствора титранта V, см^3	Значение pH	Значение ΔpH	$\Delta pH/\Delta V$, см$^{-3}$

Строят кривые титрования в координатах $pH = f(V)$ и $\Delta pH/\Delta V = f(V)$ и находят средний объем раствора $NaOH$ ($\overline{V_1}$), пошедшего на титрование хлороводородной кислоты, по первому скачку и средний объем титранта, пошедшего на титрование уксусной кислоты $\overline{V_2} = \overline{V_\Sigma} - \overline{V_1}$ (количество в водном растворе).

Результаты титрования модельной смеси хлороводородной и уксусной кислот в водно-ацетоновом растворе (точное титрование).

Таблица 15.14

№ точки	Объем раствора титранта V, см^3	Значение pH	Значение ΔpH	$\Delta pH/\Delta V$, см$^{-3}$

Строят кривые титрования в координатах $pH = f(V)$ и $\Delta pH/\Delta V = f(V)$ и находят средний объем раствора $NaOH$ ($\overline{V_1}$), пошедшего на титрование хлороводородной кислоты, по первому скачку и средний объем титранта, пошедшего на титрование уксусной кислоты $\overline{V_2} = \overline{V_\Sigma} - \overline{V_1}$ (количество в водно-ацетоновом растворе).

4. Проводят расчёт содержания и концентрацию хлороводородной и уксусной кислот (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г). Приводят расчётные формулы и расчёты, рассчитанные значения заносят в таблицу 15.15.

Результаты определения модельной смеси хлороводородной и уксусной кислот.

Таблица 15.15

$c(1/1HCl)$, моль/дм^3	$T(HCl)$, г/см^3	$n(1/1HCl)$, моль	$v(HCl)$, моль	$m(HCl)$, г

$c(1/1CH_3COOH)$, моль/дм^3	$T(CH_3COOH)$, г/см^3	$n(1/1CH_3COOH)$, моль	$v(CH_3COOH)$, моль	$m(CH_3COOH)$, г

5. Делают расчёт относительной погрешности для каждого компонента смеси:

$$D\% = \frac{n_{\text{найден.}} - n_{\text{истин.}}}{n_{\text{истин.}}} 100\%$$

15.2.8 Определение фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия в растворе при их совместном присутствии методом потенциометрического титрования

Анализ смеси фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия проводят титрованием стандартным раствором *NaOH* со стеклянным индикаторным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения. Метод основан на последовательной нейтрализации трехосновной ортофосфорной кислоты по двум ступеням диссоциации (два скачка потенциала на кривой титрования). Третий скачок на кривой титрования не реализуется, так как $K_{a3}(HPO_4^{2-})<10^{-10}$.

$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$ (1 скачок) $K_{a1}(H_3PO_4)=7{,}08\cdot10^{-3}$

$NaH_2PO_4 + NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + H_2O$ (2 скачок) $K_{a2}(H_2PO_4^-)=6{,}17\cdot10^{-8}$

$Na_2HPO_4 + NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + H_2O$ (скачок не реализуется) $K_{a3}(PO_4^{3-})=4{,}68\cdot10^{-13}$

Дигидрофосфат натрия нейтрализуется совместно с продуктом нейтрализации фосфорной кислоты по первой ступени. Это необходимо учесть при записи закона эквивалентов.

Оборудование и реактивы

1. Установка для потенциометрического титрования, общая схема которой представлена на рисунке 15.5;

2. Стандартный раствор соляной кислоты, водный раствор $c(1/1\ HCl)$ = 0,1000 моль/дм^3;

3. Гидроксид натрия, водный раствор $c(1/1\ NaOH)$ = 0,1000 моль/дм^3;

4. Фосфорная кислота, водный раствор $c(1/1\ H_3PO_4)$ = 1,0000 моль/дм^3;

5. Дигидрофосфат натрия, водный раствор $c(1/1\ Na_2HPO_4)$ = 1,0000 моль/дм^3;

6. Пипетка Мора 5,0 см^3, 1 шт.;

7. Пипетка Мора 10,0 см^3, 1 шт.;

8. Мерные колбы, вместимостью 100,0 см^3, 1 шт.

Ход работы

15.2.8.1 *Стандартизация раствора NaOH (вторичного стандарта) по первичноме стандарту HCl:*

1. Бюретку заполняют раствором *NaOH*.

2. Аликвотную часть 5,0 см^3 раствора *HCl* переносят в потенциометрическую ячейку с помощью пипетки. В раствор помещают стеклянный и хлоридсеребряный электроды.

3. Включают магнитную мешалку, измеряют значение *pH* исходного раствора и записывают в таблицу 15.16.

4. Приливают по 0,5 см^3 титранта до объема титранта 10,0 см^3. Измерение *pH* проводят через 20 сек после прибавления очередной порции титранта при интенсивном перемешивании и записывают в таблицу 15.16 (ориентировочное титрование).

5. Ориентировочно устанавливают точку эквивалентности по максимальному приращению *pH*.

6. Для точного определения точки эквивалентности титруют вторую порцию 5,0 см^3 анализируемого раствора. Вблизи точки эквивалентности титрант приливают порциями по 0,2 см^3. Значения pH записывают в таблицу 15.17 (точное титрование).

7. Точное титрование повторяют 2 раза.

8. По результатам точного титрования строят логарифмические и дифференциальные кривые титрования в координатах pH = $f(V)$ и $\Delta pH/\Delta V = f(V)$.

9. Находят средний объем раствора, израсходованного на титрование.

10. По известным формулам рассчитывают молярную концентрацию эквивалентов и титр раствора *NaOH*.

15.2.8.2 *Контрольная задача. Определение содержания фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия в анализируемом образце:*

1. Анализируемый раствор, содержащий фосфорную кислоту и дигидрофосфат натрия, переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.
2. В ячейку для титрования отбирают аликвотную часть анализируемого раствора (10,0 см^3). В раствор помещают стеклянный и хлоридсеребряный электроды.
3. Проводят ориентировочное и точное титрование раствором *NaOH* с точным титром до 15,0 см^3 титранта, обнаруживая два скачка потенциала. Результаты записывают в таблицы 114 (ориентировочное титрование) и 115 (точное титрование). Точное титрование проводят 2 раза.
4. По результатам точного титрования в водном растворе строят кривые титрования в координатах $pH = f(V)$ и $\Delta pH/\Delta V = f(V)$. Находят средний объем раствора *NaOH* ($\overline{V_1}$), пошедшего на титрование фосфорной кислоты, по первому скачку и средний объем титранта, пошедшего на титрование дигидрофосфата натрия ($\overline{V_2} = \overline{V_\Sigma} - 2\overline{V_1}$).
5. Рассчитывают содержание и концентрацию фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия по известным формулам.

15.2.9 Оформление лабораторного журнала. Определение фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия в растворе при их совместном присутствии методом потенциометрического титрования

1. Цель и задачи работы
2. Уравнение реакции стандартизации *NaOH* в молекулярном, полном и сокращенном ионном виде:

$$HCl + NaOH \rightarrow \ldots$$

Факторы эквивалентности.
Законы эквивалентности.
Ход стандартизации.

Результаты стандартизации раствора *NaOH*
(ориентировочное титрование)

Таблица 112

№ точки	Объем раствора титранта *V*, см^3	Значение *pH*	Значение *ΔpH*

Результаты стандартизации раствора NaOH (точное титрование)

Таблица 113

№ точки	Объем раствора титранта *V*, см^3	Значение *pH*	Значение *ΔpH*	*ΔpH/ΔV*, см$^{-3}$

Строят логарифмические и дифференциальные кривые титрования в координатах $pH = f(V)$ и $\Delta pH/\Delta V = f(V)$ (для двух титрований – 4 графика).
Рассчитывают $c(1/1\ NaOH)$ и $T(NaOH)$.
3. Уравнения титрования модельной смеси фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия в молекулярном, полном и сокращенной ионном виде:

$$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow ...$$

$$NaH_2PO_4 + NaOH \rightarrow ...$$

Факторы эквивалентности.
Законы эквивалентности.
Ход титрования.

Результаты титрования модельной смеси фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия в водном растворе (ориентировочное титрование).

Таблица 114

№ точки	Объем раствора титранта V, см^3	Значение pH	Значение ΔpH

Результаты титрования модельной смеси фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия в водном растворе (точное титрование).

Таблица 115

№ точки	Объем раствора титранта V, см^3	Значение pH	Значение ΔpH	$\Delta pH/\Delta V$, см$^{-3}$

Строят логарифмические и дифференциальные кривые титрования в координатах $pH = f(V)$ и $\Delta pH/\Delta V = f(V)$. Находят средний объем раствора $NaOH$ ($\overline{V_1}$), пошедшего на титрование фосфорной кислоты, по первому скачку и средний объем титранта, пошедшего на титрование дигидрофосфата натрия ($\overline{V_2} = \overline{V_\Sigma} - 2\overline{V_1}$).
4. Проводят расчёт содержания и концентрации фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г). Привести расчётные формулы и расчёты, рассчитанные значения заносят в таблицу 116.

Результаты определения модельной смеси фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия

Таблица 116

$c(1/1\ H_3PO_4)$, моль/дм^3	$T(H_3PO_4)$, г/см^3	$n(1/1\ H_3PO_4)$, моль	$\nu(H_3PO_4)$, моль	$m(H_3PO_4)$, г

Результаты определения модельной смеси фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия

Таблица 116 (Продолжение)

$c(1/1\ NaH_2PO_4)$, моль/дм^3	$T(NaH_2PO_4)$, г/см^3	$n(1/1\ NaH_2PO_4)$, моль	$v(NaH_2PO_4)$, моль	$m(NaH_2PO_4)$, г

5. Делают расчёт относительной погрешности для каждого компонента смеси:

$$D\% = \frac{n_{\text{найден.}} - n_{\text{истин.}}}{n_{\text{истин.}}} 100\%$$

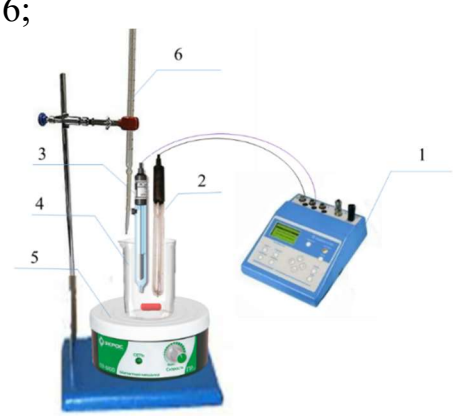
15.2.10 Определение железа (II) в присутствии железа (III) методом потенциометрического титрования

Метод основан на потенциометрическом титровании ионов Fe^{3+} раствором дихромата калия в кислой среде с индикаторным платиновым электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения. При титровании протекает следующая реакция:

$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

Оборудование и реактивы

1. Установка для потенциометрического титрования, общая схема которой представлена на рисунке 16;



1 – иономер (иономер-кондуктометр «Анион-4100»); 2 – платиновый электрод; 3 – хлоридсеребряный электрод; 4 – потенциометрическая ячейка; 5 – магнитная мешалка; 6 – бюретка для титрования.

Рисунок 16. Установка для потенциометрического титрования.

2. Стандартный раствор дихромата калия, водный раствор $c(1/6\ K_2Cr_2O_7)$ = 0,0100 моль/дм^3;
3. Серная кислота, раствор $c(1/2\ H_2SO_4) = 1,0000$ моль/дм^3;
4. Сульфат железа (II), раствор $c(1/1\ FeSO_4)$ = 0,1000 моль/дм^3 (**готовится перед анализом**);
5. Хлорид железа (III), раствор $c(1/1\ FeCl_3)$ = 0,3000 моль/дм^3 .
7. Пипетка Мора 5,0 см^3, 1 шт.;
8. Пипетка Мора 10,0 см^3, 1 шт.;
9. Мерная колба, вместимостью 100,0 см^3, 1 шт.

Ход работы

15.2.10.1 *2.2.6.1. Приготовление модельного раствора:*

Для приготовления модельного раствора аликвотную часть 5,0 см^3 стандартного раствора сульфата железа (II) переносят с помощью пипетки в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, прибавляют 5,0 см^3 раствора хлорида железа (III), 10,0 см^3 раствора серной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

15.2.10.2 *2.2.6.2. Определение содержания железа (II) в модельном растворе:*

1. В ячейку титрования отбирают пипеткой 10,0 см^3 модельного раствора, приливают 10 см^3 раствора серной кислоты. В полученный раствор помещают платиновый и хлоридсеребряный электроды.
2. Приливают по 0,5 см^3 титранта до объема титранта 10,0 см^3. Измерение потенциала *E* проводят через 20 сек после прибавления очередной порции титранта при интенсивном перемешивании и записывают в таблицу 117 (ориентировочное титрование).
3. Ориентировочно устанавливают точку эквивалентности по максимальному приращению *E*.
4. Для точного определения точки эквивалентности вторую порцию модельного раствора 10,0 см^3 помещают в ячейку для титрования, приливают 10 см^3 раствора серной кислоты. В полученный раствор помещают платиновый и хлоридсеребряный электроды. Приливают по 0,5 см^3 титранта, а вблизи точки эквивалентности титрант приливают порциями по 0,2 см^3. Значения *E* записывают в таблицу 118 (точное титрование).
5. Точное титрование повторяют 2 раза.
6. По результатам точного титрования строят кривые титрования в координатах $E = f(V)$ и $\Delta E/\Delta V = f(V)$.
7. Находят среднее значение объема раствора дихромата калия, израсходованного на титрование сульфата железа (II), и рассчитывают содержание и концентрацию железа (II) и сульфата железа (II) по известным формулам.

15.2.11 Оформление лабораторного журнала. Определение железа (II) в присутствии железа (III) методом потенциометрического титрования

1. Уравнение титрования железа (II) раствором дихромата калия записывают в молекулярном, полном и сокращенном ионном виде:

$$FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow \ldots$$

Факторы эквивалентности.

Закон эквивалентности.

Рассчитывают навеску $FeSO_4 \cdot H_2O$, необходимую для приготовления 100,0 см^3 раствора $c(1/1\ FeSO_4)$ = 0,1000 моль/дм^3.

Рассчитывают количество вещества $FeSO_4$ в модельной смеси в колбе вместимостью 100,0 см^3 (используют полученное значение как истинное при расчете относительной погрешности).

Ход определения.

Результаты титрования анализируемого раствора дихроматом калия (ориентировочное титрование).

Таблица 117

№ Точки	Объем раствора титранта V, см^3	Значение потенциала E, мВ	Значение ΔE, мВ

Результаты титрования анализируемого раствора дихроматом калия (точное титрование).

Таблица 118

№ Точки	Объем раствора титранта V, см^3	Значение потенциала E, мВ	Значение ΔE, мВ	$\Delta E/\Delta V$, мВ/см^3

Строят кривые точного титрования в координатах $E = f(V)$ и $\Delta E/\Delta V = f(V)$ (для двух титрований 4 графика).

4. Проводят расчёт содержания и концентрации железа (II) и сульфата железа (II) (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г). Приводят расчётные формулы и расчёты, значения необходимо занести в таблицу 119.

Результаты определения железа (II) и сульфата железа (II).

Таблица 119

$c(1/1Fe^{2+})$, моль/дм^3	$T(Fe^{2+})$, г/см^3	$n(1/1\ Fe^{2+})$, моль	$\nu(Fe^{2+})$, моль	$m(Fe^{2+})$, г
$c(1/1FeSO_4)$, моль/дм^3	$T(FeSO_4)$, г/см^3	$n(1/1\ FeSO_4)$, моль	$\nu(FeSO_4)$, моль	$m(FeSO_4)$, г

5. Делают расчёт относительной погрешности:

$$D\% = \frac{n_{\text{найден.}} - n_{\text{истин.}}}{n_{\text{истин.}}} 100\%$$

15.2.12 Определение кобальта (II) в растворе методом потенциометрического титрования

Окислительно-восстановительное титрование кобальта основано на реакции окисления аммиачных комплексных ионов кобальта (II) гексацианоферратом (III) калия в аммиачной среде:

$$Co(NH_3)_6^{2+} + Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow Co(NH_3)_6^{3+} + Fe(CN)_6^{4-}$$

Аммиачный комплекс кобальта (III) имеет ярко-вишневую окраску, интенсивность которой возрастает по мере приближения к точке эквивалентности. Данный метод является характерным примером, показывающим преимущества потенциометрической индикации точки эквивалентности по сравнению с использованием цветных индикаторов.

До точки эквивалентности протекает реакция:

$$Co(NH_3)_6^{3+} + \bar{e} \rightarrow Co(NH_3)_6^{2+}$$

После точки эквивалентности:

$$Fe(CN)_6^{3-} + \bar{e} \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$$

Реальные потенциалы этих реакций резко отличаются, обеспечивая большой скачок потенциала.

Оборудование и реактивы

1. Установка для потенциометрического титрования, общая схема которой представлена на рисунке 16;
2. Стандартный раствор гексацианоферрата (III) калия, водный раствор $c(1/1\ K_3[Fe(CN)_6])$ = 0,0500 моль/дм^3;
3. Хлорид аммония, водный раствор, $\omega(NH_4Cl)$ = 1%;
4. Аммиак, водный раствор, $\omega(NH_3)$ = 10%;
5. Хлорид кобальта (II), водный раствор $c(1/1\ CoCl_2)$ = 0,5000 моль/дм^3;
6. Пипетка Мора 5,0 см^3, 1 шт.;
7. Мерная пробирка или цилиндр 10 см^3, 2 шт.
8. Мерная колба, вместимостью 100,0 см^3, 1 шт.

Ход работы

1. Анализируемый раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.
2. В ячейку для титрования отбирают пипеткой 10,0 см^3 анализируемого раствора, содержащего Co^{2+} добавляют 10 см^3 хлорида аммония и 10 см^3 раствора аммиака и помещают платиновый и хлоридсеребряный электроды.
2. Приливают по 0,5 см^3 титранта гексацианоферрата (III) калия до объема титранта 10,0 см^3. Измерение E проводят через 20 сек после прибавления очередной порции титранта при интенсивном перемешивании и записывают в таблицу 120 (ориентировочное титрование).
3. Ориентировочно устанавливают точку эквивалентности по максимальному приращению E.
4. Для точного определения точки эквивалентности вторую порцию 5,0 см^3 анализируемого раствора помещают в ячейку для титрования, приливают 10 см^3 хлорида аммония и 10 см^3 раствора аммиака и помещают платиновый и хлоридсеребряный электроды.
5. Приливают по 0,5 см^3 титранта, а вблизи точки эквивалентности титрант приливают порциями по 0,2 см^3. Значения E записывают в таблицу 121 (точное титрование).
6. Точное титрование повторяют 2 раза.
7. По результатам точного титрования строят кривые титрования в координатах $E = f(V)$ и $\Delta E/\Delta V = f(V)$.

8. Находят среднее значение объема раствора гексацианоферрата (III) калия, израсходованного на титрование хлорида кобальта (II), и рассчитывают содержание и концентрацию кобальта (II) и хлорида кобальта (II) по известным формулам.

15.2.13 Оформление лабораторного журнала. Определение кобальта (II) в растворе методом потенциометрического титрования

1. Уравнение титрования кобальта (II) раствором гексацианоферрата (III) калия записывают в молекулярном, полном и сокращенном ионном виде:

$$CoCl_2 + K_3[Fe(CN)_6] + NH_4OH \rightarrow \ldots$$

Факторы эквивалентности. Указывают окислитель и восстановитель.
Закон эквивалентности.
Объяснить почему протекает данная реакция если стандартный потенциал окислителя $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ = 0,77 В меньше стандартного потенциала восстановителя $E^0(Co^{3+}/Co^{2+})$ = 1,808 В. Рассчитать формальные потенциалы полуреакций, описывающих ход кривой титрования до и после точки эквивалентности.
Ход определения.

