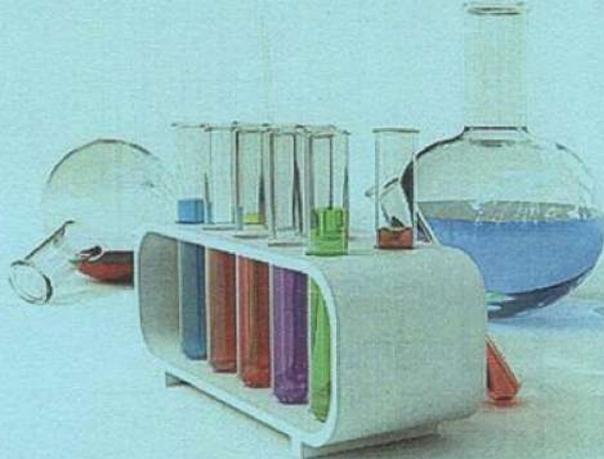


М.И. Базанов
Л.А. Кочергина
Р.П. Морозова
В.В. Черников



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

(электрохимические и хроматографические методы анализа)

Лабораторный практикум



Иваново 2012

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

М.И.Базанов, Л.А.Кочергина, Р.П. Морозова, В.В.Черников

Физико-химические методы анализа

(электрохимические и хроматографические методы анализа)

Лабораторный практикум

Под редакцией М.И. Базанова

Иваново 2012

УДК 543.06(07) + 543.2(07)

Базанов, М.И. Физико-химические методы анализа (электрохимические и хроматографические методы анализа): Лабораторный практикум/ М.И. Базанов, Л.А. Кочергина, Р.П. Морозова, В.В. Черников; под ред. М.И. Базанова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т.- Иваново, 2012. - 117 с. ISBN 978-5-9616-0442-9

Лабораторный практикум содержит материал, необходимый для изучения физико-химических методов анализа. В разделы «Кондуктометрия», «Высокочастотное титрование», «Потенциометрический метод анализа», «Амперометрическое и кулонометрическое титрование», «Хроматографический анализ» включены краткие теоретические сведения о методах, схемы и описания приборов, установок, порядок работы на них, приведены методики выполнения лабораторных работ, формулы для расчетов результатов анализа.

Тематика лабораторных работ позволяет дифференцировать практикум для специальностей органического и неорганического цикла.

Учебное пособие предназначено для студентов технологических факультетов ИГХТУ, обучающихся по системе бакалавриата и выполняющих практикум по физико-химическим методам анализа. Разработан ряд «гибридных» методов анализа, предназначенных для магистрантов

Табл. 8 . Ил. 40.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

доктор химических наук, проф. Лефедова О.В.(Ивановский государственный химико-технологический университет); доктор химических наук, проф. Козловский Е.В.(Ивановский государственный университет)

ISBN 978-5-9616-0442-9

© ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, 2012

ВВЕДЕНИЕ

Все методы анализа основаны на использовании зависимости физико-химического свойства вещества (аналитического сигнала) от природы вещества и его содержания в анализируемой пробе. Поскольку химические методы анализа не в состоянии удовлетворить многообразные запросы практики, большое значение приобретают физико-химические или инструментальные методы анализа. Использование этих методов позволило снизить **предел обнаружения** до $10^{-5} \dots 10^{-10} \%$.

Другой важной особенностью физико-химических методов анализа является их **экспрессность**. Современные квантометры позволяют проводить **анализ на расстоянии**. Важное практическое значение имеет дистанционный анализ в земных условиях, когда анализируются препараты высокой радиоактивности, токсичности.

Физико-химические методы позволяют **автоматизировать процесс анализа** или его некоторые стадии.

Определения с помощью физико-химических методов анализа могут быть выполнены **без разрушения анализируемого образца**, что имеет большое значение для некоторых отраслей промышленности.

Общее число физико-химических методов анализа довольно велико- оно составляет несколько десятков. Наибольшее значение среди них имеют следующие:

- 1) электрохимические методы;
- 2) хроматографические методы анализа.

1. Кондуктометрия

1.1. Краткие теоретические сведения

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении электрической проводимости (или сопротивления) раствора.

Зависимость электрической проводимости (χ) от концентрации может быть выражена формулой:

$$\chi = k \frac{SCU}{L}$$

где C - концентрация ионов;

S - площадь электродов;

U - подвижность ионов;

L - расстояние между электродами;

k - коэффициент пропорциональности.