Результаты титрования анализируемого раствора гексацианоферратом (III) калия (ориентировочное титрование).

Таблица 120

№ Точки	Объем раствора титранта V, см^3	Значение потенциала E, мВ	Значение ΔE, мВ

Результаты титрования анализируемого раствора гексацианоферратом (III) калия (точное титрование).

Таблица 121

№ Точки	Объем раствора титранта V, см^3	Значение потенциала E, мВ	Значение ΔE, мВ	$\Delta E/\Delta V$, мВ/см^3

Строят кривые точного титрования в координатах $E = f(V)$ и $\Delta E/\Delta V = f(V)$ (Для двух титрований – 4 графика).
4. Проводят расчёт содержания и концентрации кобальта (II) и хлорида кобальта (II) (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г). Приводят расчётные формулы и расчёты, значения необходимо занести в таблицу 122.

Результаты определения кобальта (II).

Таблица 122

$c(1/1Co^{2+})$, моль/дм^3	$T(Co^{2+})$, г/см^3	$n(1/1\ Co^{2+})$, моль	$\nu(Co^{2+})$, моль	$m(Co^{2+})$, г

$c(1/1\ CoCl_2)$, моль/дм^3	$T(CoCl_2)$, г/см^3	$n(1/1\ CoCl_2)$, моль	$v(CoCl_2)$, моль	$m(CoCl_2)$, г

5. Делают расчёт относительной погрешности:

$$D\% = \frac{n_{\text{найден.}} - n_{\text{истин.}}}{n_{\text{истин.}}} 100\%$$

15.2.14 Определение свинца (II) в растворе методом потенциометрического титрования

Смесь ионов гексацианоферрата (II) и гексацианоферрата (III), представляющая собой обратимую окислительно-восстановительную систему, является потенциалопределяющей в случае использования инертного электрода (обычно платинового).

Ионы свинца образуют малорастворимые соединения $Pb_3[Fe(CN)_6]_2$ и $Pb_2[Fe(CN)_6]$. Поэтому, если до титрования в испытуемый раствор, содержащий ионы Pb^{2+} прибавить немного раствора соли $K_3[Fe(CN)_6]$, то возможно образование $Pb_3[Fe(CN)_6]_2$.

При прибавлении титрованного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ ионы свинца переходят в менее растворимое соединение – гексацианоферрат (II) свинца. Поэтому в начале титрования потенциал электрода несколько возрастает за счет увеличения концентрации $[Fe(CN)_6]^{3-}$, а затем уменьшается за счет перехода в осадок потенциалопределяющего иона Pb^{2+}.

Оборудование и реактивы

1. Установка для потенциометрического титрования, общая схема которой представлена на рисунке 16;
2. Стандартный раствор гексацианоферрата (II) калия, водный раствор $c(1/2\ K_4[Fe(CN)_6])$ = 0,1000 моль/дм^3;
3. Уксусная кислота, раствор $c(1/1\ CH_3COOH)$ = 1,0000 моль/дм^3;
4. Гексацианоферрат (III) калия, водный раствор, $\omega(K_3[Fe(CN)_6])$=1%;
5. Нитрат свинца (II), водный раствор $c(1/1\ Pb(NO_3)_2)$ = 0,1000 моль/дм^3;
6. Пипетка Мора 5,0 см^3, 1 шт.;
7. Мерная пробирка или цилиндр 10 см^3, 2 шт.

Ход работы

1. В ячейку для титрования отбирают пипеткой 5,0 см^3 модельного раствора, добавляют 10 см^3 раствора уксусной кислоты, 1 см^3 раствора гексацианоферрата (III) калия и помещают платиновый и хлоридсеребряный электроды.
2. Приливают по 0,5 см^3 титранта гексацианоферрата (II) калия до объема титранта 10,0 см^3. Измерение E проводят через 20 сек после прибавления очередной порции титранта при интенсивном перемешивании и записывают в таблицу 123 (ориентировочное титрование).
3. Ориентировочно устанавливают точку эквивалентности по максимальному приращению E.

4. Для точного определения точки эквивалентности вторую порцию 5,0 см^3 модельного раствора помещают в ячейку для титрования, приливают 10 см^3 раствора уксусной кислоты, 1 см^3 раствора гексацианоферрата (III) калия и помещают платиновый и хлоридсеребряный электроды.
5. Приливают по 0,5 см^3 титранта, а вблизи точки эквивалентности титрант приливают порциями по 0,2 см^3. Значения E записывают в таблицу 124 (точное титрование).
6. Точное титрование повторяют 2 раза.
7. По результатам точного титрования строят кривые титрования в координатах $E = f(V)$ и $\Delta E/\Delta V = f(V)$.
8. Находят среднее значение объема раствора гексацианоферрата (II) калия, израсходованного на титрование нитрата свинца (II), и рассчитывают содержание и концентрацию свинца (II) и нитрата свинца (II) по известным формулам.

15.2.15 Оформление лабораторного журнала. Определение свинца (II) в растворе методом потенциометрического титрования

1. Уравнение титрования свинца (II) раствором гексацианоферрата (II) калия записывают в молекулярном, полном и сокращенном ионном виде:

$$Pb(NO_3)_2 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow$$
$$Pb^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow$$

Факторы эквивалентности.
Закон эквивалентности.
Рассчитать количество вещества $Pb(NO_3)_2$ в аликвоте 5,0 см^3 модельной смеси, полученное значение использовать как истинное при расчете относительной погрешности.
Ход определения.

Результаты титрования анализируемого раствора свинца (II) (ориентировочное титрование).

Таблица 123

№ Точки	Объем раствора титранта V, см^3	Значение потенциала E, мВ	Значение ΔE, мВ

Результаты титрования анализируемого раствора свинца (II) (точное титрование).

Таблица 124

№ Точки	Объем раствора титранта V, см^3	Значение потенциала E, мВ	Значение ΔE, мВ	$\Delta E/\Delta V$, мВ/см^3

Строят кривые точного титрования в координатах $E = f(V)$ и $\Delta E/\Delta V = f(V)$.
4. Проводят расчёт содержания и концентрации свинца (II) и нитрата свинца (II) (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г). Приводят расчётные формулы и расчёты, значения необходимо занести в таблицу 125.

Результаты определения свинца (II) и нитрата свинца (II).

Таблица 125

$c(1/1Pb^{2+})$, моль/дм^3	$T(Pb^{2+})$, г/см^3	$n(1/1Pb^{2+})$, моль	$\nu(Pb^{2+})$, моль	$m(Pb^{2+})$, г

Результаты определения свинца (II) и нитрата свинца (II).

Таблица 125 (Продолжение)

$c(1/1Pb(NO_3)_2)$, моль/дм^3	$T(Pb(NO_3)_2)$, г/см^3	$n(1/1Pb(NO_3)_2)$, моль	$\nu(Pb(NO_3)_2)$, моль	$m(Pb(NO_3)_2)$ г

5. Делают расчёт относительной погрешности:

$$D\% = \frac{n_{\text{найден.}} - n_{\text{истин.}}}{n_{\text{истин.}}} 100\%$$

15.2.16 Определение железа (III) в растворе методом потенциометрического титрования

Метод основан на том, что устойчивость комплексов ЭДТА с окисленной ($\beta(FeY^-) = 1{,}3 \cdot 10^{25}$) и восстановленной ($\beta(FeY^{2-}) = 2{,}1 \cdot 10^{14}$) формами железа сильно различается. Таким образом, можно оттитровать раствор, содержащий ионы железа (III), проследив за изменением потенциалов платинового электрода, погруженного в испытуемый раствор.

Титрование можно проводить достаточно в широком интервале *pH*, в присутствии потенциометрического индикатора – ионов железа (II). В кислых растворах (pH≤3) образование комплекса Fe^{3+} замедляется, что отражается на скорости установления равновесного потенциала.

Оборудование и реактивы

1. Установки для потенциометрического титрования, общие схемы которых представлены на рисунках 15-16;
2. Стандартный раствор ЭТДА, водный раствор *c(1/1* ЭТДА*)* = 0,0500 моль/дм^3;
3. Ацетат аммония, водный раствор, $\omega(CH_3COONH_4)$ = 25%;
4. Соль Мора, водный раствор $c(1/1\ (NH_4)_2Fe(SO_4)_2)$ = 0,0100 моль/дм^3;
5. Хлорид железа (III), водный раствор $c(1/1\ FeCl_3)$ = 0,0500 моль/дм^3 .
6. Пипетка Мора 5,0 см^3, 1 шт.;
7. Мерная пробирка или цилиндр 10 см^3, 2 шт.

Ход работы

15.2.16.1 2.2.9.1. Определение железа (III) в растворе (рабочий электрод – платиновый):

1. В ячейку для титрования отбирают пипеткой 5,0 см^3 модельного раствора, добавляют 2,0 см^3 раствора ацетата аммония и 1,0 см^3 раствора соли Мора, 20,0

см^3 дистиллированной воды, а затем помещают в раствор платиновый и хлоридсеребряный электроды.
2. Приливают по 0,5 см^3 титранта ЭДТА до объема титранта 10,0 см^3. Измерение *E* проводят через 20 сек после прибавления очередной порции титранта при интенсивном перемешивании и записывают в таблицу 126 (ориентировочное титрование).
3. Ориентировочно устанавливают точку эквивалентности по максимальному приращению *E*.
4. Для точного определения точки эквивалентности вторую порцию 5,0 см^3 модельного раствора помещают в ячейку для титрования, приливают 2,0 см^3 раствора ацетата аммония и 1,0 см^3 раствора соли Мора, 20,0 см^3 дистиллированной воды, а затем помещают в раствор платиновый и хлоридсеребряный электроды.
5. Приливают по 0,5 см^3 титранта, а вблизи точки эквивалентности титрант приливают порциями по 0,2 см^3. Значения *E* записывают в таблицу 127 (точное титрование).
6. Точное титрование повторяют 2 раза.
7. По результатам точного титрования строят кривые титрования в координатах $E = f(V)$ и $\Delta E/\Delta V = f(V)$.
8. Находят среднее значение объема раствора ЭДТА, израсходованного на титрование хлорида железа (III), и рассчитывают содержание и концентрацию железа (III) и хлорида железа (III) по известным формулам.

15.2.16.2 *2.2.9.2. Определение железа (III) в растворе (рабочий электрод – стеклянный):*

1. В ячейку для титрования отбирают пипеткой 5,0 см^3 модельного раствора, добавляют 2,0 см^3 раствора ацетата аммония и 1,0 см^3 раствора соли Мора, 20,0 см^3 дистиллированной воды, а затем помещают в раствор стеклянный и хлоридсеребряный электроды.
2. Включают магнитную мешалку, измеряют значение *pH* исходного раствора и записывают в таблицу 128.
3. Приливают по 0,5 см^3 титранта до объема титранта 10,0 см^3. Измерение *pH* проводят через 20 сек после прибавления очередной порции титранта при интенсивном перемешивании и записывают в таблицу 128.
4. Титрование повторяют 3 раза.
5. По результатам титрования строят кривые титрования в координатах $pH = f(V)$. Аппроксимируют полученные зависимости двумя уравнениями линейной регрессии, заполняют таблицу 129. Приравнивая *pH* в точке пересечения двух прямых, находят алгебраически объем титранта в точке эквивалентности.
6. По результатам 3-х титрований находят средний объем титранта, израсходованного на титрование.
7. Рассчитывают содержание и концентрацию железа (III) и хлорида железа (III) по известным формулам.

15.2.17 Оформление лабораторного журнала. Определение железа (III) в растворе методом потенциометрического титрования

1. Определение железа (III) в растворе (рабочий электрод - платиновый).
Уравнения титрования соли Fe^{3+} раствором ЭДТА в молекулярном, полном и сокращенной ионном виде:
До точки эквивалентности: $Fe^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow \ldots$
После точки эквивалентности: $H_2Y^{2-} + H^+ \rightarrow \ldots$
$H_3Y^- + H^+ \rightarrow \ldots$
Факторы эквивалентности.
Закон эквивалентности.
Рассчитывают количество вещества $FeCl_3$ в аликвоте модельного раствора 5,0 см^3, полученное значение используют как истинное при расчете относительной погрешности.
Ход определения.
Результаты титрования модельного раствора железа (III) (ориентировочное титрование).

Таблица 126

№ Точки	Объем раствора титранта V, см^3	Значение потенциала E, мВ	Значение ΔE, мВ

Результаты титрования модельного раствора железа (III) (точное титрование).

Таблица 127

№ Точки	Объем раствора титранта V, см^3	Значение потенциала E, мВ	Значение ΔE, мВ	$\Delta E/\Delta V$, мВ/см^3

Строят кривые точного титрования в координатах $E = f(V)$ и $\Delta E/\Delta V = f(V)$ (Для двух титрований 4 графика).
4. Проводят расчёт концентрации и содержания железа (III) и хлорида железа (III) (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г). Приводят расчётные формулы и расчёты, значения необходимо занести в таблицу 130.
2. Определение железа (III) в растворе (рабочий электрод - стеклянный).
Уравнения титрования соли Fe^{3+} раствором ЭДТА в молекулярном, полном и сокращенной ионном виде:
До точки эквивалентности: $Fe^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow \ldots$
После точки эквивалентности: $H_2Y^{2-} + H^+ \rightarrow \ldots$
$H_3Y^- + H^+ \rightarrow \ldots$
Факторы эквивалентности.
Закон эквивалентности.
Ход работы.

Результаты титрования $FeCl_3$ в водном растворе.

таблица 128

		pH

№ точки	Объем раствора титранта V, см^3	pH_1	pH_2	pH_3

Строят кривые титрования в координатах $pH = f(V)$. Каждую кривую необходимо построить в отдельной координатной плоскости и предоставить 3 отдельных рисунка.

Аппроксимируют зависимости двумя уравнениями линейных регрессий (участки 1 и 2) и находят объемы титранта в точке эквивалентности. Полученные результаты необходимо отразить в таблице 129.

Определение концентрации $FeCl_3$.

таблица 129

№ титрования	Уравнение аппроксимации æ=a×V+b		$V_{т.э.}$	$\overline{V}$	$c(1/1\ FeCl_3)$	$T(FeCl_3)$
	Участок 1	Участок 2				
1						
2						
3						

Проводят расчёт результатов определения $FeCl_3$ (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все значения записывают в таблицу 130.

Результаты определения хлорида железа (III) в модельной смести

Таблица 130

Рабочий платиновый электрод	$c(1/1\ Fe^{3+})$, моль/дм^3	$T(Fe^{3+})$, г/см^3	$n(1/1\ Fe^{3+})$, моль	$\nu(Fe^{3+})$, моль	$m(Fe^{3+})$, г
	$c(1/1\ FeCl_3)$, моль/дм^3	$T(FeCl_3)$, г/см^3	$n(1/1\ FeCl_3)$, моль	$\nu(FeCl_3)$, моль	$m(FeCl_3)$, г
Рабочий стеклянный электрод	$c(1/1\ Fe^{3+})$, моль/дм^3	$T(Fe^{3+})$, г/см^3	$n(1/1\ Fe^{3+})$, моль	$\nu(Fe^{3+})$, моль	$m(Fe^{3+})$, г
	$c(1/1\ FeCl_3)$, моль/дм^3	$T(FeCl_3)$, г/см^3	$n(1/1\ FeCl_3)$, моль	$\nu(FeCl_3)$, моль	$m(FeCl_3)$, г

5. Делают расчёт относительной погрешности:

$$D\% = \frac{n_{\text{найден.}} - n_{\text{истин.}}}{n_{\text{истин.}}} 100\%$$

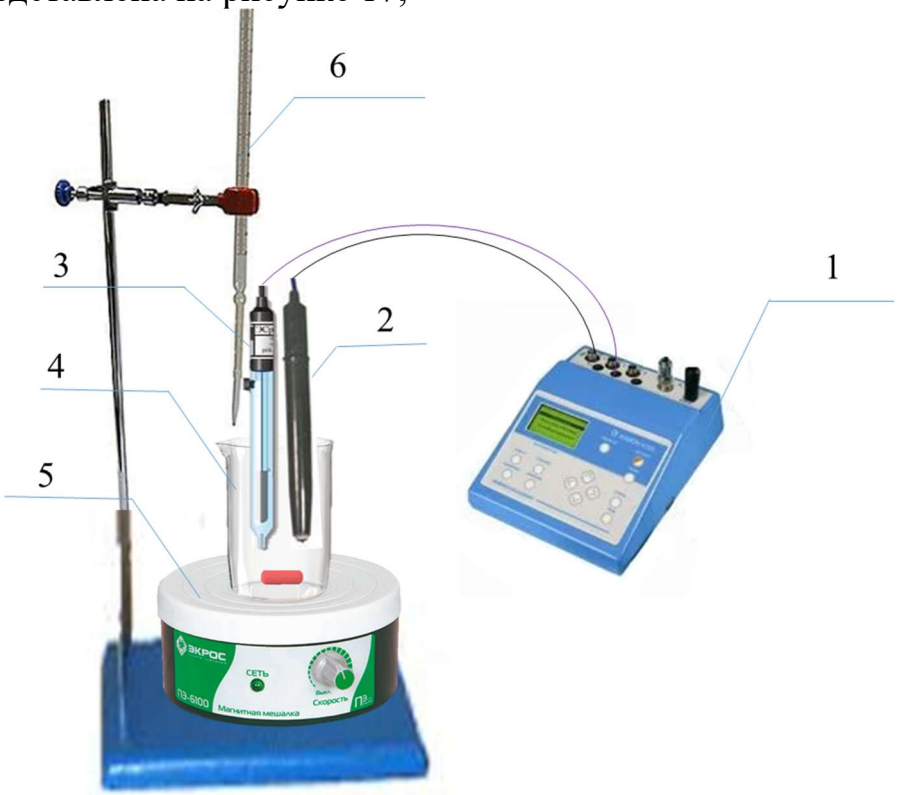
15.2.18 Потенциометрическое титрование смести галогенид-ионов

Определение галогенидов в их смеси основано на реакции образования малорастворимых солей серебра $AgCl$ (ПР = 1,7 10^{-10}), $AgBr$ (ПР = 5,0 10^{-13}), AgI (ПР = 8,1 10^{-17}). Потенциометрическое титрование проводят с сульфидсеребряным индикаторным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения. На

кривой титрования получают три скачка, каждый из которых соответствует последовательному образованию осадков: сначала наименее растворимого *AgI*, затем *AgBr* и *AgCl.*

Оборудование и реактивы

1. Установка для потенциометрического титрования, общая схема которой представлена на рисунке 17;



1 – иономер (иономер-кондуктометр «Анион-4100»); 2 – сульфидсеребрянный электрод; 3 – хлоридсеребряный электрод; 4 – потенциометрическая ячейка; 5 – магнитная мешалка; 6 – бюретка для титрования.

Рисунок 17. Установка для потенциометрического титрования.

2. Стандартный раствор $AgNO_3$, водный раствор $c(1/1\ AgNO_3)$ = 0,1000 моль/дм^3;
3. Хлорид натрия, водный раствор, $c(1/1\ NaCl)$ = 1,0000 моль/дм^3;
4. Бромид натрия, водный раствор, $c(1/1\ NaBr)$ = 1,0000 моль/дм^3;
5. Иодид натрия, водный раствор, $c(1/1\ NaI)$ = 1,0000 моль/дм^3;
6. Пипетка Мора 10,0 см^3, 1 шт.;
7. Мерная колба вместимостью 100,0 см^3, 1 шт.

Ход работы

15.2.18.1 *2.2.10.1. Приготовление модельного раствора:*

Для приготовления модельного раствора смеси галогенидов в колбу вместимость 100,0 см^3 последовательно наливают 5,0 см^3 раствора хлорида натрия, 5,0 см^3 раствора бромида натрия, 5,0 см^3 раствора иодида натрия, затем объем конечного раствора доводят до метки дистиллированной водой.

15.2.18.2 *2.2.10.2. Определение галогенидов в модельном растворе:*

1. В ячейку титрования отбирают пипеткой 10,0 см^3 модельного раствора. В полученный раствор помещают сульфидсеребряный и хлоридсеребряный электроды.
2. Приливают по 0,5 см^3 титранта до объема титранта 10,0 см^3. Измерение *E* проводят через 20 сек после прибавления очередной порции титранта при интенсивном перемешивании и записывают в таблицу 131 (ориентировочное титрование).
3. Ориентировочно устанавливают три точки эквивалентности по максимальным приращениям *E*.
4. Для точного определения точки эквивалентности вторую порцию 10,0 см^3 модельного раствора помещают в ячейку для титрования. В полученный раствор помещают сульфидсеребряный и хлоридсеребряный электроды. Приливают по 0,5 см^3 титранта, а вблизи точек эквивалентности титрант приливают порциями по 0,2 см^3. Значения *E* записывают в таблицу 132 (точное титрование).
5. Точное титрование повторяют 2 раза.
6. По результатам точного титрования строят кривые титрования в координатах $E = f(V)$ и $\Delta E/\Delta V = f(V)$.
7. Находят среднее значение объемов ($\overline{V}_1, \overline{V}_2, \overline{V}_3$) раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование галогенидов в каждой из 3-х точек эквивалентности и рассчитывают содержание и концентрацию иодид-, бромид- и хлорид-ионов и иодида натрия, бромида натрия и иодида натрия по известным формулам.

15.2.19 Оформление лабораторного журнала. Потенциометрическое титрование смести галогенид-ионов

1. Уравнение титрования галогенидов раствором нитрата серебра записывают в молекулярном, полном и сокращенном ионном виде:

$$NaI + AgNO_3 \rightarrow$$
$$NaBr + AgNO_3 \rightarrow$$
$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow$$

Факторы эквивалентности.

Законы эквивалентности.

Рассчитать количество вещества *NaCl, NaBr* и *NaI* в аликвоте модельного раствора 10,0 см^3, полученное значение используют как истинное при расчете относительной погрешности для каждого компонента смеси.

Ход определения.

Результаты титрования смеси галогенидов (ориентировочное титрование).

Таблица 131

№ Точки	Объем раствора титранта *V*, см^3	Значение потенциала *E*, мВ	Значение *ΔE*, мВ

Результаты титрования смеси галогенидов (точное титрование).

Таблица 132

№ Точки	Объем раствора титранта V, см^3	Значение потенциала E, мВ	Значение ΔE, мВ	$\Delta E/\Delta V$, мВ/см^3

Строят кривые точного титрования в координатах $E = f(V)$ и $\Delta E/\Delta V = f(V)$. Для двух титрований 4 графика.

4. Проводят расчёт содержания и концентрации иодид-, бромид- и хлорид-ионов и иодида натрия, бромида натрия и иодида натрия (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г). Приводят расчётные формулы и расчёты, значения необходимо вносят в таблицу 133.

Результаты определения галогенидов в модельном растворе.

Таблица 133

$c(1/1\ I^-)$, моль/дм^3	$T(I^-)$, г/см^3	$n(1/1\ I^-)$, моль	$v(I^-)$, моль	$m(I^-)$, г
$c(1/1\ NaI)$, моль/дм^3	$T(NaI)$, г/см^3	$n(NaI)$, моль	$v(NaI)$, моль	$m(NaI)$, г
$c(1/1\ Br^-)$, моль/дм^3	$T(Br^-)$, г/см^3	$n(1/1\ Br^-)$, моль	$v(Br^-)$, моль	$m(Br^-)$, г
$c(1/1\ NaBr)$, моль/дм^3	$T(NaBr)$, г/см^3	$n(NaBr)$, моль	$v(NaBr)$, моль	$m(NaBr)$, г
$c(1/1\ Cl^-)$, моль/дм^3	$T(Cl^-)$, г/см^3	$n(1/1\ Cl^-)$, моль	$v(Cl^-)$, моль	$m(Cl^-)$, г
$c(1/1\ NaCl)$, моль/дм^3	$T(NaCl)$, г/см^3	$n(NaCl)$, моль	$v(NaCl)$, моль	$m(NaCl)$, г

5. Делают расчёт относительной погрешности для каждого из определяемых компонентов:

$$D\% = \frac{n_{\text{найден.}} - n_{\text{истин.}}}{n_{\text{истин.}}} 100\%$$

15.3 Вопросы для самоконтроля

1. На чем основаны потенциометрические методы анализа?

2. Что представляют собою электроды I, II и III рода? Приведите примеры.
3. Какие функции выполняют индикаторные электроды и какие – электроды сравнения? Какие требования к ним предъявляются?
4. На каком принципе основана работа ионоселективных электродов? Их классификация и принцип действия.
5. В чем сущность потенциометрического определения *pH* раствора? Какие индикаторные электроды могут быть использованы для определения *pH*?
6. Указать область применения, достоинства и недостатки прямой потенциометрии.
7. На чем основано потенциометрическое определение по методу:
а) градуировки электрода;
б) градуировочного графика;
в) добавок.
Преимущества и недостатки каждого из этих методов.
8. В чем сущность некомпенсационного метода потенциометрического титрования и титрования под током?
9. Чем обусловлен выбор пары электродов? Выбор координат для построения кривых титрования? Привести примеры с использованием различных типов реакций: нейтрализации, редоксиметрии, осаждения, комплексообразования.
10. Как найти точку эквивалентности при потенциометрическом титровании?
11. В чем достоинства и недостатки метода потенциометрического титрования? Назовите области его применения.
12. Написать уравнение Нернста для электродов: стеклянного, нитрат-селективного, кальций-селективного, хлорсеребряного, каломельного, серебряного, свинцового.
13. Написать уравнение Нернста для платинового электрода, погруженного в раствор:
а) Fe^{3+} и ЭДТА;
б) Pb^{2+} и $[Fe(CN)_6]^{4-}$;
в) Fe^{2+} и Fe^{3+}.

16 Кулонометрия

16.1 Цель и задачи работы

Изучение возможностей и аппаратурного оформления кулонометрии, овладение приемами практического применения прямого и обратного кулонометрического титрования в амперостатическом режиме.

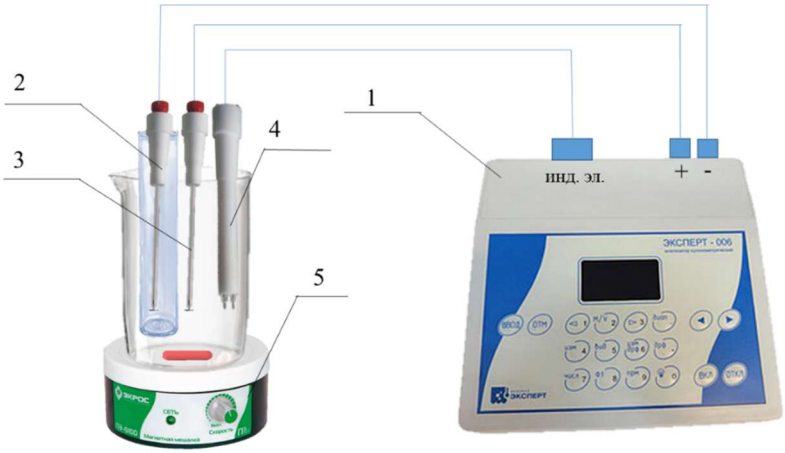
16.2 Программа работы

16.2.1 Определение тиосульфата натрия методом кулонометрического титрования

Определение тиосульфата натрия основано на электрогенерации I_2 из I^- на платиновом аноде и последующем взаимодействии титранта с определяемым веществом – тиосульфатом натрия. Конечную точку титрования определяют потенциометрически.

Оборудование и реактивы

1. Установка для кулонометрического титрования с потенциометрической фиксацией точки эквивалентности, общая схема которой представлена на рисунке 18;



1 – Анализатор кулонометрический «Эксперт-006»; 2 – вспомогательный платиновый электрод (катод); 3 – генераторный платиновый электрод (анод); 4 – бипотенциометрический индикаторный электрод, состоящий из двух платиновых электродов; 5 – магнитная мешалка.

Рисунок 18. Установка для кулонометрического титрования с бипотенциометрической индикаторной системой.

2. Рабочий раствор тиосульфата натрия, $c(1/1\ Na_2S_2O_3)$ = 0,0100 моль/дм^3;
3. Иодид калия, раствор $c(1/1\ KI)$ = 0,1000 моль/дм^3 в ацетатном буферном растворе pH = 3,7 (навеску х.ч. *KI* 4,1516 переносят в мерную колбу вместимостью 250,0 см^3 добавляют 14,25 см^3 ледяной уксусной кислоты и 1,925 г х.ч. CH_3COONa);
3. Пипетка Мора 1,0 см^3, 1 шт.;
4. Пипетка Мора 2,0 см^3, 1 шт.;

5. Мерный цилиндр 50 см^3, 1 шт.;
6. Мерный цилиндр 10 см^3, 1 шт.;

Ход работы

16.2.1.1 *3.2.1.1. Работа с прибором:*

1. Проведение предэлектролиза.

Включают магнитную мешалку. На лицевой панели анализатора нажимают клавишу «ВКЛ» и включают анализатор, затем нажимают клавишу «ИЗМ», чтобы начать предэлектролиз.

При проведении предэлектролиза на дисплее прибора должно появиться сообщение «Установка в начало». В это время анализатор пропускает через электролит постоянный ток (50 мА), до тех пор, пока потенциал, регистрируемый бипотенциометрической индикаторной системой, не достигнет уровня измерения.

2. Измерение пробы.

После завершения предэлектролиза на дисплее прибора появится сообщение «Введите пробу», после которого необходимо внести в ячейку с генераторным электродом аликвотную часть анализируемого раствора.

Зафиксировав скачок потенциала в индикаторной цепи, на дисплее прибора появится сообщение «Перемешивание». После того, как установится постоянный потенциал индикаторной цепи анализатор начнет пропускать через электролит постоянный ток (50 мА), а на дисплее появится сообщение «Измерение». После того, как аликвотная часть исследуемого раствора оттитруется и на дисплее появится сообщение «Результат измерения».

Необходимо с дисплея прибора записать время достижения точки эквивалентности $t_э$.

16.2.1.2 *3.2.1.2. Определение содержания тиосульфата натрия в анализируемом образце:*

1. В анодное пространство ячейки вносят 50 см^3, а в катодное 2,5 см^3 ацетатного буферного раствора pH=3,7.
2. Включают магнитную мешалку и кулонометрический анализатор.
3. Проводят предэлектролиз (см. п. 3.2.1.1).
4. Вносят в анодное пространство ячейки аликвотную часть 1,0 см^3 раствора тиосульфата натрия. Проводят электролиз.
5. С дисплея прибора записывают в лабораторный журнал время электролиза $t_э$ в сек (таблица 135).
6. Титрование повторяют еще 2 раза.
7. Вносят в анодное пространство ячейки аликвотную часть 2,0 см^3 раствора тиосульфата натрия.
8. Титрование повторяют еще 2 раза.
9. Рассчитывают содержание и концентрацию тиосульфат-ионов и тиосульфата натрия по известным формулам.

16.2.2 Оформление лабораторного журнала. Определение тиосульфата натрия методом кулонометрического титрования

1. Цели и задачи работы
2. Установить и записать:
Определяемое вещество: …;
Титрант: …;
Вспомогательное вещество: …;
Электропроводящая добавка: …;
Процесс электрогенерации титранта:…
Уравнение реакции взаимодействия определяемого вещества с титрантом. Закон эквивалентности, факторы эквивалентности.
3. Заполнить таблицу 134 «Функции электродов»

Функции электродов

Таблица 134

Электрод	Материал	Функция
Генераторный электрод		
Вспомогательный электрод		
Бипотенциометрический электрод		

4. Ход работы.

Результаты определения тиосульфата натрия

Таблица 135

№	Объем пробы, см^3	Время достижения точки эквивалентности $t_э$, сек				s($t_э$)
		$t_{э1}$	$t_{э2}$	$t_{э3}$	$\overline{t_э} \pm \Delta t_э$	
1	1,0					
2	2,0					

5. По закону Фарадея и закону эквивалентности рассчитывают массу тиосульфата натрия.

Результаты расчета массы тиосульфата натрия

Таблица 136

№	Объем пробы, см^3	Масса тиосульфата, мг				s(m)
		m_1	m_2	m_3	$\overline{m} \pm \Delta m$	
1	1,0					
2	2,0					

6. Проводят расчёт концентрации и содержания $Na_2S_2O_3$ и $S_2O_3^{2-}$-ионов (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все значения записывают в таблицу 137.

Результаты определения тиосульфат-ионов и тиосульфата натрия

Таблица 137

$c(1/1\ S_2O_3^{2-})$, моль/дм^3	$T(S_2O_3^{2-})$, г/см^3	$n(1/1\ S_2O_3^{2-})$, моль	$\nu(S_2O_3^{2-})$, моль	$m(S_2O_3^{2-})$, г
$c(1/1\ Na_2S_2O_3)$, моль/дм^3	$T(Na_2S_2O_3)$, г/см^3	$n(1/1\ Na_2S_2O_3)$, моль	$\nu(Na_2S_2O_3)$, моль	$m(Na_2S_2O_3)$, г

7. Делают расчёт относительной погрешности:

$$D\% = \frac{n_{\text{найден.}} - n_{\text{истин.}}}{n_{\text{истин.}}} 100\%$$

16.2.3 Определение витамина С в таблетках методом кулонометрического титрования

Метод основан на восстановлении аскорбиновой кислоты электрогенерируемым титрантом I_2. Конечную точку титрования определяют потенциометрически.

Оборудование и реактивы

1. Установка для кулонометрического титрования с потенциометрической фиксацией точки эквивалентности, общая схема которой представлена на рисунке 18;
2. Образцы таблеток аскорбиновой кислоты;
3. Иодид калия, раствор *c(1/1 KI)* = 0,1000 моль/дм^3 в ацетатном буферном растворе pH = 3,7 (навеску х.ч. *KI* 4,1516 переносят в мерную колбу вместимостью 250,0 см^3 добавляют 14,25 см^3 ледяной уксусной кислоты и 1,925 г х.ч. CH_3COONa);
4. стакан для взвешивания, 1 шт.;
5. мерная колба 25,0 см^3, 1 шт.;
6. Пипетка Мора 1,0 см^3, 1 шт.;
7. Мерный цилиндр 50 см^3, 1 шт.;
8. Мерный цилиндр 10 см^3, 1 шт.;

Ход работы

16.2.3.1 3.2.2.1. Пробоподготовка образцов, содержащих витамин С, для анализа:

Таблетку аскорбиновой кислоты измельчают в фарфоровой ступке, взвешивают 0,2000 г пробы и количественно переносят в мерную колбу на 25,0 см^3, растворяют и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

16.2.3.2 3.2.2.2. Анализ проб, содержащих витамин С:

1. В анодное пространство ячейки вносят 50 см^3, а в катодное 2,5 см^3 ацетатного буферного раствора pH=3,7.

2. Включают магнитную мешалку и кулонометрический анализатор.
3. Проводят предэлектролиз (см. п. 3.2.1.1).
4. Вносят в анодное пространство ячейки аликвотную часть 1,0 см^3 раствора пробы.
5. С дисплея прибора записывают в лабораторный журнал время электролиза $t_э$ в сек (таблица 139).
6. Титрование повторяют еще 4 раза.
7. Определяют массу аскорбиновой кислоты в аликвоте и во всей таблетке.
8. Делают вывод о содержании витамина С в образцах, сравнивают полученные значения с заявленными с помощью простого теста Стьюдента.

16.2.4 Оформление лабораторного журнала. Определение витамина С в таблетках методом кулонометрического титрования

1. Цели и задачи работы
2. Установить и записать:
Определяемое вещество: …;
Титрант: …;
Вспомогательное вещество: …;
Электропроводящая добавка: …;
Процесс электрогенерации титранта:…
Уравнение реакции взаимодействия аскорбиновой кислоты с титрантом. Закон эквивалентности, факторы эквивалентности.
3. Заполнить таблицу 138 «Функции электродов»

Функции электродов.

Таблица 138

Электрод	Материал	Функция
Генераторный электрод		
Вспомогательный электрод		
Бипотенциометрический электрод		

4. Ход работы.

Результаты определения витамин С.

Таблица 139

№ пробы	Объем пробы, см^3	Время достижения точки эквивалентности $t_э$, сек						s($t_э$)
		$t_{э1}$	$t_{э2}$	$t_{э3}$	$t_{э4}$	$t_{э5}$	$\overline{t_э} \pm \Delta t_э$	
1	1,0							
2	1,0							

5. По закону Фарадея и закону эквивалентности рассчитывают массу аскорбиновой кислоты в аликвоте и во всей таблетке.

Результаты расчета массовой доли аскорбиновой кислоты в таблетке

Таблица 140

№ пробы	Объем пробы, см^3	Объем колбы, см^3	Масса аскорбиновой кислоты в таблетке, %						s(m)
			m_1	m_2	m_3	m_4	m_5	$\bar{m}\pm\Delta m$	
1	1,0								
2	1,0								

6. Делают вывод о содержании аскорбиновой кислоты в образцах, сравнивают полученные значения с заявленными с помощью простого теста Стьюдента. Для этого рассчитывают $t_{экс}$ по формуле и сравнивают с $t_{кр}$.

$$t_{экс} = \frac{|\bar{m} - \mu|}{s(m)} \cdot \sqrt{n}$$

Где $\bar{m}$ - содержание аскорбиновой кислоты в таблетке; μ – заявленное производителем содержание аскорбиновой кислоты в таблетке; s(ω) – стандартное отклонение найденного содержания аскорбиновой кислоты; n – число измерений. Рассчитывают массовую долю аскорбиновой кислоты в таблетке по формуле:

$$\omega = \frac{m_{ал} \cdot V_к \cdot 100\%}{V_{ал} \cdot m_{нав}}$$

16.2.5 Определение меди (II) в водном растворе методом кулонометрического титрования

Определение Cu^{2+} основано на обратном кулонометрическом титровании иода, выделившегося в растворе в результате реакции:

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI + I_2$$

К выделившемуся иоду добавляют избыток $Na_2S_2O_3$ и после протекания в растворе реакции:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Оставшийся в избытке тиосульфат натрия титруют иодом, электрогенерированным на платиновом аноде из вспомогательного реагента *KI*. Конечную точку титрования определяют потенциометрически.

Оборудование и реактивы

1. Установка для кулонометрического титрования с потенциометрической фиксацией точки эквивалентности, общая схема которой представлена на рисунке 18;
2. Рабочий раствор тиосульфата натрия, $c(1/1\ Na_2S_2O_3)$ = 0,0100 моль/дм^3;
3. Сульфат меди, водный раствор $c(1/1\ CuSO_4)$ = 0,1000 моль/дм^3;
4. Иодид калия, Раствор $c(1/1\ KI)$ = 0,1000 моль/дм^3 в ацетатном буферном растворе pH = 3,7 (навеску х.ч. *KI* 4,1516 переносят в мерную колбу вместимостью 250,0 см^3 добавляют 14,25 см^3 ледяной уксусной кислоты и 1,925 г х.ч. CH_3COONa);
5. мерная колба 100,0 см^3, 1 шт.;
6. Пипетка Мора 1,0 см^3, 1 шт.;
7. Градуированная пипетка 5,0 см^3, 1 шт.;
8. Мерный цилиндр 50 см^3, 1 шт.;

9. Мерный цилиндр 10 см^3, 1 шт.;

Ход работы

16.2.5.1 *3.2.3.1. Стандартизация раствора тиосульфата натрия:*

1. В анодное пространство ячейки вносят 50 см^3, а в катодное 2,5 см^3 ацетатного буферного раствора pH=3,7.
2. Включают магнитную мешалку и кулонометрический анализатор.
3. Проводят предэлектролиз (см. п. 3.2.1.1).
4. Вносят в анодное пространство ячейки аликвотную часть 1,0 см^3 раствора тиосульфата натрия. Проводят предэлектролиз.
5. Записывают в лабораторный журнал время электролиза $t_э$ в сек (таблица 142).
6. Титрование повторить еще 2 раза.
7. По известным формулам рассчитывают молярную концентрацию эквивалентов и титр раствора $Na_2S_2O_3$.