Для данной пары электродов при неизменном расстоянии между ними величины L и S постоянны, тогда электрическая проводимость зависит только от концентрации ионов в растворе и их подвижности:

$$\chi = kCU$$

По ряду причин метод *прямой кондуктометрии* (анализ непосредственно по значениям электрической проводимости) относительно мало применяется в аналитической практике. Более широкое применение нашел метод косвенной кондуктометрии или метод *кондуктометрического титрования*. В этом случае на основании данных электрической проводимости определяют точку эквивалентности (ТЭ), которая фиксируется по резкому излому кривой, построенной в координатах “электрическая проводимость – объем титранта, мл”

В методе кондуктометрического титрования могут быть использованы любые химические реакции (осаждения, кислотно-основного взаимодействия и т.д.), в ходе которых достаточно заметно изменяется электрическая проводимость.

Метод кондуктометрического титрования имеет свои преимущества. Так, этим методом можно без затруднений проводить определения не только в прозрачных, но и в окрашенных и мутных растворах, анализировать как сравнительно концентрированные, так и разбавленные (до 10^{-6} М) растворы, широко использовать разнообразные типы реакций, просто и точно определять конечную точку титрования (по пересечению двух прямых), производить дифференцированное титрование смесей электролитов.

Но кондуктометрический метод анализа имеет и недостатки. Так, в ряде случаев в процессе титрования нарушается линейное изменение электрической проводимости (в начале титрования или вблизи ТЭ). Это происходит из-за смещения ионных равновесий и изменения равновесных концентраций ионов определяемого вещества, еще не вступивших в реакцию. Нелинейное изменение электрической проводимости вблизи

точки эквивалентности (ТЭ) объясняется обратимостью реакций, что приводит к закруглению кондуктометрических кривых.

1.2. Измерение электрической проводимости

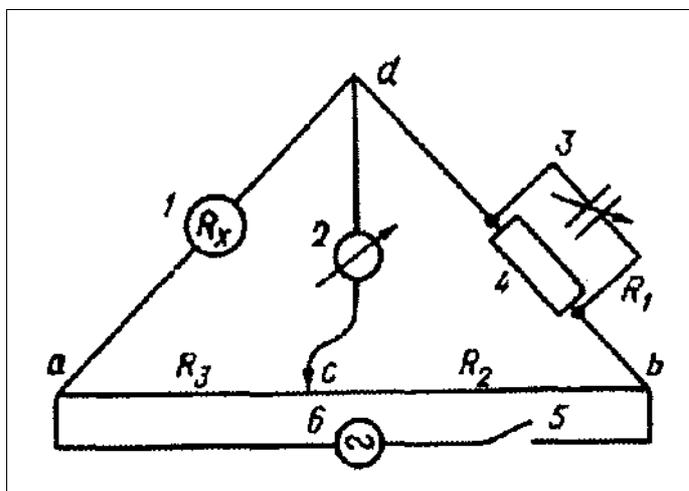


Рис. 1.1. Схема прибора для измерения электрической проводимости: 1 - сосуд с исследуемым раствором ; 2 – гальванометр ; 3 – конденсатор; 4 – постоянное сопротивление; 5 - выключатель; 6 – источник переменного тока

Сосуд для измерения электрической проводимости образует одно плечо мостовой схемы с сопротивлением R_x . Постоянное сопротивление R_1 образует другое плечо; калиброванная проволока “ab“ с движком “с” образует третье R_2 и четвертое R_3 плечи мостика. При замыкании цепи напряжение источника тока 6 подводится к точкам “а” и “b”. В точке “d” потенциал имеет промежуточное значение по сравнению с потенциалами в точках “а” и “b”. На ветви мостика R_2 - R_3 должна быть точка с таким же потенциалом, как и в точке “d”. Эту точку легко найти перемещением контакта “с” до тех пор, пока стрелка гальванометра не установится на нуль; в этот момент потенциалы точек “d” и “с” одинаковы. При этом отношение R_1/R_x равно отношению R_2/R_3 и

$$R_x = \frac{R_1 R_3}{R_2}.$$

Из этого соотношения легко найти сопротивление исследуемого раствора в электролитической ячейке, так как все три величины правой части уравнения известны. По величине сопротивления рассчитывают электрическую проводимость.

1.2.1. Кондуктометрическое титрование с применением кондуктометра КЭЛ-1.

Кондуктометр электронный лабораторный КЭЛ-1М предназначен для измерения удельной проводимости растворов. Схема установки для проведения кондуктометрического титрования приведена на рис. 1.2.

Собирают установку по схеме, представленной на рис. 1.2., тумблер 13 устанавливают в положение "калибровка", на переключателе диапазонов 4 нажимают клавишу "10⁻¹", включают прибор КЭЛ–ИМ в сеть. Прибор прогревают 15 минут.

Порядок работы

1. Очищают поверхность платиновых электродов рабочей ячейки 16, для чего наливают в нее раствор HNO₃ (1:1) до полного погружения электродов, выдерживают 2–3 минуты и сливают раствор назад в склянку с HNO₃ (но не в раковину!). Ячейку тщательно промывают сначала водопроводной, затем – дистиллированной водой.
2. В соответствии с заданием бюретку заполняют раствором титранта, а ячейку – анализируемым раствором. При необходимости в ячейку добавляют дистиллированную воду до полного погружения электродов. Опускают на дно ячейки мешалку – магнит, включают магнитную мешалку и регулируют обороты таким образом, чтобы в растворе не было глубокого воздушного конуса.
3. Проводят калибровку прибора КЭЛ–ИМ. Для этого нажимают на ручку 9 и, вращая ее, устанавливают стрелку прибора на деление "50". В режиме "калибровка" к прибору подключен резистор 14 с сопротивлением 200 Ом, электрическая проводимость которого равна

$\chi = \frac{1}{R} = 5 \cdot 10^{-3}$ См (сименс). Тогда электропроводность находится по формуле:

$$\chi = \Pi \cdot D \cdot 10^{-3} \text{ См},$$

где Π – показания шкалы микроамперметра; D – множитель, соответствующий нажатой клавише переключателя диапазонов (при калибровке он равен "10⁻¹").

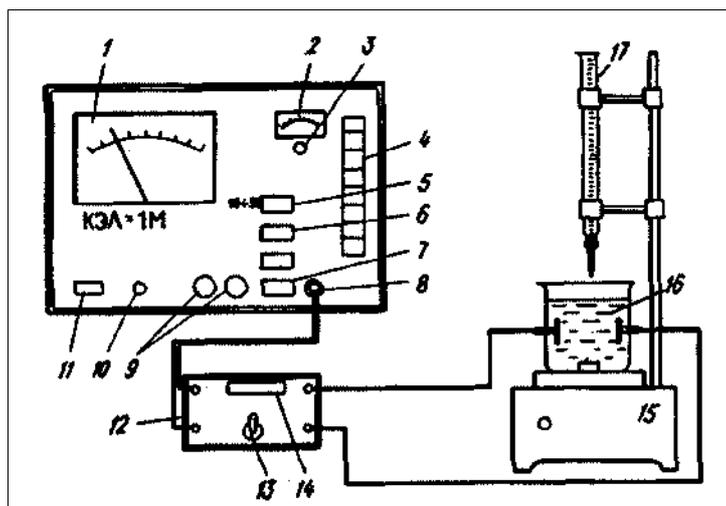


Рис. 1.2. Схема установки для кондуктометрического титрования:

- 1 – показывающий прибор; 2 – шкальное устройство корректора;
- 3 – ручка корректора постоянной; 4 – переключатель диапазонов; 5 – кнопка включения поддиапазона (10-50); 6 – кнопка корректора постоянной; 7 – кнопка "калибровка"; 8 – гнездо подключения ка-

либровочной приставки; 9 – регуляторы калибровки; 10 – индикатор включения прибора; 11 - кнопка включения прибора в сеть; 12 - калибровочная приставка; 13 - переключатель режимов "калибровка"- "работа"; 14 – калибровочный резистор; 15 - магнитная мешалка; 16 - рабочая ячейка с платиновыми электродами; 17 – бюретка с раствором титранта.

4. Устанавливают тумблер 13 в режим "работа" (кнопку "калибровка" на панели прибора отжать). В этом режиме к прибору подключена ячейка 16. Если показания прибора не превышают 50, то для увеличения точности измерений следует нажать клавишу 5. В этом случае электропроводность вычисляется по формуле:

$$\chi = 0,5 ПД 10^{-3}$$

5. Проводят титрование исследуемого раствора. Титрант добавляют из бюретки порциями по 0,5 мл, каждый раз записывая в таблицу значения электропроводности κ и объем титранта.