16.2.5.2 *3.2.3.2. Анализ контрольного раствора ионов меди (II):*

1. Доводят объем анализируемого раствора меди (II) до метки 100,0 см^3 дистиллированной водой.
2. В анодное пространство ячейки вносят 50 см^3, а в катодное 2,5 см^3 ацетатного буферного раствора pH=3,7.
3. Включают магнитную мешалку и кулонометрический анализатор.
4. Проводят предэлектролиз (см. п. 3.2.1.1).
5. Вносят в анодное пространство ячейки аликвотную часть 1,0 см^3 анализируемого раствора и 3,0 см^3 стандартного раствора тиосульфата натрия. Проводят электролиз.
6. Записывают в лабораторный журнал время электролиза $t_э$ в сек (таблица 144).
7. Титрование повторяют еще 2 раза.
8. Рассчитывают содержание и концентрацию ионов меди (II) и сульфата меди (II) по известным формулам.

16.2.6 Оформление лабораторного журнала. Определение меди (II) в водном растворе методом кулонометрического титрования

1. Цели и задачи работы.
2. Стандартизация тиосульфата натрия.

2.1. Установить и записать:

Определяемое вещество: …;

Титрант: …;

Вспомогательное вещество: …;

Электропроводящая добавка: …;

Процесс электрогенерации титранта:…

Уравнение реакции взаимодействия тиосульфата натрия с титрантом. Закон эквивалентности, факторы эквивалентности.

2.2. Заполнить таблицу 141 «Функции электродов»

Функции электродов

Таблица 141

Электрод	Материал	Функция
Генераторный электрод		
Вспомогательный электрод		
Бипотенциометрический электрод		

2.3. Ход работы.

Результаты стандартизации тиосульфата натрия

Таблица 142

№	Объем пробы, $см^3$	Время достижения точки эквивалентности $t_э$, сек				$s(t_э)$
		$t_{э1}$	$t_{э2}$	$t_{э3}$	$\overline{t_э} \pm \Delta t_э$	
1	1,0					

2.4. По закону Фарадея и закону эквивалентности рассчитывают $c(1/1Na_2S_2O_3)$ и $T(Na_2S_2O_3)$.

3. Определение содержания меди (II).
3.1. Установить и записать:
Определяемое вещество: …;
Титрант: …;
Вспомогательное вещество: …;
Электропроводящая добавка: …;
Процесс электрогенерации титранта:…
Уравнения реакций взаимодействия меди (II) с тиосульфатом натрия и тиосульфата натрия с титрантом. Закон эквивалентности, факторы эквивалентности.
3.2. Заполнить таблицу 143 «Функции электродов»

Функции электродов

Таблица 143

Электрод	Материал	Функция
Генераторный электрод		
Вспомогательный электрод		
Бипотенциометрический электрод		

3.3. Ход работы.

Результаты определения меди (II).

Таблица 144

№	Объем пробы, см^3	Время достижения точки эквивалентности $t_э$, сек				s($t_э$)
		$t_{э1}$	$t_{э2}$	$t_{э3}$	$\overline{t_э} \pm \Delta t_э$	
1	1,0					

3.4. Проводят расчёт концентрации и содержания Cu^{2+} и $CuSO_4$ (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все значения записывают в таблицу 145.

Результаты определения сульфата меди (II) и ионов меди (II).

Таблица 145

$c(1/1\ Cu^{2+})$, моль/дм^3	$T(Cu^{2+})$, г/см^3	$n(1/1\ Cu^{2+})$, моль	$v(Cu^{2+})$, моль	$m(Cu^{2+})$, г
$c(1/1\ CuSO_4)$, моль/дм^3	$T(CuSO_4)$, г/см^3	$n(1/1\ CuSO_4)$, моль	$v(CuSO_4)$, моль	$m(CuSO_4)$, г

4. Делают расчёт относительной погрешности:

$$D\% = \frac{n_{\text{найден.}} - n_{\text{истин.}}}{n_{\text{истин.}}} 100\%$$

16.2.7 . Определение хлороводородной кислоты методом кулонометрического титрования

Определение кислот основано на электрогенерации титранта ионов OH^- из H_2O на генераторном электроде (катоде) и последующем их взаимодействии с определяемыми ионами H_3O^+. При этом на катоде протекают следующяя реакция:

$$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

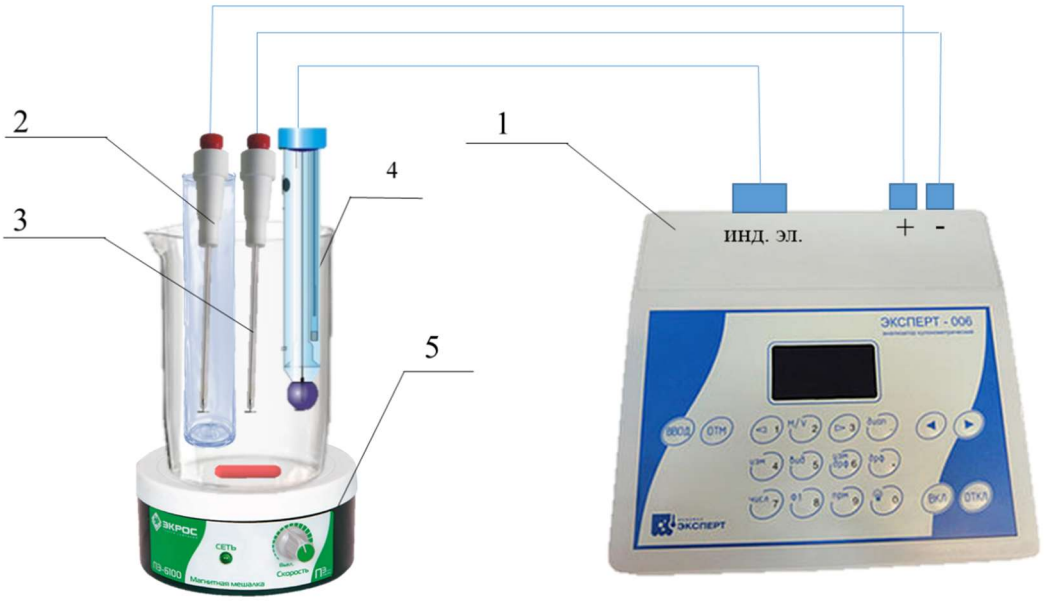
а в растворе:

$$OH^- + H_3O^+ \rightarrow 2H_2O$$

После завершения химической реакции избыток ионов OH^- создает в растворе щелочную реакцию, что обнаруживается визуально по изменению окраски кислотно-основного индикатора или потенциометрически (*pH*-метрически со стеклянным индикаторным электродом). Для повышения электропроводности в исследуемый раствор добавляют индифферентный сильный электролит (раствор K_2SO_4).

Оборудование и реактивы

1. Установка для кулонометрического титрования с *pH*-метрической фиксацией точки эквивалентности, общая схема которой представлена на рисунке 19;



1 – Анализатор кулонометрический «Эксперт-006»; 2 – вспомогательный платиновый электрод (анод); 3 – генераторный платиновый электрод (катод); 4 – комбинированный pH-электрод; 5 – магнитная мешалка.
Рисунок 19. Установка для кулонометрического титрования с *pH*-метрической индикаторной системой.

2. Соляная кислота, водный раствор $c(1/1\ HCl)$ = 0,0100 моль/дм^3;
3. Сульфат калия, водный раствор $\omega(K_2SO_4)$ = 10%;
4. Пипетка Мора 1,0 см^3, 1 шт.;
5. Мерный цилиндр 50 см^3, 2 шт.;
6. Мерный цилиндр 10 см^3, 1 шт.;

Ход работы

1. В катодное пространство ячейки помещают 25 см^3 раствора сульфата калия и 25 см^3 дистиллированной водой. В анодную камеру вносят 2,5 см^3 раствора сульфата калия.
2. Включают магнитную мешалку и кулонометрический анализатор.
3. Проводят предэлектролиз (см. п. 3.2.1.1).
4. Вносят в катодное пространство ячейки аликвотную часть 1,0 см^3 раствора соляной кислоты. Проводят предэлекролиз.
5. Записывают с дисплея прибора в лабораторный журнал время электролиза $t_э$ в сек (таблица 147).
6. Титрование повторяют еще 2 раза.
7. Вносят в анодное пространство ячейки аликвотную часть 1,0 или 2,0 см^3 раствора соляной кислоты.
8. Титрование повторяют еще 2 раза.
9. Рассчитывают содержание и концентрацию H_3O^+ и соляной кислоты по известным формулам.

16.2.8 Оформление лабораторного журнала. Определение хлороводородной кислоты методом кулонометрического титрования

1. Цели и задачи работы
2. Установить и записать:
Определяемое вещество: …;
Титрант: …;
Вспомогательное вещество: …;
Электропроводящая добавка: …;
Процесс электрогенерации титранта:…
Уравнение реакции взаимодействия H_3O^+ с титрантом. Закон эквивалентности, факторы эквивалентности.
3. Заполнить таблицу 146 «Функции электродов»

Функции электродов

Таблица 146

Электрод	Материал	Функция
Генераторный электрод		
Вспомогательный электрод		
Комбинированный pH-электрод		

4. Ход работы.

Результаты определения соляной кислоты

Таблица 147

№	Объем пробы, см^3	Время достижения точки эквивалентности $t_э$, сек				s($t_э$)
		$t_{э1}$	$t_{э2}$	$t_{э3}$	$\bar{t}_э \pm \Delta t_э$	
1	1,0					
2	2,0					

5. По закону Фарадея и закону эквивалентности рассчитывают массу соляной кислоты.

Результаты расчета массы соляной кислоты

Таблица 148

№	Объем пробы, см^3	Масса соляной кислоты, мг				s(m)
		m_1	m_2	m_3	$\bar{m} \pm \Delta m$	
1	1,0					
2	2,0					

6. Проводят расчёт концентрации и содержания H_3O^+ и HCl (точность расчётов – 4 значащих цифры, для массы 0,0001 г), приводят все расчётные формулы и расчёты, все значения записывают в таблицу 149.

Результаты определения H_3O^+ и HCl

Таблица 149

$c(1/1\ H_3O^+)$, моль/дм^3	$T(H_3O^+)$, г/см^3	$n(1/1\ H_3O^+)$, моль	$v(H_3O^+)$, моль	$m(H_3O^+)$, г

Результаты определения H_3O^+ и HCl

Таблица 149 (Продолжение)

$c(1/1\ HCl)$, моль/дм^3	$T(HCl)$, г/см^3	$n(1/1\ HCl)$, моль	$v(HCl)$, моль	$m(HCl)$, г

7. Делают расчёт относительной погрешности:

$$D\% = \frac{n_{\text{найден.}} - n_{\text{истин.}}}{n_{\text{истин.}}} 100\%$$

16.3 Вопросы для самоконтроля

1. В чем различие методов прямой кулонометрии и кулонометрического титрования?
2. Какие законы лежат в основе методов прямой и косвенной кулонометрии? Сформулируйте их.
3. Каковы особенности метода кулонометрического анализа в амперостатическом и потенциостатическом режимах?
4. Назвать наиболее распространенные способы фиксирования точки эквивалентности в кулонометрическом титровании.
5. Привести принципиальную схему установки для прямой кулонометрии и для кулонометрического титрования с потенциометрическим и амперометрическим способами фиксации точки эквивалентности.
6. В чем заключаются методы внутренней и внешней электрогенерации титранта.
7. Укажите достоинства и недостатки кулонометрических методов анализа. Чем ограничена область применения этих методов?
8. Привести примеры кулонометрического титрования: а) электрогенерированными окислителями; б) электрогенерированными восстановителями; в) с использованием реакций осаждения и комплексообразования; г) с использованием реакций кислотно-основного взаимодействия.

17 Часть 3. КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

18 1. Каталитические методы анализа

18.1 1.1. Цель и задачи работы

Изучение методов измерения кинетических параметров индикаторных реакций. Овладение навыками количественного определения концентрации определяемых веществ с использованием кинетических данных. Освоение расчетных методов тангенсов, фиксированного времени и фиксированной концентрации.

18.2 1.2. Программа работы

18.2.1 1.2.1. Определение молибдена (VI) в растворе методом тангенсов

Реакция окисления иодид-иона пероксидом водорода в кислой среде в отсутствие катализатора протекает медленно:

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ = I_2 + 2H_2O$$

В присутствие катализаторов (соединений вольфрама, молибдена, циркония, тантала, ванадия, железа и некоторых других элементов) скорость реакции резко возрастает. Зависимость скорости указанной реакции от концентрации реагирующих веществ в присутствие молибдена выражается уравнением:

$$dx/dt = k \cdot c(1/1\ H_2O_2)[c(1/1\ I^-) - c(1/1\ I_2)]^2 \cdot c(1/1\ Mo^{6+}),$$

где x – концентрация индикаторного вещества в момент времени t, k – константа скорости реакции, $c(1/1\ H_2O_2)$ – концентрация пероксида водорода, $c(1/1\ I^-)$ – начальная концентрация иодида калия; $c(1/1\ I_2)$ – концентрация выделившегося иода; $c(1/1\ Mo^{6+})$ – концентрация катализатора.

О скорости реакции можно судить по изменению окраски раствора, связанной с выделением иода. Добавление в раствор крахмала позволит обнаружить весьма малые концентрации иода. Для измерения скорости dx/dt можно ограничится начальным периодом реакции, когда концентрация ионов I^- изменяется мало (< 5%). После интегрирования получаем:

$$x = k \cdot c(1/1\ H_2O_2) \cdot c(1/1\ I^-)^2 \cdot c(1/1\ Mo^{6+}) \cdot t$$

Зависимость концентрации иода (или пропорциональной ей оптической плотности раствора иод-крахмального комплекса) от времени в начальном периоде имеет линейный характер и тангенс угла наклона прямой оптическая плотность – время пропорционален концентрации молибдена в растворе:

$$tg\alpha = k \cdot \varepsilon l \cdot c(1/1\ H_2O_2) \cdot c(1/1\ I^-)^2 \cdot c(1/1\ Mo^{6+}),$$

где tgα - тангенс угла наклона прямой оптическая плотность – время, ε – молярный коэффициент поглощения, l – длина светового пути.

Определению не мешают присутствие катионов щелочных металлов, кальция, магния, цинка, никеля, кобальта, марганца и анионов хлорида, нитрата, сульфата.

Оборудование и реактивы

1. Фотоэлектроколориметр (КФК-2);
2. Секундомер;

3. Рабочий раствор молибдата аммония *T(Mo)* = 5,000 мг/см^3 (Навеску 0,9201 г $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ переносят в колбу вместимостью 100,0 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой);
4. Стандартный раствор молибдата аммония *T(Mo)* = 10,000 мкг/см^3 (1,0 см^3 рабочего раствора *T(Mo)* = 5,000 мг/см^3 переносят в колбу вместимостью 500,0 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой);
5. Раствор пероксида водорода, $c(1/1\ H_2O_2)$ = 0,0100 моль/дм^3;
6. Раствор иодида калия, *c(1/1 KI)* = 0,0050 моль/дм^3;
6. Раствор соляной кислоты, *c(1/1 HCl)* = 1,000 моль/дм^3;
7. Раствор крахмала, $\omega((C_6H_{10}O_5)_n)$ = 0,20% (**приготовленный в день анализа**);
8. Градуированная пипетка 10,0 см^3, 1 шт;
9. Мерные колбы, вместимостью 50,0 см^3, 6 шт.;
10. Бюретки 25,0 см^3, 3 шт.

Ход работы

18.2.1.1 *1.2.1.1. Построение градуировочной зависимости:*

Готовят пять стандартных растворов, содержащих 20,0; 40,0; 60,0; 80,0 и 100 мкг *Mo* в 50,0 см^3 раствора. Для этого в мерные колбы вместимостью 50,0 см^3 вносят стандартный раствор, объемом 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см^3 соответственно, затем в каждую колбу добавляют из бюреток 5,0 см^3 раствора иодида калия, 1,0 см^3 крахмала и добавляю воду до 2/3 объема колбы. Затем в одну из колб приливают из бюретки 5,0 см^3 раствора H_2O_2 в момент приливания включают секундомер и начинают отсчет времени. Быстро доводят объём раствора до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и фотометрируют, использую кюветы l = 5 см при λ_{max} = 630 нм. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Измерения продолжают до тех пор, пока оптическая плотность не достигнет значения 0,35 – 0,45. Результаты вносят в таблицу 150. Аналогично поступают с другими стандартными растворами.
Для каждого раствора стандартной серии строят кинетические кривые в координатах $A = f(t)$ для оценки tgα, т.е. параметра а линейной регрессии $A = f(t)$.
Для определения неизвестной концентрации *Mo* строят градуировочный график в координатах $tg\alpha = f(m(Mo))$.

18.2.1.2 *1.2.1.2. Анализ исследуемого раствора:*

К анализируемому раствору, содержащему *Mo*, приливают из бюреток 5,0 см^3 раствора иодида калия, 1,0 см^3 крахмала и добавляю воду до 2/3 объема колбы. Затем из бюретки добавляют 5,0 см^3 раствора H_2O_2 в момент приливания включают секундомер и начинают отсчет времени. Быстро доводят объём раствора до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и фотометрируют, использую кюветы l = 5 см при λ_{max} = 630 нм. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Измерения продолжают до тех пор, пока оптическая плотность не достигнет значения 0,35 – 0,45. Результаты фиксируют в таблице 150.

Для контрольного раствора строят кинетическую кривую в координатах $A = f(t)$ для оценки tgα, т.е. параметра а линейной регрессии $A = f(t)$.
Пользуясь параметрами линейной регрессии градуировочного графика tgα = $f(m(Mo))$ находят массу *Mo* в исследуемом растворе.

18.2.2 Оформление лабораторного журнала. Определение молибдена (VI) в растворе

1. Цель и задачи работы.
2. Уравнение индикаторной реакции.
3. Указать:
индикаторное вещество – …;
фотометрический реагент – …;
3. Ход определения.
3.1. Ход приготовления серии стандартных растворов.
3.2. Ход анализа исследуемой пробы, содержащей Mo^{+6}
3.3. Определение *Mo* методом тангенсов.

Данные для построения кинетических кривых

Таблица 150

m(Mo) = 20,0 мкг		*m(Mo)* = 40,0 мкг		*m*(Mo^{+6}) = 60 мкг		*m*(Mo^{+6}) = 80 мкг		*m*(Mo^{+6}) = 100 мкг		*Контрольная задача*	
t, сек	A	t, сек	A	t, сек	A	t, сек	A	t, сек	A	t, сек	A
30		30		30		30		30		30	
60		60		60		60		60		60	
90		90		90		90		90		90	
120		120		120		120		120		120	
…		…		…		…		…		…	

3.4. Определение молибдена (VI) в растворе методом тангенсов.
Для оценки tgα для каждого раствора стандартной серии строят кинетические кривые в координатах $A = f(t)$ (рисунок 20), полученные зависимости обрабатывают в рамках линейной регрессии, параметры которых представляют в таблице 152. Определяют tgα, т.е. параметр а линейной регрессии $A = f(t)$.

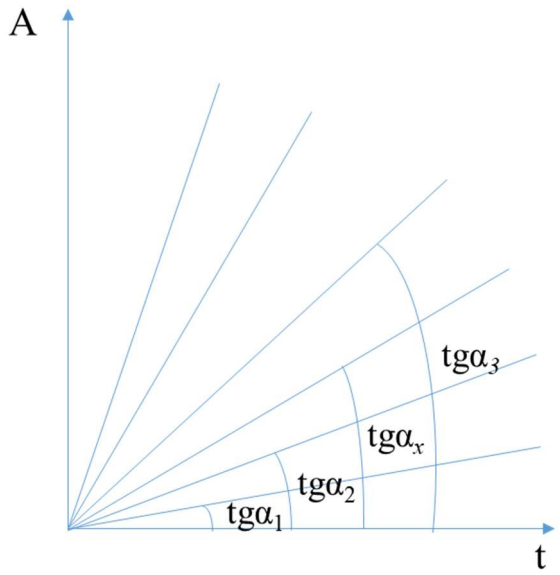


Рисунок 20. Общий вид зависимости $A = f(t)$ для определения tgα.

Данные для построения градуировочных зависимостей.

Таблица 152

№ Раствора	*m(Mo)*, мкг	*c(Mo)*, моль/дм^3	Параметры линейных регрессий					*υ*±Δ*υ*, дм^3/моль
			s_a	s_b	ā±Δa	ƀ±Δb	R	
1	20							
2	40							
3	60							
4	80							
5	100							
Контрольная задача, X								

Для определения содержания *Mo* в исследуемом растворе строят график зависимости в координатах tgα = *f*(*m(Mo)*). С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 153).

Параметры линейной регрессии tgα = *f*(*m(Mo)*).

Таблица 153

Прибор	*l*, см	s_a	s_b	ā±Δa	ƀ±Δb	R

Используя параметры линейной регрессии таблицы 153 рассчитывают содержание *m(Mo)*. Рассчитывают концентрацию и содержание молибдена в анализируемом растворе. Результаты заносят в таблицу 158.

3.5. Определение молибдена (VI) в растворе методом фиксированного времени.

Значение оптической плотности через 60 секунд (A_{60}) после сливания растворов стандартной серии и контрольного раствора вносят в таблицу 154.

Данные для определения молибдена (VI) в растворе методом фиксированного времени.

Таблица 154

№ раствора	*m(Mo)*, мкг	A_{60}
1	20	
2	40	
3	60	
4	80	
5	100	
Контрольная задача, X		

Для определения содержания *Mo* в исследуемом растворе строят график зависимости в координатах $A_{60} = f(m(Mo))$. С помощью компьютерных программ Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 155).

Параметры линейной регрессии $A_{60} = f(m(Mo))$.

Таблица 155

Прибор	*l*, см	s_a	s_b	$\bar{a}\pm\Delta a$	$\bar{b}\pm\Delta b$	R

Используя параметры линейной регрессии таблицы 155 рассчитывают содержание *m(Mo)*. Рассчитывают концентрацию и содержание молибдена в анализируемом растворе. Результаты заносят в таблицу 158.

3.6. Определение молибдена (VI) в растворе методом фиксированной концентрации.

Значение времени в сек за которое достигается значение оптической плотности A = 0,4 ($t_{0,4}$) после сливания растворов стандартной серии и контрольного раствора вносят в таблицу 156.

Данные для определения молибдена (VI) в растворе методом фиксированной концентрации.

Таблица 156

№ hаствора	*m(Mo)*, мкг	$t_{0,4}$	$1/t_{0,4}$
1	20		
2	40		
3	60		
4	80		
5	100		
Контрольная задача, X			

Для определения содержания *Mo* в исследуемом растворе строят график зависимости в координатах $1/t_{0,4} = f(m(Mo))$. С помощью компьютерных программ

Microsoft Excel или Sigmaplot определяют параметры линейной регрессии (таблица 157).

Параметры линейной регрессии $1/t_{0,4} = f(m(Mo))$.

Таблица 157

Прибор	*l*, см	s_a	s_b	ā±Δa	ƀ±Δb	R

Используя параметры линейной регрессии таблицы 157 рассчитывают содержание *m(Mo)*. Рассчитывают концентрацию и содержание молибдена в анализируемом растворе. Результаты заносят в таблицу 158.

Результаты определения молибдена.

Таблица 158

Метод тангенсов	$c(Mo^{+6})$, моль/дм^3	$T(Mo^{+6})$, мг/см^3	$v(Mo^{+6})$, моль	$m(Mo^{+6})$, мг	D, %
	$c((NH_4)_6Mo_7O_{24})$, моль/дм^3	$T((NH_4)_6Mo_7O_{24})$, мг/см^3	$v((NH_4)_6Mo_7O_{24})$, моль	$m((NH_4)_6Mo_7O_{24})$, мг	
Метод фиксированного времени	$c(Mo^{+6})$, моль/дм^3	$T(Mo^{+6})$, мг/см^3	$v(Mo^{+6})$, моль	$m(Mo^{+6})$, мг	D, %
	$c((NH_4)_6Mo_7O_{24})$, моль/дм^3	$T((NH_4)_6Mo_7O_{24})$, мг/см^3	$v((NH_4)_6Mo_7O_{24})$, моль	$m((NH_4)_6Mo_7O_{24})$, мг	
Метод фиксированной концентрации	$c(Mo^{+6})$, моль/дм^3	$T(Mo^{+6})$, мг/см^3	$v(Mo^{+6})$, моль	$m(Mo^{+6})$, мг	D, %
	$c((NH_4)_6Mo_7O_{24})$, моль/дм^3	$T((NH_4)_6Mo_7O_{24})$, мг/см^3	$v((NH_4)_6Mo_7O_{24})$, моль	$m((NH_4)_6Mo_7O_{24})$, мг	

Рассчитывают относительную погрешность определения *Mo*

$$D=\frac{|m_{найд}-m_{теор}|}{m_{теор}}\cdot 100\%$$

18.3 1.3. Вопросы для самоподготовки

1. Какие принципы положены в основу кинетических методов в их каталитическом и некаталитическом вариантах?
2. Что называют индикаторной реакцией и индикаторным веществом? Какие требования предъявляются к индикаторным реакциям?
3. Называть наиболее распространённые способы измерения скорости химической реакции, используемые в кинетических методах анализа.
4. Какие приборы используются при выполнении анализа кинетическими методами?

5. Охарактеризовать основные приёмы кинетических методов анализа: а) метода тангенсов; б) метод фиксируемой концентрации; в) фиксируемого времени; г) индукционного периода.
6. Какой из трех способов (способ тангенсов, способ фиксированного времени, способ фиксированной концентрации) является: а) самым точным; б) простым; в) удобным для автоматизации?
7. Указать факторы, влияющие на точность определения с помощью кинетических методов анализа.
8. Что представляют собой интегральный и дифференциальный варианты кинетических методов анализа?
9. Какие вещества называются катализаторами, активаторами (промоторами) и ингибиторами?
10. Каковы преимущества и недостатки кинетических методов в их каталитическом и некаталитическом вариантах?
11. Преимущества ферментативных методов по сравнению с другими каталитическими кинетическими методами анализа?
12. При каких условиях возможно раздельное определение находящихся в системе веществ (катализаторов) кинетическими методами анализа?
13. Назвать области применения, достоинства и недостатки кинетических методов анализа.
14. Назвать индикаторную реакцию, способ измерения скорости и метод обработки данных при определении: а) молибдена (VI); б) кобальта (II); в) вольфрама (VI); г) ванадия (V); д) меди (II).

19 СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

19.1 Константы диссоциации некоторых кислот

В таблице приведены термодинамические константы ионизации кислот при 25° С:

$$K_a^0 = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{[H^+][A^-]}{HA} \frac{\gamma_{H^+}\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$$

где a_{H^+}, a_{A^-}, a_{HA} – активности ионов или молекул;
$[H^+]$, $[A^-]$, [HA] – равновесные концентрации ионов или молекул;
γ_{H^+}, γ_{A^-}, γ_{HA} — коэффициенты активности ионов или молекул.

Название		Формула	K_a^0	pK_a^0
α-Аминопропионовая (α-Аланин)	K_1	$CH_3CH(NH_2)COOH$	$1.35\cdot10^{-10}$	9.87
β-Аминопропионовая (β-Аланин)	K_1	$NH_2(CH_2)_2COOH$	$5.89\cdot10^{-11}$	10.23
8-Оксихинолин	K_1	C_9H_7ON	$1.26\cdot10^{-10}$	9.90
Адипиновая	K_1	$HOOC(CH_2)_4COOH$	$5.5\cdot10^{-5}$	4.26
	K_2		$5.01\cdot10^{-6}$	5.30
Азотистая	K_1	HNO_2	$5.13\cdot10^{-4}$	3.29
Азотнистоводородная	K_1	HN_3	$1.91\cdot10^{-5}$	4.72
Азотноватистая	K_1	$H_2N_2O_2$	$6.17\cdot10^{-8}$	7.21
	K_2		$2.88\cdot10^{-12}$	11.54
Акриловая	K_1	$CH_2{=}CHCOOH$	$5.5\cdot10^{-5}$	4.26
Аминоуксусная (Глицин)	K_1	NH_2CH_2COOH	$1.66\cdot10^{-10}$	9.78
Аскорбиновая	K_1	$CH_2(OH)$-$CH(OH)$-$CHC(OH){=}C(OH)COO$	$9.12\cdot10^{-5}$	4.04
	K_2		$4.57\cdot10^{-12}$	11.34
Бензойная	K_1	C_6H_5COOH	$6.17\cdot10^{-5}$	4.21
Борная (орто-)	K_1	H_3BO_3	$5.75\cdot10^{-10}$	9.24
Борная (тетра-)	K_1	$H_2B_4O_7$	$1.82\cdot10^{-4}$	3.74
	K_2		$2\cdot10^{-8}$	7.70
Бромноватистая	K_1	$HBrO$	$2.51\cdot10^{-9}$	8.60
Валериановая (изо-)	K_1	$(CH_3)_2CHCH_2COOH$	$1.66\cdot10^{-5}$	4.78
Валериановая (норм.)	K_1	$CH_3(CH_2)_3COOH$	$1.38\cdot10^{-5}$	4.86
Ванадиевая (орто-)	K_2	H_3VO_4	$1.12\cdot10^{-9}$	8.95
	K_3		$3.98\cdot10^{-15}$	14.40
Виннная	K_1	$HOOC$-$CH(OH)$-$CH(OH)$-$COOH$	$9.12\cdot10^{-4}$	3.04
	K_2		$4.27\cdot10^{-5}$	4.37
Вольфрамовая	K_1	H_2WO_4	$6.31\cdot10^{-5}$	4.20
Галловая	K_1	$C_6H_2(OH)_3COOH$	$3.89\cdot10^{-5}$	4.41
Германиевая	K_1	H_4GeO_4	$1.66\cdot10^{-9}$	8.78
	K_2		$2\cdot10^{-13}$	12.70

Гидросернистая (дитионистая)	K_2	$H_2S_2O_4$	$3.55\cdot10^{-3}$	2.45
Гидрохинон	K_1	1,4-$C_6H_4(OH)_2$	$1.1\cdot10^{-10}$	9.96
Гликолевая	K_1	$CH_2(OH)COOH$	$1.32\cdot10^{-4}$	3.88
Глицериновая	K_1	$CH_2(OH)CH(OH)COOH$	$3.02\cdot10^{-4}$	3.52
Глутаминовая	K_1	$HOOC(CH_2)_2$-$CH(NH_2)COOH$	$4.68\cdot10^{-5}$	4.33
	K_2		$1.2\cdot10^{-10}$	9.92
Глутаровая	K_1	$HOOC(CH_2)_3COOH$	$4.57\cdot10^{-5}$	4.34
	K_2		$5.37\cdot10^{-6}$	5.27
Глюконовая	K_1	$CH_2OH(CHOH)_4COOH$	$1.38\cdot10^{-4}$	3.86
Двумолибденовая	K_2	$H_2Mo_2O_7$	$9.55\cdot10^{-6}$	5.02
Двухромовая	K_2	$H_2Cr_2O_7$	$2.29\cdot10^{-2}$	1.64
Дитионовая	K_1	$H_2S_2O_6$	$1.58\cdot10^{-0}$	0.20
	K_2		$3.98\cdot10^{-4}$	3.40
Дихлоруксусная	K_1	$CHCl_2COOH$	$5.01\cdot10^{-2}$	1.30
Железистосинеродистая	K_3	$H_4Fe(CN)_6$	$2.69\cdot10^{-3}$	2.57
	K_4		$4.47\cdot10^{-5}$	4.35
Иодная	K_1	HIO_4; H_5IO_6	$2.82\cdot10^{-2}$	1.55
	K_2		$5.37\cdot10^{-9}$	8.27
	K_3		$1.05\cdot10^{-15}$	14.98
Иодноватая	K_1	HIO_3	$6.17\cdot10^{-0}$	0.79
Иодноватистая	K_1	HIO	$2.29\cdot10^{-11}$	10.64
Коричная (транс-)	K_1	$C_6H_5CH{=}CHCOOH$	$3.72\cdot10^{-5}$	4.43
Коричная (цис-)	K_1	$C_6H_5CH{=}CHCOOH$	$1.32\cdot10^{-4}$	3.88
Кремневая (орто)	K_1	H_4SiO_4	$1.26\cdot10^{-10}$	9.90
	K_2		$1.58\cdot10^{-12}$	11.80
	K_3		$2\cdot10^{-14}$	13.70
Лимонная	K_1	$HOOC$-CH_2-$C(OH)(COOH)$-CH_2COOH	$7.41\cdot10^{-4}$	3.13
	K_2		$1.74\cdot10^{-5}$	4.76
	K_3		$3.98\cdot10^{-7}$	6.40
м-Крезол	K_1	$CH_3C_6H_4OH$	$9.77\cdot10^{-11}$	10.01
м-Нитробензойная	K_1	$NO_2C_6H_4COOH$	$3.55\cdot10^{-4}$	3.45
м-Фталевая	K_1	$C_6H_4(COOH)_2$	$2\cdot10^{-4}$	3.70
	K_2		$2.51\cdot10^{-5}$	4.60
Малеиновая	K_1	$HOOCCH{=}CHCOOH$	$1.2\cdot10^{-2}$	1.92
	K_2		$5.89\cdot10^{-7}$	6.23
Малоновая	K_1	$HOOCCH_2COOH$	$1.41\cdot10^{-3}$	2.85
	K_2		$2\cdot10^{-6}$	5.70
Марганцовистая	K_1	H_2MnO_4	$10\cdot10^{-0}$	1.00
	K_2		$7.08\cdot10^{-11}$	10.15
Масляная (изо)	K_1	$(CH_3)_2CHCOOH$	$1.38\cdot10^{-5}$	4.86
Масляная (норм.)	K_1	$CH_3CH_2CH_2COOH$	$1.51\cdot10^{-5}$	4.82
Миндальная	K_1	$C_6H_6CH(OH)COOH$	$3.89\cdot10^{-4}$	3.41

Молибденовая	K_1	H_2MoO_4	$2.88\cdot10^{-3}$	2.54
	K_2		$1.38\cdot10^{-4}$	3.86
Молочная	K_1	$CH_3CH(OH)COOH$	$1.38\cdot10^{-4}$	3.86
Муравьиная	K_1	$HCOOH$	$1.78\cdot10^{-4}$	3.75
Мышьяковая	K_1	H_3AsO_4	$6.03\cdot10^{-3}$	2.22
	K_2		$1.05\cdot10^{-7}$	6.98
	K_3		$2.95\cdot10^{-12}$	11.53
Мышьяковистая	K_1	H_3AsO_3	$5.13\cdot10^{-10}$	9.29
Надперекись водорода	K_1	HO_2	$6.31\cdot10^{-3}$	2.20
о-Крезол	K_1	$CH_3C_6H_4OH$	$6.31\cdot10^{-11}$	10.20
о-Нитробензойная	K_1	$NO_2C_6H_4COOH$	$6.76\cdot10^{-3}$	2.17
о-Фталевая	K_1	$C_6H_4(COOH)_2$	$1.12\cdot10^{-3}$	2.95
	K_2		$3.98\cdot10^{-6}$	5.40
п-Крезол	K_1	$CH_3C_6H_4OH$	$6.76\cdot10^{-11}$	10.17
п-Нитробензойная	K_1	$NO_2C_6H_4COOH$	$3.63\cdot10^{-4}$	3.44
п-Фталевая	K_1	$C_6H_4(COOH)_2$	$2.88\cdot10^{-4}$	3.54
	K_2		$3.47\cdot10^{-5}$	4.46
Перикись водорода	K_1	H_2O_2	$2\cdot10^{-12}$	11.70
Пикриновая (тринитрофенол)	K_1	$HOC_6H_2(NO_2)_3$	$1.95\cdot10^{-0}$	0.29
Пирокатехин	K_1	1,2-$C_6H_4(OH)_2$	$3.55\cdot10^{-10}$	9.45
Пропионовая	K_1	CH_3CH_2COOH	$1.35\cdot10^{-5}$	4.87
Резорцин	K_1	1,3-$C_8H_4(OH)_2$	$3.63\cdot10^{-10}$	9.44
Роданистоводородная	K_1	$HSCN$	$7.08\cdot10^{-0}$	0.85
Салициловая	K_1	$C_6H_4(OH)COOH$	$1.07\cdot10^{-3}$	2.97
Себациновая	K_1	$HOOC(CH_2)_8COOH$	$3.98\cdot10^{-5}$	4.40
	K_2		$6.03\cdot10^{-6}$	5.22
Селенистая	K_1	H_2SeO_3	$2.4\cdot10^{-3}$	2.62
	K_2		$4.79\cdot10^{-9}$	8.32
Селенистоводородная	K_1	H_2Se	$1.29\cdot10^{-4}$	3.89
	K_2		$1\cdot10^{-11}$	11.00
Селеновая	K_2	H_2SeO_4	$1.32\cdot10^{-2}$	1.88
Серная	K_2	H_2SO_4	$1.15\cdot10^{-2}$	1.94
Сернистая	K_1	H_2SO_3	$1.74\cdot10^{-2}$	1.76
	K_2		$6.31\cdot10^{-8}$	7.20
Сероводородная	K_1	H_2S	$1.02\cdot10^{-7}$	6.99
	K_2		$1.29\cdot10^{-13}$	12.89
Синильная	K_1	HCN	$6.17\cdot10^{-10}$	9.21
Сульфаминовая	K_1	H_2NSO_3H	$9.55\cdot10^{-0}$	0.98
Сульфаниловая	K_1	$H_2NC_6H_4SO_3H$	$6.31\cdot10^{-4}$	3.20
Сульфосалициловая	K_2	$C_6H_3(OH)(COOH)SO_3H$	$1.38\cdot10^{-3}$	2.86
	K_3		$1.82\cdot10^{-12}$	11.74
Сурьмяная	K_1	$H[Sb(OH)_6]$	$3.98\cdot10^{-5}$	4.40

Теллуристая	K_1	H_2TeO_3	$2.69\cdot10^{-3}$	2.57
	K_2		$1.82\cdot10^{-8}$	7.74
Теллуристоводородная	K_1	H_2Te	$2.29\cdot10^{-3}$	2.64
	K_2		$1\cdot10^{-11}$	11.00
Теллуровая	K_1	H_6TeO_6	$2\cdot10^{-8}$	7.70
	K_2		$1.12\cdot10^{-11}$	10.95
	K_3		$1\cdot10^{-15}$	15.00
Тиосерная	K_1	$H_2S_2O_3$	$3.98\cdot10^{-0}$	0.60
	K_2		$1.91\cdot10^{-2}$	1.72
Трихлоруксусная	K_1	CCl_3COOH	$5.01\cdot10^{-0}$	0.70
Угольная	K_1	$CO_2(aq.)+H_2O$	$4.47\cdot10^{-7}$	6.35
	K_2		$4.79\cdot10^{-11}$	10.32
Уксусная	K_1	CH_3COOH	$1.74\cdot10^{-5}$	4.76
Фенол	K_1	C_6H_5OH	$1\cdot10^{-10}$	10.00
Фосфористая	K_1	H_3PO_3	$1.58\cdot10^{-2}$	1.80
	K_2		$2\cdot10^{-7}$	6.70
Фосфорная (орто)	K_1	H_3PO_4	$7.59\cdot10^{-3}$	2.12
	K_2		$6.17\cdot10^{-8}$	7.21
	K_3		$4.17\cdot10^{-13}$	12.38
Фосфорная (пиро)	K_1	$H_4P_2O_7$	$3.02\cdot10^{-2}$	1.52
	K_2		$2.29\cdot10^{-3}$	2.64
	K_3		$2\cdot10^{-7}$	6.70
	K_4		$4.27\cdot10^{-10}$	9.37
Фосфорноватая	K_1	$H_4P_2O_6$	$6.31\cdot10^{-3}$	2.20
	K_2		$1.55\cdot10^{-3}$	2.81
	K_3		$5.37\cdot10^{-8}$	7.27
	K_4		$9.33\cdot10^{-11}$	10.03
Фосфорноватистая	K_1	H_3PO_2	$5.89\cdot10^{-2}$	1.23
Фтористоводородная	K_1	HF	$6.76\cdot10^{-4}$	3.17
Фторофосфорная	K_1	$H_2[PO_3F]$	$3.55\cdot10^{-0}$	0.55
	K_2		$1.58\cdot10^{-5}$	4.80
Фумаровая	K_1	$HOOCHC{=}CHCOOH$	$9.33\cdot10^{-4}$	3.03
	K_2		$4.17\cdot10^{-5}$	4.38
Хлористая	K_1	$HClO_2$	$1.07\cdot10^{-2}$	1.97
Хлорноватистая	K_1	$HClO$	$5.01\cdot10^{-8}$	7.30
Хлоруксусная	K_1	$CH_2ClCOOH$	$1.38\cdot10^{-3}$	2.86
Хромовая	K_1	H_2CrO_4	$9.55\cdot10^{-0}$	0.98
	K_2		$3.16\cdot10^{-7}$	6.50
Хромотроповая	K_1	$C_{10}H_6(OH)_2(SO_3H)_2$	$4.37\cdot10^{-6}$	5.36
	K_2		$2.51\cdot10^{-16}$	15.60
Циановая	K_1	$HCNO$	$3.47\cdot10^{-4}$	3.46
Щавелевая	K_1	$H_2C_2O_4$	$5.62\cdot10^{-2}$	1.25
	K_2		$5.37\cdot10^{-5}$	4.27

Этилендиамин-тетраук-сусная	K_1	$(HOOCCH_2)_2NCH_2$-$CH_2N(CH_2COOH)_2$	$1.02\cdot10^{-2}$	1.99
	K_2		$2.14\cdot10^{-3}$	2.67
	K_3		$5.37\cdot10^{-7}$	6.27
	K_4		$1.12\cdot10^{-11}$	10.95
Яблочная	K_1	$HOOCCH(OH)CH_2COOH$	$3.47\cdot10^{-4}$	3.46
	K_2		$8.91\cdot10^{-6}$	5.05
Янтарная	K_1	$HOOCCH_2CH_2COOH$	$6.17\cdot10^{-5}$	4.21
	K_2		$2.34\cdot10^{-6}$	5.63

19.2 Константы диссоциации некоторых оснований

В таблице приведены термодинамические константы ионизации кислот при 25° С:

$$K_b^0 = \frac{a_{Kt^+}a_{OH^-}}{a_{KtOH}} = \frac{[Kt^+][OH^-]}{KtOH}\frac{\gamma_{Kt^+}\gamma_{OH^-}}{\gamma_{KtOH}}$$

где a_{Kt^+}, a_{OH^-}, a_{KtOH} – активности ионов или молекул;
$[Kt^+]$, $[OH^-]$, [KtOH] – равновесные концентрации ионов или молекул;
$\gamma_{Kt^+}, \gamma_{OH^-}, \gamma_{KtOH}$ — коэффициенты активности ионов или молекул.

Название		Формула	K_b^0	pK_b^0
α-Нафтиламин	K_1	$C_{10}H_7NH_2+H_2O$	$8.32\cdot10^{-11}$	10.08
β-Нафтиламин	K_1	$C_{10}H_7NH_2+H_2O$	$1.29\cdot10^{-10}$	9.89
8-Оксихинолин	K_1	$C_9H_7ON+H_2O$	$1.02\cdot10^{-9}$	8.99
Аммиака раствор	K_1	NH_3+H_2O	$1.76\cdot10^{-5}$	4.76
Анилин	K_1	$C_6H_5NH_2+H_2O$	$4.17\cdot10^{-10}$	9.38
Бария гидроокись	K_2	$Ba(OH)_2$	$4.37\cdot10^{-0}$	0.64
Бензидин	K_1	$H_2NC_6H_4C_6H_4NH_2+H_2O$	$9.33\cdot10^{-10}$	9.03
	K_2		$5.62\cdot10^{-11}$	10.25
Гидразин	K_1	$N_2H_4+H_2O$	$9.77\cdot10^{-7}$	6.01
Гидроксиламин	K_1	NH_2OH+H_2O	$9.55\cdot10^{-9}$	8.02
Гуанидин	K_1	$(H_2N)_2CNH+H_2O$	$3.31\cdot10^{-0}$	0.52
Диметиламин	K_1	$(CH_3)_2NH+H_2O$	$1.07\cdot10^{-3}$	2.97
Дифениламин	K_1	$(C_6H_5)_2NH$-H_2O	$7.08\cdot10^{-14}$	13.15
Диэтиламин	K_1	$(C_2H_5)_2NH+H_2O$	$9.55\cdot10^{-4}$	3.02
Кальция гидроокись	K_2	$Ca(OH)_2$	$3.98\cdot10^{-2}$	1.40
Лития гидроокись	K_1	LiOH	$1.48\cdot10^{-0}$	0.17
Метиламин	K_1	$CH_3NH_2+H_2O$	$5.25\cdot10^{-4}$	3.28
Мочевина	K_1	$CO(NH_2)_2+H_2O$	$1.51\cdot10^{-14}$	13.82
Пиридин	K_1	$C_5H_5N+H_2O$	$1.51\cdot10^{-9}$	8.82
Свинца гидроокись	K_1	$Pb(OH)_2$	$9.55\cdot10^{-4}$	3.02
	K_2		$3.02\cdot10^{-8}$	7.52
Семикарбазид	K_1	$H_2NCONHNH_2+H_2O$	$2.69\cdot10^{-11}$	10.57
Серебра гидроокись	K_1	AgOH	$5.01\cdot10^{-3}$	2.30
Тиомочевина	K_1	$CS(NH_2)_2+H_2O$	$1.35\cdot10^{-12}$	11.87
Триметиламин	K_1	$(CH_3)_3N+H_2O$	$8.13\cdot10^{-5}$	4.09

Уротропин (гексаметилентетрамин)	K_1	$(CH_2)_6N_4+H_2O$	$1.35\cdot10^{-9}$	8.87
Фенилгидразин	K_1	$C_6H_5NHNH_2+H_2O$	$1.58\cdot10^{-9}$	8.80
Хинолин	K_1	$C_9H_7N+H_2O$	$6.31\cdot10^{-10}$	9.20
Этаноламин	K_1	$H_2NCH_2CH_2OH+H_2O$	$1.78\cdot10^{-5}$	4.75
Этиламин	K_1	$CH_3CH_2NH_2+H_2O$	$4.68\cdot10^{-4}$	3.33
Этилендиамин	K_1	$H_2NCH_2=CH_2NH_2+H_2O$	$9.12\cdot10^{-5}$	4.04
	K_2		$1.51\cdot10^{-7}$	6.82

19.3 Произведения растворимости некоторых труднорастворимых веществ

Термодинамическое произведение растворимости ($ПР^0$) вещества Kt_mAn_n, распадающегося на ионы по уравнению

$$Kt_mAn_n(\text{тв.}) \rightleftarrows mKt(\text{р-р})+nAn(\text{р-р})$$

равно $ПР^0 = a^m_{Kt}a^n_{An}$, где a_{Kt} – активность катиона Kt, a_{An} – активность аниона An. При вычислении растворимости той или иной малорастворимой соли в воде или растворе других солей по величине произведения растворимости следует учитывать:

- реакции образующихся катионов с гидроксильными ионами воды;
- реакции образующихся анионов с ионами водорода;
- ионную силу раствора, от которой зависят коэффициенты активности;
- возможности образования комплексных ионов.

Формула вещества	**$ПР^0$**	**$pПР = -lgПР^0$**
$(NH_4)_2IrCl_6$	$3.16\cdot10^{-5}$	4.5
$(NH_4)_2PtCl_6$	$8.91\cdot10^{-6}$	5.05
$(NH_4)_3AlF_6$ ($3NH_4^+$, AlF_6^{3-})	$1.58\cdot10^{-3}$	2.8
$(NH_4)_3Co(NO_2)_6$ ($3NH_4^+$, $Co(NO_2)_6^{3-}$)	$7.59\cdot10^{-6}$	5.12
$(UO_2)_2Fe(CN)_6$	$7.08\cdot10^{-14}$	13.15
$(VO)_3(PO_4)_2$	$7.94\cdot10^{-25}$	24.1
$Ac(C_2O_4)_3$	$2\cdot10^{-24}$	23.7
$Ac(OH)_3$	$1\cdot10^{-15}$	15
$Ag_2C_2O_4$	$3.47\cdot10^{-11}$	10.46
Ag_2CO_3	$8.13\cdot10^{-12}$	11.09
$Ag_2Cr_2O_7$	$1\cdot10^{-10}$	10
Ag_2CrO_4	$1.12\cdot10^{-12}$	11.95
Ag_2HVO ($2Ag^+$, HVO_4^{2-})	$2\cdot10^{-14}$	13.7
Ag_2MoO_4	$2.82\cdot10^{-12}$	11.55
Ag_2O (Ag^+, OH^-)	$1.58\cdot10^{-8}$	7.8
Ag_2PO_3F ($2Ag^+$, PO_3F^{2-})	$8.91\cdot10^{-4}$	3.05
Ag_2S	$6.31\cdot10^{-50}$	49.2

Ag_2SeO_3	$9.77\cdot10^{-16}$	15.01
Ag_2SeO_4	$5.62\cdot10^{-8}$	7.25
Ag_2SO_3	$1.51\cdot10^{-14}$	13.82
Ag_2SO_4	$1.58\cdot10^{-5}$	4.8
Ag_2WO_4	$5.5\cdot10^{-12}$	11.26
Ag_3AsO_3	$1\cdot10^{-17}$	17
Ag_3AsO_4	$1\cdot10^{-22}$	22
$Ag_3Fe(CN)_6$	$1\cdot10^{-22}$	22
Ag_3PO_4	$1.29\cdot10^{-20}$	19.89
$Ag_4Fe(CN)_6$	$1.51\cdot10^{-41}$	40.82
$AgBO_2$	0.398	0.4
AgBr	$5.25\cdot10^{-13}$	12.28
$AgBrO_3$	$5.5\cdot10^{-5}$	4.26
$AgC_2H_3O_2$	$3.98\cdot10^{-3}$	2.4
AgCl	$1.78\cdot10^{-10}$	9.75
$AgClO_2$	$2\cdot10^{-4}$	3.7
AgCN	$1.45\cdot10^{-16}$	15.84
AgI	$8.32\cdot10^{-17}$	16.08
$AgIO_3$	$3.02\cdot10^{-8}$	7.52
$AgMnO_4$	$1.62\cdot10^{-3}$	2.79
AgN_2	$2.88\cdot10^{-9}$	8.54
$AgNO_2$	$1.58\cdot10^{-4}$	3.8
AgOCN	$2.29\cdot10^{-7}$	6.64
$AgReO_4$	$7.94\cdot10^{-5}$	4.1
AgSCN	$1.07\cdot10^{-12}$	11.97
AgSeCN	$3.98\cdot10^{-16}$	15.4
$AgSO_3NH_2$ (Ag^+, $SO_3NH_2^-$)	0.1	1
$AgVO_3$	$5.01\cdot10^{-7}$	6.3
$Al(OH)_3$ (Al_3^+, $3OH^-$)	$1\cdot10^{-32}$	32
$Al(OH)_3$ ($AlOH^{2+}$, $2OH^-$)	$1\cdot10^{-23}$	23
$Al(OH)_3$ (H^+, AlO_2^-)	$1.58\cdot10^{-13}$	12.8
$AlAsO_4$	$1.58\cdot10^{-16}$	15.8
$AlPO_4$	$5.75\cdot10^{-19}$	18.24
$Am(OH)_3$	$2.69\cdot10^{-20}$	19.57
$Am(OH)_4$	$1\cdot10^{-56}$	56
$AsClO_3$	0.05	1.3
$Au(OH)_3$	$5.5\cdot10^{-46}$	45.26
AuBr	$5.01\cdot10^{-17}$	16.3

$AuBr_3$	$3.98\cdot10^{-36}$	35.4
AuCl	$2\cdot10^{-13}$	12.7
$AuCl_3$	$3.16\cdot10^{-25}$	24.5
AuI	$1.58\cdot10^{-23}$	22.8
AuI_3	$1\cdot10^{-46}$	46
$Ba(BrO_3)_2$	$5.5\cdot10^{-6}$	5.26
$Ba(IO_3)_2$	$1.51\cdot10^{-9}$	8.82
$Ba(NO_3)_2$	$4.47\cdot10^{-3}$	2.35
$Ba(OH)_2$	$5.01\cdot10^{-3}$	2.3
$Ba(ReO_4)_2$	0.052	1.28
$Ba_2Fe(CN)_6$	$3.16\cdot10^{-8}$	7.5
$Ba_2P_2O_7$	$3.16\cdot10^{-11}$	10.5
$Ba_3(AsO_4)_2$	$7.76\cdot10^{-51}$	50.11
$Ba_3(PO_4)_2$	$6.03\cdot10^{-39}$	38.22
BaC_3O_4	$1.1\cdot10^{-7}$	6.96
$BaCO_3$	$5.13\cdot10^{-9}$	8.29
$BaCrO_4$	$1.17\cdot10^{-10}$	9.93
BaF_2	$1.05\cdot10^{-6}$	5.98
$BaMnO_4$	$2.51\cdot10^{-10}$	9.6
$BaMoO_4$	$3.98\cdot10^{-8}$	7.4
$BaPO_3F$ (Ba^{2+}, PO_3F^{2-})	$3.98\cdot10^{-7}$	6.4
$BaPt(CN)_4$	$3.98\cdot10^{-3}$	2.4
BaS_2O_3	$1.62\cdot10^{-5}$	4.79
$BaSe_2O_4$	$2.82\cdot10^{-11}$	10.55
$BaSO_3$	$7.94\cdot10^{-7}$	6.1
$BaSO_4$	$1.07\cdot10^{-10}$	9.97
$Be(OH)_2$ (Be^{2+}, $2OH^-$)	$6.31\cdot10^{-22}$	21.2
$Be(OH)_2$ ($BeOH^+$, OH^-)	$2\cdot10^{-14}$	13.7
$BeCO_3$	$1\cdot10^{-3}$	3
$BeMoO_4$	0.032	1.5
$Bi(OH)_3$	$3.16\cdot10^{-32}$	31.5
Bi_2S_3	$1\cdot10^{-97}$	97
$BiAsO_4$	$4.37\cdot10^{-10}$	9.36
BiI_3	$8.13\cdot10^{-19}$	18.09
BiOCl (BiO^+, Cl^-)	$1.41\cdot10^{-9}$	8.85
BiOCl ($BiOCl + H_2O = Bi^{3+} + 2OH^- + Cl^-$)	$1.78\cdot10^{-31}$	30.75
BiOOH (BiO^+, OH^-)	$3.98\cdot10^{-10}$	9.4
$BiPO_4$	$1.26\cdot10^{-23}$	22.9

$Ca(H_2PO_4)_2$ (Ca^{2+}, $2H_2PO_4^-$)	$1\cdot10^{-3}$	3
$Ca(IO_3)_2$	$7.08\cdot10^{-7}$	6.15
$Ca(NH_4)_2Fe(CN)_6$	$3.98\cdot10^{-8}$	7.4
$Ca(OH)_2$ (Ca^{2+}, $2OH^-$)	$5.5\cdot10^{-6}$	5.26
$Ca(OH)_2$ ($CaOH^+$, OH^-)	$1.38\cdot10^{-4}$	3.86
$Ca_3(AsO_4)_2$	$6.76\cdot10^{-19}$	18.17
$Ca_3(PO_4)_2$	$2\cdot10^{-29}$	28.7
$Ca_5(PO_4)_3OH$	$1.58\cdot10^{-58}$	57.8
CaC_2O_4	$2.29\cdot10^{-9}$	8.64
$CaC_4H_4O_6$ (тартрат)	$7.76\cdot10^{-7}$	6.11
$CaCO_3$	$4.79\cdot10^{-9}$	8.32
$CaCrO_4$	$7.08\cdot10^{-4}$	3.15
CaF_2	$3.98\cdot10^{-11}$	10.4
$CaHPO_4$ (Ca^{2+}, HPO_4^{2-})	$2.69\cdot10^{-7}$	6.57
$CaPO_3F$ (Ca^{2+}, $PO_3F_2^-$)	$3.98\cdot10^{-3}$	2.4
$CaSeO_3$	$2.95\cdot10^{-6}$	5.53
$CaSiF_6$	$8.13\cdot10^{-4}$	3.09
$CaSO_3$	$1.29\cdot10^{-8}$	7.89
$CaSO_4$	$9.12\cdot10^{-6}$	5.04
$CaWO_2$	$8.71\cdot10^{-9}$	8.06
$Cd(AsO_4)_2$	$2.19\cdot10^{-33}$	32.66
$Cd(CN)_2$	$1\cdot10^{-8}$	8
$Cd(NH_3)_6(BF_4)_2$	$2\cdot10^{-6}$	5.7
$Cd(OH)_2$ (после старения)	$5.89\cdot10^{-15}$	14.23
$Cd(OH)_2$ (свежеосажденный)	$2.19\cdot10^{-14}$	13.66
$Cd_2Fe(CN)_6$	$3.24\cdot10^{-17}$	16.49
CdC_2O_4	$1.58\cdot10^{-8}$	7.8
$CdCO_3$	$5.01\cdot10^{-12}$	11.3
CdS	$7.94\cdot10^{-27}$	26.1
$CdSeO_3$	$1.29\cdot10^{-9}$	8.89
$CdWO_4$	$2\cdot10^{-6}$	5.7
$Ce(IO_3)_3$	$3.16\cdot10^{-10}$	9.5
$Ce(IO_3)_4$	$5.01\cdot10^{-17}$	16.3
$Ce(OH)_3$	$1.51\cdot10^{-20}$	19.82
$Ce_2(SeO_3)_3$	$3.72\cdot10^{-25}$	24.43
$Ce_2(SO_4)_3$	0.02	1.7
CeO_2 (Ce^{4+}, $4OH^-$)	$2.51\cdot10^{-51}$	50.6
CeO_2(CeO^{2+}, $2OH^-$)	$1\cdot10^{-24}$	24

$Co(IO_3)_2$	$1\cdot10^{-4}$	4
$Co(NH_3)_6(BF_4)_2$	$3.98\cdot10^{-6}$	5.4
$Co(NH_3)_6(ReO_4)_3$	$1.7\cdot10^{-12}$	11.77
$Co(OH)_2$ (голубая)	$6.31\cdot10^{-15}$	14.2
$Co(OH)_2$ (розовая, после старения)	$2\cdot10^{-16}$	15.7
$Co(OH)_2$ (розовая, свежеосажденная)	$1.58\cdot10^{-15}$	14.8
$Co(OH)_3$	$3.98\cdot10^{-45}$	44.4
$Co_2(C_2O_4)_3$	$2.51\cdot10^{-29}$	28.6
$Co_2Fe(CN)_6$	$1.82\cdot10^{-15}$	14.74
$Co_3(AsO_4)_2$	$7.59\cdot10^{-29}$	28.12
CoC_2O_4	$6.31\cdot10^{-8}$	7.2
$CoCO_3$	$1.45\cdot10^{-13}$	12.84
$CoHg(SCN)_4$ [Co^{2+}, $Hg(SCN)_4^{2-}$]	$1.51\cdot10^{-6}$	5.82
CoS α	$3.98\cdot10^{-21}$	20.4
CoS β	$2\cdot10^{-25}$	24.7
$CoSeO_3$	$1.58\cdot10^{-7}$	6.8
$Cr(NH_3)_6(BF_4)_3$	$6.17\cdot10^{-5}$	4.21
$Cr(NH_3)_6(MnO_4)_3$	$3.98\cdot10^{-8}$	7.4
$Cr(NH_3)_6(ReO_4)_3$	$7.76\cdot10^{-12}$	11.11
$Cr(NH_3)_6(SO_3F)_3$	$1.26\cdot10^{-4}$	3.9
$Cr(OH)_2$	$1\cdot10^{-17}$	17
$Cr(OH)_3$ (Cr^{3+}, $3OH^-$)	$6.31\cdot10^{-31}$	30.2
$Cr(OH)_3$ ($CrOH^{2+}$, $2OH^-$)	$6.31\cdot10^{-21}$	20.2
$CrAsO_4$	$7.76\cdot10^{-21}$	20.11
$CrPO_4$ (зеленый)	$2.4\cdot10^{-23}$	22.62
$CrPO_4$ (фиолетовый)	$1\cdot10^{-17}$	17
Cs_2PtCl_6	$3.63\cdot10^{-8}$	7.44
Cs_2PtF_6	$2.4\cdot10^{-6}$	5.62
Cs_2SiF_6	$1.26\cdot10^{-5}$	4.9
Cs_2SnCl_6 ($2Cs^+$, $SnCl_6^{2-}$)	$3.63\cdot10^{-8}$	7.44
$Cs_3Co(NO_2)_6$ [$3Cs^+$, $Co(NO_2)_6^{3-}$]	$5.75\cdot10^{-16}$	15.24
$CsAuCl_4$ (Cs^+, $AuCl_4^-$)	$1\cdot10^{-3}$	3
$CsBF_4$ (Cs^+, BF_4^-)	$2\cdot10^{-5}$	4.7
$CsBH_4$ (Cs^+, BF_4^-)	$2.51\cdot10^{-7}$	6.6
$CsBrO_3$	0.02	1.7
$CsClO_3$	0.04	1.4
$CsClO_4$	$3.98\cdot10^{-3}$	2.4
$CsHgCl_3$ (Cs^+, $HgCl_3^-$)	$2\cdot10^{-3}$	2.7

$CsIO_3$	$1\cdot10^{-2}$	2
$CsIO_4$	$4.37\cdot10^{-3}$	2.36
$CsMnO_4$	$8.32\cdot10^{-5}$	4.08
$CsReO_4$	$3.98\cdot10^{-4}$	3.4
$Cu(IO_3)_2$	$7.41\cdot10^{-8}$	7.13
$Cu(OH)_2$ (Cu^{2+}, $2OH^-$)	$2.19\cdot10^{-20}$	19.66
$Cu(OH)_2$ ($CuOH^+$, OH^-)	$2.19\cdot10^{-13}$	12.66
$Cu_2(OH)_2CO_3$	$1.66\cdot10^{-34}$	33.78
$Cu_2Fe(CN)_6$	$1.29\cdot10^{-16}$	15.89
Cu_2O ($2Cu^+$, OH^-)	$1\cdot10^{-14}$	14
$Cu_2P_2O_7$	$8.32\cdot10^{-16}$	15.08
Cu_2S	$2.51\cdot10^{-48}$	47.6
$Cu_3(AsO_4)_2$	$7.59\cdot10^{-36}$	35.12
CuBr	$5.25\cdot10^{-9}$	8.28
CuC_2O_4	$3.16\cdot10^{-8}$	7.5
CuCl	$1.2\cdot10^{-6}$	5.92
CuCN	$3.24\cdot10^{-20}$	19.49
$CuCO_3$	$2.51\cdot10^{-10}$	9.6
$CuCrO_4$	$3.63\cdot10^{-6}$	5.44
CuI	$1.1\cdot10^{-12}$	11.96
CuN_3	$5.01\cdot10^{-9}$	8.3
CuS	$6.31\cdot10^{-36}$	35.2
CuSCN	$4.79\cdot10^{-15}$	14.32
CuSe	$1\cdot10^{-49}$	49
$CuSeO_3$	$2.09\cdot10^{-8}$	7.68
$CuWO_4$	$1\cdot10^{-5}$	5
$Fe(OH)_2$ (Fe^{2+}, $2OH^-$)	$1\cdot10^{-15}$	15
$Fe(OH)_2$ ($FeOH^+$, OH^-)	$5.01\cdot10^{-10}$	9.3
$Fe(OH)_3$ ($Fe(OH)_2^+$, OH^-)	$3.98\cdot10^{-17}$	16.4
$Fe(OH)_3$ (Fe^{3+}, $3OH^-$)	$3.16\cdot10^{-38}$	37.5
$Fe(OH)_3$ ($FeOH^{2+}$, $2OH^-$)	$2\cdot10^{-26}$	25.7
$Fe_2(SeO_3)_3$	$2\cdot10^{-31}$	30.7
$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	$3.02\cdot10^{-41}$	40.52
$FeAsO_4$	$5.75\cdot10^{-21}$	20.24
FeC_2O_4	$2\cdot10^{-7}$	6.7
$FeCO_3$	$3.47\cdot10^{-11}$	10.46
$FePO_4$	$1.29\cdot10^{-22}$	21.89
FeS	$5.01\cdot10^{-18}$	17.3

FeS_2 (Fe^{2+}, S_2^{2-})	$6.31\cdot10^{-31}$	30.2
FeSe	$1\cdot10^{-26}$	26
$Ga(OH)_3$	$7.08\cdot10^{-36}$	35.15
$Ga_4[Fe(CN)_6]_3$	$1.51\cdot10^{-34}$	33.82
GeO_2 (Ge^{4+}, $4OH^-$)	$1\cdot10^{-57}$	57
GeS	$3.16\cdot10^{-35}$	34.5
$HfO(OH)_2$ (HfO^{2+}, $2OH^-$)	$3.98\cdot10^{-26}$	25.4
$Hg_2(IO_3)_2$ (Hg_2^{2+}, $2IO_3^-$)	$1.95\cdot10^{-13}$	12.71
$Hg_2(SCN)_2$ (Hg_2^{2+}, $2SCN^-$)	$3.02\cdot10^{-20}$	19.52
Hg_2Br_2 (Hg_2^{2+}, $2OH^-$)	$5.75\cdot10^{-23}$	22.24
$Hg_2C_2O_4$ (Hg_2^{2+}, $C_2O_4^{2-}$)	$1\cdot10^{-13}$	13
Hg_2Cl_2 (Hg_2^{2+}, $2Cl^-$)	$1.32\cdot10^{-18}$	17.88
Hg_2CO_3 (Hg_2^{2+}, CO_3^{2-})	$8.91\cdot10^{-17}$	16.05
Hg_2CrO_4 (Hg_2^{2+}, CrO_4^{2-})	$2\cdot10^{-9}$	8.7
Hg_2HPO_4 (Hg_2^{2+}, HPO_4^{2-})	$3.98\cdot10^{-13}$	12.4
Hg_2I_2 (Hg_2^{2+}, $2I^-$)	$4.47\cdot10^{-29}$	28.35
Hg_2O (Hg_2^{2+}, $2OH^-$)	$1.58\cdot10^{-23}$	22.8
Hg_2S (Hg_2^{2+}, S_2^-)	$1\cdot10^{-47}$	47
Hg_2SeO_3 (Hg_2^{2+}, SeO_3^{2-})	$6.31\cdot10^{-15}$	14.2
Hg_2SO_3 (Hg_2^{2+}, SO_3^{2-})	$1\cdot10^{-27}$	27
Hg_2SO_4 (Hg_2^{2+}, SO_4^{2-})	$6.76\cdot10^{-7}$	6.17
Hg_2WO_4 (Hg_2^{2+}, WO_4^{2-})	$1.1\cdot10^{-17}$	16.96
HgO (Hg_2^+, $2OH^-$)	$3.02\cdot10^{-26}$	25.52
HgS (красный)	$3.98\cdot10^{-53}$	52.4
HgS (черный)	$1.58\cdot10^{-52}$	51.8
HgSe	$1\cdot10^{-59}$	59
$In(IO_3)_3$	$3.16\cdot10^{-3}$	2.5
$In(OH)_3$	$5.01\cdot10^{-34}$	33.3
In_2S_3	$1\cdot10^{-88}$	88
$In_4[Fe(CN)_6]_3$	$1.91\cdot10^{-44}$	43.72
Ir_2O_3 ($2Ir^{3+}$, $6OH^-$)	$2\cdot10^{-48}$	47.7
IrO_2 (Ir^{4+}, $4OH^-$)	$1.58\cdot10^{-72}$	71.8
IrS_2	$1\cdot10^{-75}$	75
$K(C_6H_5)_4B$ (K^+, $(C_6H_5)_4B^-$)	$2.24\cdot10^{-8}$	7.65
K_2GeF_6 ($2K^+$, GeF_6^{2-})	$3.02\cdot10^{-5}$	4.52
K_2HfF_6 ($2K^+$, HfF_6^{2-})	$2\cdot10^{-3}$	2.7
K_2IrCl_6 ($2K^+$, $IrCl_6^{2-}$)	$6.76\cdot10^{-5}$	4.17
$K_2NaCo(NO_2)_6$ ($2K^+$, Na^+, $Co(NO_2)_6^{3-}$)	$2.19\cdot10^{-11}$	10.66

K_2PdCl_4 ($2K^+$, $PdCl_4^{2-}$)	$1.26\cdot10^{-5}$	4.9
K_2PdCl_6 ($2K^+$, $PdCl_6^{2-}$)	$6.31\cdot10^{-6}$	5.2
K_2PtCl_4 ($2K^+$, $PtCl_4^{2-}$)	$7.94\cdot10^{-3}$	2.1
K_2PtCl_6 ($2K^+$, $PtCl_6^{2-}$)	$1.1\cdot10^{-5}$	4.96
K_2PtFe_6 ($2K^+$, PtF_6^{2-})	$2.88\cdot10^{-5}$	4.54
K_2SiF_6	$8.71\cdot10^{-7}$	6.06
$K_2Ti\ F_6$ ($2K^+$, TiF_6^{2-})	$5.01\cdot10^{-4}$	3.3
K_2ZrF_6 ($2K^+$, ZrF_6^{2-})	$5.01\cdot10^{-4}$	3.3
K_3AlF_6 ($3K^+$, AlF_3^{3-})	$1.58\cdot10^{-9}$	8.8
$K_3Co(NO_2)_6$ (K^+, $Co(NO_2)_6^{3-}$)	$4.27\cdot10^{-10}$	9.37
KBF_4 (K^+, BF_4^-)	$2\cdot10^{-3}$	2.7
KBH_4 (K^+, BH_4^-)	$1.26\cdot10^{-3}$	2.9
$KClO_4$	0.011	1.97
KIO_4	$8.32\cdot10^{-4}$	3.08
$KReO_4$	$1.91\cdot10^{-3}$	2.72
$La(BrO_3)_3$	$3.16\cdot10^{-3}$	2.5
$La(IOs)_3$	$6.17\cdot10^{-12}$	11.21
$La(OH)_3$	$2\cdot10^{-19}$	18.7
$La_2(C_2O_4)_3$	$2.51\cdot10^{-27}$	26.6
$La_2(MoO_4)_3$	$3.98\cdot10^{-21}$	20.4
$La_2(SO_4)_3$	$3.16\cdot10^{-5}$	4.5
La_2S_3	$2\cdot10^{-13}$	12.7
Li_2CO_3	$3.98\cdot10^{-3}$	2.4
Li_3PO_4	$3.16\cdot10^{-9}$	8.5
LiF	$3.8\cdot10^{-3}$	2.42
LiOH	0.04	1.4
$Mg(IO_3)_2$	$3.16\cdot10^{-3}$	2.5
$Mg(NH_4)_2Fe(CN)_6$	$3.98\cdot10^{-8}$	7.4
$Mg(OH)_2$ (Mg^{2+}, $2OH^-$)	$1.82\cdot10^{-11}$	10.74
$Mg(OH)_2$ ($MgOH^+$, OH^-) (после старения)	$2.29\cdot10^{-7}$	6.64
$Mg(OH)_2$ (свежеосажденный)	$6.03\cdot10^{-10}$	9.22
$Mg_3(AsO_4)_2$	$2.09\cdot10^{-20}$	19.68
$Mg_3(PO_4)_2$	$1\cdot10^{-13}$	13
MgC_2O_4	$7.94\cdot10^{-5}$	4.1
$MgCO_3$	$2.14\cdot10^{-5}$	4.67
MgF_2	$6.46\cdot10^{-9}$	8.19
$MgK_2Fe(CN)_6$	$5.01\cdot10^{-9}$	8.3
$MgNH_4PO_4$	$2.51\cdot10^{-13}$	12.6

$MgSeO_3$	$1.29\cdot10^{-5}$	4.89
$MgSO_3$	$3.16\cdot10^{-3}$	2.5
$Mn(OH)_2$ (Mn^{2+}, $2OH^-$)	$1.91\cdot10^{-13}$	12.72
$Mn(OH)_2$ ($MnOH^+$, OH^-)	$1.51\cdot10^{-9}$	8.82
$Mn(OH)_3$	$1\cdot10^{-36}$	36
$Mn_2Fe(CN)_6$	$7.94\cdot10^{-13}$	12.1
$Mn_3(AsO_4)_2$	$1.91\cdot10^{-29}$	28.72
MnC_2O_4	$5.01\cdot10^{-6}$	5.3
$MnCO_3$	$1.82\cdot10^{-11}$	10.74
$MnNH_4PO_4$	$1\cdot10^{-12}$	12
MnS (зеленый)	$2.51\cdot10^{-13}$	12.6
MnS (телесного цвета)	$2.51\cdot10^{-10}$	9.6
$MnSeO_3$	$1.26\cdot10^{-7}$	6.9
$Mo(OH)_4$	$1\cdot10^{-50}$	50
Na_2BeF_4	$7.08\cdot10^{-3}$	2.15
Na_2SiF_6	$2.75\cdot10^{-4}$	3.56
$NaIO_4$	$3.16\cdot10^{-3}$	2.5
$NaSb(OH)_6$ (Na^+, $Sb(OH)_6^-$)	$3.98\cdot10^{-8}$	7.4
NH_3AlF_6	$4.07\cdot10^{-10}$	9.39
$Ni(ClO_3)_2$	$1\cdot10^{-4}$	4
$Ni(CN)_2$	$3.16\cdot10^{-23}$	22.5
$Ni(IO_3)_2$	$1.41\cdot10^{-8}$	7.85
$Ni(NH_3)_6(BF_4)_2$	$1\cdot10^{-6}$	6
$Ni(NH_3)_6(ReO_4)_2$	$5.13\cdot10^{-4}$	3.29
$Ni(OH)_2$ (после старения)	$6.31\cdot10^{-18}$	17.2
$Ni(OH)_2$ (свежеосажденная)	$2\cdot10^{-15}$	14.7
$Ni_2Fe(CN)_6$	$1.29\cdot10^{-15}$	14.89
$Ni_2P_2O_7$	$1.7\cdot10^{-13}$	12.77
$Ni_3(AsO_4)_2$	$3.09\cdot10^{-26}$	25.51
NiC_2O_4	$3.98\cdot10^{-10}$	9.4
$NiCO_3$	$1.35\cdot10^{-7}$	6.87
NiS α	$3.16\cdot10^{-19}$	18.5
NiS β	$1\cdot10^{-24}$	24
NiS γ	$2\cdot10^{-26}$	25.7
$NiSeO_3$	$1\cdot10^{-5}$	5
$NpO_2(OH)_2$ (NpO_2^{2+}, $2OH^-$)	$2.51\cdot10^{-22}$	21.6
$Pb(BrO_3)_2$	$7.94\cdot10^{-6}$	5.1
$Pb(IO_3)_2$	$2.63\cdot10^{-13}$	12.58

$Pb(N_3)_2$	$2.57\cdot10^{-9}$	8.59
$Pb(OH)_2$ (Pb^{2+}, $2OH^-$)	$1.1\cdot10^{-20}$	19.96
$Pb(OH)_2$ ($PbOH^+$, OH^-)	$8.71\cdot10^{-14}$	13.06
$Pb(OH)_4$	$6.31\cdot10^{-71}$	70.2
$Pb(SCN)_2$	$2\cdot10^{-5}$	4.7
$Pb_2Fe(CN)_6$	$3.47\cdot10^{-15}$	14.46
$Pb_3(AsO_4)_2$	$4.07\cdot10^{-36}$	35.39
$Pb_3(PO_4)_2$	$7.94\cdot10^{-43}$	42.1
Pb_3O_4 ($2Pb^{2+}$, PbO_4^{4-})	$5.25\cdot10^{-51}$	50.28
$Pb_5(PO_4)_3Cl$	$7.59\cdot10^{-80}$	79.12
$PbBr_2$	$9.12\cdot10^{-6}$	5.04
PbC_2O_4	$4.79\cdot10^{-10}$	9.32
$PbCl_2$	$1.62\cdot10^{-5}$	4.79
PbClF	$2.82\cdot10^{-9}$	8.55
$PbCO_3$	$7.41\cdot10^{-14}$	13.13
$PbCrO_4$	$1.78\cdot10^{-14}$	13.75
PbF_2	$2.69\cdot10^{-8}$	7.57
PbI_2	$1.05\cdot10^{-9}$	8.98
$PbMoO_4$	$3.98\cdot10^{-6}$	5.4
PbO_2 (Pb^{4+}, $4OH^-$)	$3.16\cdot10^{-66}$	65.5
PbOHBr	$2\cdot10^{-15}$	14.7
PbOHCl	$2\cdot10^{-14}$	13.7
$PbPO_3F$	$1\cdot10^{-7}$	7
PbS	$2.51\cdot10^{-27}$	26.6
PbS_2O_3	$3.98\cdot10^{-7}$	6.4
$PbSeO_3$	$3.16\cdot10^{-12}$	11.5
$PbSeO_4$	$1.45\cdot10^{-7}$	6.84
$PbSO_4$	$1.58\cdot10^{-8}$	7.8
PbSy	$1\cdot10^{-38}$	38
$PbWO_4$	$4.47\cdot10^{-7}$	6.35
$Po(SO_4)_2$	$2.63\cdot10^{-7}$	6.58
PoS	$5.01\cdot10^{-29}$	28.3
$Pt(OH)_2$	$1\cdot10^{-35}$	35
$PtBr_4$	$3.16\cdot10^{-41}$	40.5
$PtCl_4$	$7.94\cdot10^{-29}$	28.1
PtO_2 (Pt^{4+}, $4OH^-$)	$1.58\cdot10^{-72}$	71.8
PtS	$7.94\cdot10^{-73}$	72.1
$Pu(IO_3)_4$	$5.01\cdot10^{-13}$	12.3

$Pu(OH)_3$	$2\cdot10^{-20}$	19.7
$Pu(OH)_4$	$1\cdot10^{-52}$	52
$PuO_2(OH)_2$ (PuO_2^{2+}, $2OH^-$)	$3.16\cdot10^{-21}$	20.5
PuO_2OH (PuO_2^+, OH^-)	$1\cdot10^{-3}$	3
$Ra(IO_3)_2$	$8.71\cdot10^{-10}$	9.06
$Ra(NO_3)_2$	$6.17\cdot10^{-3}$	2.21
$RaSO_4$	$4.27\cdot10^{-11}$	10.37
Rb_2PtCl_2 ($2Rb^+$, $PtCl_6^{2-}$)	$6.31\cdot10^{-8}$	7.2
Rb_2PtF_6 ($2Rb^+$, PtF_6^{2-})	$7.59\cdot10^{-7}$	6.12
Rb_2SiF_6	$5.01\cdot10^{-7}$	6.3
Rb_2TiF_6	$5.5\cdot10^{-5}$	4.26
$Rb_3Co(NO_2)_6$ ($3Rb^+$, $Co(NO_2)_6^{3-}$)	$1.48\cdot10^{-15}$	14.83
$RbBF_4$	$1\cdot10^{-3}$	3
$RbBH_4$	$2.51\cdot10^{-4}$	3.6
$RbBrO_3$	0.02	1.7
$RbClO_4$	$2.51\cdot10^{-3}$	2.6
$RbIO_4$	$5.5\cdot10^{-4}$	3.26
$RbMnO_4$	$2.88\cdot10^{-3}$	2.54
$RbReO_4$	$9.55\cdot10^{-4}$	3.02
Rh_2O_3 (Rh^{3+}, $3OH^-$)	$2\cdot10^{-48}$	47.7
Ru_2O_3 (Ru^{3+}, $3OH^-$)	$1\cdot10^{-36}$	36
Sb_2O_3 (Sb^{3+}, $3OH^-$)	$3.98\cdot10^{-42}$	41.4
Sb_2O_3 (SbO^+, OH^-)	$7.94\cdot10^{-18}$	17.1
Sb_2S_3	$1.58\cdot10^{-93}$	92.8
$Sc(OH)_3$	$1\cdot10^{-27}$	27
$Sn(OH)_4$	$1\cdot10^{-57}$	57
$Sn_2(OH)_2$ (Sn^{2+}, $2OH^-$)	$6.31\cdot10^{-27}$	26.2
$Sn_2(OH)_2$ ($SnOH^+$, OH^-)	$4.57\cdot10^{-15}$	14.34
SnI_2	$1\cdot10^{-4}$	4
SnS	$1\cdot10^{-25}$	25
$Sr(IO_3)_2$	$3.31\cdot10^{-7}$	6.48
$Sr(OH)_2$	$3.16\cdot10^{-4}$	3.5
$Sr_3(AsO_4)_2$	$1.62\cdot10^{-18}$	17.79
$Sr_3(PO_4)_2$	$1\cdot10^{-31}$	31
SrC_2O_4	$5.62\cdot10^{-8}$	7.25
$SrCO_3$	$1.1\cdot10^{-10}$	9.96
$SrCrO_4$	$3.63\cdot10^{-5}$	4.44
SrF_2	$2.45\cdot10^{-9}$	8.61

$SrMoO_4$	$2\cdot10^{-7}$	6.7
$SrPO_3F$	$3.16\cdot10^{-3}$	2.5
$SrSeO_3$	$8.51\cdot10^{-7}$	6.07
$SrSiF_6$	0.015	1.82
$SrSO_3$	$3.98\cdot10^{-8}$	7.4
$SrSO_4$	$3.24\cdot10^{-7}$	6.49
$SrWO_4$	$1.7\cdot10^{-10}$	9.77
$Te(OH)_4$	$3.02\cdot10^{-54}$	53.52
$Th(C_2O_4)_2$	$2\cdot10^{-5}$	4.7
$Th(IO_3)_4$	$2.51\cdot10^{-15}$	14.6
$Th(OH)_4$	$3.16\cdot10^{-45}$	44.5
$Th(SO_4)_2$	$3.98\cdot10^{-3}$	2.4
$Th_3(PO_4)_4$	$2.57\cdot10^{-79}$	78.59
$TiO(OH)_2$ (TiO^{2+}, $2OH^-$)	$1\cdot10^{-29}$	29
$Tl(OH)_3$	$6.31\cdot10^{-46}$	45.2
Tl_2CO_3	$3.98\cdot10^{-3}$	2.4
Tl_2CrO_4	$9.77\cdot10^{-13}$	12.01
Tl_2PtCl_6	$3.98\cdot10^{-12}$	11.4
Tl_2S	$5.01\cdot10^{-21}$	20.3
$Tl_2S_2O_3$	$2\cdot10^{-7}$	6.7
Tl_2SO_3	$6.31\cdot10^{-4}$	3.2
Tl_2SO_4	$3.98\cdot10^{-3}$	2.4
$Tl_3Co(NO_2)_6$ ($3Tl^+$, $Co(NO_2)_6^{3-}$)	$1\cdot10^{-16}$	16
Tl_3PO_4	$6.61\cdot10^{-8}$	7.18
$Tl_4Fe(CN)_6$	$5.01\cdot10^{-10}$	9.3
$Tl_4V_2O_7$	$1\cdot10^{-11}$	11
TlBr	$3.89\cdot10^{-6}$	5.41
$TlBrO_3$	$3.89\cdot10^{-4}$	3.41
TlCl	$1.74\cdot10^{-4}$	3.76
$TlClO_4$	0.04	1.4
TlI	$6.46\cdot10^{-8}$	7.19
$TlIO_3$	$3.09\cdot10^{-6}$	5.51
$TlReO_4$	$1.2\cdot10^{-5}$	4.92
TlSCN	$1.7\cdot10^{-4}$	3.77
$TlVO_3$	$1\cdot10^{-5}$	5
$U(OH)_3$	$1\cdot10^{-19}$	19
$U(OH)_4$	$1\cdot10^{-45}$	45
$UO_2(IO_3)_2$	$3.16\cdot10^{-8}$	7.5

$UO_2(OH)_2$ (UO_2^{2+}, $2OH^-$)	$1\cdot10^{-22}$	22
$UO_2C_2O_4$	$3.98\cdot10^{-4}$	3.4
UO_2HAsO_4 (UO_2^{2+}, $HAsO_4^{2-}$)	$3.16\cdot10^{-11}$	10.5
UO_2HPO_4 (UO_2^{2+}, HPO_4^{2-})	$2.14\cdot10^{-11}$	10.67
UO_2KAsO_4	$2.51\cdot10^{-23}$	22.6
UO_2KPO_4	$7.76\cdot10^{-24}$	23.11
UO_2NaAsO_4	$1.35\cdot10^{-22}$	21.87
$UO_2NH_4AsO_4$	$1.7\cdot10^{-24}$	23.77
$UO_2NH_4PO_4$	$4.37\cdot10^{-27}$	26.36
V_2O_5 (VO_2^+, OH^-)	$1.58\cdot10^{-15}$	14.8
$VO(OH)_2$	$7.41\cdot10^{-23}$	22.13
$W(OH)_4$	$1\cdot10^{-50}$	50
$Y(OH)_3$	$6.31\cdot10^{-25}$	24.2
$Zn(CN)_2$	$2.57\cdot10^{-13}$	12.59
$Zn(IO_3)_2$	$2\cdot10^{-8}$	7.7
$Zn(OH)_2$ (Zn^{2+}, $2OH^-$)	$7.08\cdot10^{-18}$	17.15
$Zn(OH)_2$ ($ZnOH^+$, OH^-)	$1.78\cdot10^{-13}$	12.75
$Zn_2Fe(CN)_6$	$4.07\cdot10^{-16}$	15.39
$Zn_3(AsO_4)_2$	$1.07\cdot10^{-27}$	26.97
$Zn_3(PO_4)_2$	$9.12\cdot10^{-33}$	32.04
ZnC_2O_4	$1.58\cdot10^{-9}$	8.8
$ZnCO_3$	$1.45\cdot10^{-11}$	10.84
$ZnHg(SCN)_4$ (Zn^{2+}, $Hg(SCN)_4^{2-}$)	$2.19\cdot10^{-7}$	6.66
ZnS α (сфагерит)	$1.58\cdot10^{-24}$	23.8
ZnS β	$2.51\cdot10^{-22}$	21.6
ZnSe	$1\cdot10^{-31}$	31
$ZnSeO_3$	$2.57\cdot10^{-7}$	6.59
$Zr(OH)_4$ ($Zr(OH)_2^{2+}$, $2OH^-$)	$3.16\cdot10^{-26}$	25.5
$Zr(OH)_4$ (Zr^{4+}, $4OH^-$)	$1.1\cdot10^{-54}$	53.96
$Zr_3(PO_4)_4$	$1\cdot10^{-132}$	132
$ZrO(OH)_2$	$2\cdot10^{-24}$	23.7

19.4 Константы комплексообразования катионов металлов

В таблицах ниже приведены термодинамические константы образования комплексов металлов с неорганическими и органическими лигандами (L). Приведены суммартные устойчивости β^0 для реакций вида:

$$M+iL \rightleftarrows ML_i$$

$$\beta_i^0 = \frac{a_{\mathrm{ML_i}}}{a_{\mathrm{M}} a_L^i}$$

где a_M, a_L, a_{MLi} – концентрации ионов или молекул.

Комплекс	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
$Ag(NH_3)_2^+$	$2{,}09\cdot10^3$	$1{,}62\cdot10^7$				
$Ag(CN)_4^{3-}$		$7{,}08\cdot10^{19}$	$3{,}55\cdot10^{20}$	$2{,}63\cdot10^{19}$		
$Ag(SCN)_4^{3-}$	$5{,}62\cdot10^4$	$1{,}69\cdot10^8$	$2{,}82\cdot10^9$	$4{,}68\cdot10^9$		
$AgCl_4^{3-}$	$1{,}10\cdot10^3$	$1{,}74\cdot10^5$	$1{,}10\cdot10^5$	$1{,}38\cdot10^5$		
$Al(OH)_4^-$	$1{,}10\cdot10^9$	$5{,}01\cdot10^{18}$	$1{,}0\cdot10^{27}$	$1{,}00\cdot10^{33}$		
$Al(H_2PO_4)_3$	10^3	$2{,}00\cdot10^5$	$3{,}98\cdot10^7$			
$Cd(NH_3)_4^{2+}$	$3{,}24\cdot10^2$	$2{,}95\cdot10^4$	$5{,}89\cdot10^5$	$3{,}63\cdot10^6$		
$Cd(C_2O_4)_2^{2-}$	$1{,}00\cdot10^4$	$4{,}57\cdot10^5$				
$Cd(CN)_4^{2-}$	$1{,}51\cdot10^5$	$3{,}98\cdot10^9$	$8{,}32\cdot10^{13}$	$1{,}29\cdot10^{17}$		
CdI_4^{2-}	$1{,}91\cdot10^2$	$2{,}69\cdot10^3$	$3{,}09\cdot10^4$	$2{,}57\cdot10^5$		
$Co(NH_3)_6^{2+}$	97,7	$3{,}16\cdot10^3$	$2{,}69\cdot10^4$	$1{,}18\cdot10^5$	$1{,}35\cdot10^5$	$2{,}45\cdot10^4$
$Cu(NH_3)_6^{2+}$	$9{,}77\cdot10^3$	$2{,}14\cdot10^7$	$1{,}15\cdot10^{10}$	$1{,}07\cdot10^{12}$		
$Cu(CN)_4^{3-}$		$1{,}00\cdot10^{24}$	$3{,}98\cdot10^{28}$	$2{,}00\cdot10^{30}$		
$Cu(C_2O_4)_2^{2-}$	$5{,}01\cdot10^6$	$2{,}51\cdot10^{10}$				
$FeCl_2$	2,29	2,51				
$FeHPO_4^+$	$2{,}24\cdot10^9$					
$Fe(Ox)_3$	$2{,}0\cdot10^{12}$	$3{,}98\cdot10^{23}$	$7{,}94\cdot10^{33}$			
HgI_4^{2-}	$7{,}41\cdot10^{12}$	$6{,}61\cdot10^{23}$	$3{,}98\cdot10^{27}$	$1{,}51\cdot10^{30}$		
$HgBr_4^{2-}$	$1{,}12\cdot10^9$	$2{,}14\cdot10^{17}$	$5{,}50\cdot10^{19}$	$4{,}37\cdot10^{21}$		
$HgCl_4^{2-}$	$5{,}50\cdot10^6$	$1{,}66\cdot10^{13}$	$1{,}18\cdot10^{14}$	$1{,}66\cdot10^{16}$		
LaF^{2+}	$3{,}63\cdot10^3$					
$Ni(OH)_3^-$	$9{,}33\cdot10^4$	$3{,}55\cdot10^8$	$2{,}14\cdot10^{11}$			
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	$4{,}68\cdot10^2$	$4{,}17\cdot10^4$	$2{,}51\cdot10^6$	$2{,}09\cdot10^7$	$1{,}26\cdot10^8$	$1{,}02\cdot10^8$
$Ni(HD)_2$	$2{,}2\cdot10^{17}$					
$Pb(OH)_3^-$	$7{,}94\cdot10^6$	$6{,}31\cdot10^{10}$	$2{,}00\cdot10^{11}$			
$PbBr_4^{2-}$	$1{,}70\cdot10^2$	$1{,}00\cdot10^3$	$6{,}76\cdot10^2$	$8{,}51\cdot10^2$		
PbI_4^{2-}	18,2	$1{,}41\cdot10^3$	$8{,}32\cdot10^3$	$2{,}95\cdot10^4$		
$Pb(Ac)_4^{2-}$	$3{,}31\cdot10^2$	$8{,}91\cdot10^3$	$2{,}51\cdot10^6$	$3{,}16\cdot10^8$		
$Zn(OH)_4^{2-}$	$2{,}51\cdot10^6$	$2{,}00\cdot10^{11}$	$1{,}38\cdot10^{13}$	$4{,}57\cdot10^{14}$		

19.5 Константы устойчивости некоторых ионов металлов с ЭДТА (I = 0,1, 25 ^{0}C)

Катион	β_{MY}	Катион	β_{MY}
Al(III)	$1{,}35\cdot10^{16}$	Cu(II)	$6{,}31\cdot10^{18}$
Ba(II)	$6{,}03\cdot10^7$	Fe(III)	$1{,}69\cdot10^{24}$
Ca(II)	$3{,}72\cdot10^{10}$	Mg(II)	$1{,}32\cdot10^9$
Cd(II)	$3{,}89\cdot10^{16}$	Ni(II)	$4{,}17\cdot10^{18}$
Co(II)	$1{,}62\cdot10^{16}$	Zn(II)	$3{,}16\cdot10^{16}$

19.6 Значения α_{Y4-} в растворе ЭДТА при различных pH

pH	α_{Y4-}	*pH*	α_{Y4-}
1,0	$2,1\cdot10^{-18}$	7,0	$4,8\cdot10^{-4}$
2,0	$3,7\cdot10^{-14}$	8,0	$5,4\cdot10^{-3}$
3,0	$2,5\cdot10^{-11}$	9,0	$5,2\cdot10^{-3}$
4,0	$3,6\cdot10^{-9}$	10,0	$3,5\cdot10^{-1}$
5,0	$3,5\cdot10^{-7}$	11,0	$8,5\cdot10^{-1}$
6,0	$2,2\cdot10^{-5}$	12,0	$9,8\cdot10^{-1}$

19.7 Значения Q – критерия

N	Доверительная вероятность		
	0,90	**0,95**	**0,99**
3	0,94	0,98	0,99
4	0,76	0,85	0,93
5	0,64	0,73	0,82
6	0,56	0,64	0,74
7	0,51	0,59	0,68
8	0,47	0,54	0,63
9	0,44	0,51	0,60
10	0,41	0,48	0,57

19.8 Значение t для различной доверительной вероятности

Число степеней свободы f	Доверительная вероятность			
	0,90	**0,95**	**0,99**	**0,999**
1	6,31	12,7	63,6	636
2	2,92	4,30	9,93	31,6
3	2,35	3,18	5,84	12,9
4	2,13	2,78	4,60	8,61
5	2,02	2,57	4,03	6,86
6	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,90	2,37	3,50	5,41
8	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,81	2,23	3,17	4,59
11	1,80	2,20	3,11	4,44
12	1,78	2,18	3,06	4,32
13	1,77	2,16	3,01	4,22
14	1,76	2,15	2,98	4,14
15	1,75	2,13	2,95	4,07

20	1,73	2,09	2,85	3,85
30	1,70	2,04	2,75	3,65
40	1,68	2,02	2,70	3,55
60	1,67	2,00	2,66	3,46
∞	1,66	1,96	2,58	3,29

19.9 Значение F для доверительной вероятности 0,95 (уровень значимости p=0,05)

f_2 \ f_1	1	2	3	4	5	6	12	24	∞
1	164,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	244,9	249,0	254,3
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6	8,5
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8	5,6
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5	4,4
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8	3,7
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4	3,2
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1	2,9
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9	2,7
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7	2,5
11	4,8	4,0	3,6	3,4	3,2	3,1	2,8	2,6	2,4
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,5	2,3
13	4,7	3,8	3,4	3,2	3,0	2,9	2,6	2,4	2,2
14	4,6	3,7	3,3	3,1	3,0	2,9	2,5	2,3	2,1
15	4,5	3,7	3,3	3,1	2,9	2,8	2,5	2,3	2,1
16	4,5	3,6	3,2	3,0	2,9	2,7	2,4	2,2	2,0
17	4,5	3,6	3,2	3,0	2,8	2,7	2,4	2,2	2,0
18	4,4	3,6	3,2	2,9	2,8	2,7	2,3	2,1	1,9
19	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,9
20	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,8
22	4,3	3,4	3,1	2,8	2,7	2,6	2,2	2,0	1,8
24	4,3	3,4	3,0	2,8	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
26	4,2	3,4	3,0	2,7	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
28	4,2	3,3	3,0	2,7	2,6	2,4	2,1	1,9	1,7
30	4,2	3,3	2,9	2,7	2,5	2,4	2,1	1,9	1,6
40	4,1	3,2	2,9	2,6	2,5	2,3	2,0	1,8	1,5
120	3,9	3,1	2,7	2,5	2,3	2,2	1,8	1,6	1,3
∞	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5	1,0

20 Рекомендуемая литература

1. Основы аналитической химии: Учеб. Для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др.; Под ред. Ю. А. Золотова: В 2 кн. М., 2004. Кн. 1: Общие вопросы. Методы разделения.

2. Основы аналитической химии: Учеб. Для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др.; Под ред. Ю. А. Золотова: В 2 кн. М., 2004. Кн. 2: Методы химического анализа.

3. Основы аналитической химии: Задачи и вопросы / Под ред. Ю. А. Золотова. М., 2020.

4. Основы аналитической химии: Практ. руководство / Под ред. Ю. А. Золотова. М., 2018.

5. Физико-химические методы анализа: Практ. руководство / Под ред. В. Б. Алесковского. Л., 1988.

6. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М., 2017.

7. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. М., 2009.

8. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 2. Физико-химические методы анализа. М., 2009.

9. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. Лабораторный практикум: Пособие для вузов. М., 2006.

10. Сборник вопросов и задач по аналитической химии / Под ред. В. П. Васильева. М., 2006.

11. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М., 2001.

12. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: Учеб. Для вузов / А. Ф. Жуков, И. Ф. Колосова, В. В. Кузнецов и др.; Под ред. О. М. Петрухина. М., 2001.

13. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов: Учеб. Пособие. Воронеж, 2002.

14. *Дёрффель К.* Статистика в аналитической химии. М., 1994.

15. *Васильев А. В., Гриненко Е. В., Щукин А. О., Федулина Т. Г.* Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: Учебное пособие. СПб., 2007.

16. *Преч Э.* Определение строения оранических соединений. Таблицы спектральных данных. М., 2006.

17. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. / под ред. Б. Н. Тарасевич. М., 2012.