Таблица 1.1.

I титрование		II титрование	
Объем титранта V, мл	κ	Объем титранта V, мл	κ

Точки эквивалентности соответствуют изломам на кривой титрования, построенной в координатах " $\kappa - V$ (объем титранта), мл".

6. По окончании работы тумблер 13 переводят в положение "калибровка" и отключают прибор.

1.2.2. Кондуктометрические измерения прибором кондуктометр АНИОН 4100



Рис. 1.3. Кондуктометр АНИОН 4100

Кондуктометры серии АНИОН-4100 многодиапазонные с малой относительной погрешностью измерения удельной электропроводности (УЭП). При градуировке кондуктометра в каждом из-под диапазонов автоматически определяется "своё" значение К. Это несколько усложняет поверку - зато обеспечивает малую погрешность измерений в широком диапазоне измеряемых значений УЭП.

Для обеспечения погрешности измерений, указанной в паспорте, необходимо содержать в чистоте датчик ДКВ. При измерениях на его поверхностях задерживаются остатки анализируемых растворов, поэтому перед очередными измерениями обязательно ополаскивают ДКВ дистиллированной водой или анализируемым раствором при её отсутствии. Особенно тщательно выполняйте ополаскивание датчика при переходе от измерений УЭП концентрированных растворов к измерениям УЭП в растворах с низкой концентрацией.

Для измерений УЭП датчик комбинированный выносной (ДКВ) должен быть погружен в раствор так, чтобы поверхность электродов находилась ниже уровня анализируемого раствора и находилась в нем полностью, а на внутренней поверхности ячейки при этом не было заметно пузырьков воздуха (если пузырьки наблюдаются, то удалите их взбалтыванием раствора). При работе следите за тем, чтобы во время фиксации результатов измерений расстояние между корпусом ДКВ и стенками сосуда было не менее 1 см.

Перед измерениями собственные температуры раствора и ДКВ чаще всего различны, поэтому для установления общего температурного равновесия необходимо время 3 - 5 мин. При ведении измерений раствор рекомендуется перемешивать.

Кондуктометрические измерения

Управление работой прибора осуществляется с помощью клавиатуры и индикатора кондуктометра АНИОН 4100 (Рис.1.4.)



Рис.1.4. Клавиатура кондуктометра АНИОН 4100

1. « ←↑↓→ » кнопки управления движением маркера экрана;
2. « ↑↓ » кнопки установки цифровых значений;
3. ОТМЕНА - кнопка выхода из любого режима, возврата к предыдущему состоянию;
4. ГРАДУИРОВКА - кнопка перехода в режим градуировки датчиков;
5. ИЗМЕРЕНИЕ - кнопка перехода в режим наблюдения измеряемых параметров;
6. УСТАНОВКА - кнопка перехода в режим установки переменных параметров;
7. БЛОКНОТ - кнопка включения режима просмотра записей данных в электронном блокноте;
8. ВВОД - кнопка ввода-вывода данных, подтверждения режимов;
9. РЕЖИМ - кнопка включения главного меню - меню выбора «приборов», отличающихся друг от друга методом измерения;
10. ВКЛ/ВЫКЛ - кнопка включения - выключения прибора;
11. ПОДСВЕТКА - кнопка включения - выключения подсветки индикатора.

Выполнение измерений

Подготовьте рабочее место, дистиллированную воду для ополаскивания, фильтровальную бумагу, стандартные и анализируемые растворы.

1. Ополосните датчик комбинированный выносной и осушите его фильтровальной бумагой.
2. Подсоедините датчик ДКВ к прибору и опустите в исследуемый раствор.
3. Подсоедините адаптер питания к кондуктометру.
4. Включите прибор в электросеть (220 V).
5. Включите прибор, нажав при этом кнопку вкл./выкл.

В экране (рис.1.5.) можно наблюдать значения:

- 1) удельной электропроводности (УЭП);
- 2) степени минерализации в пересчёте на NaCl или другой электролит;
- 3) перечисленных выше параметров с учётом автоматической температурной компенсации-(АТК);
4. Температуры.

В экране ИЗМЕРЕНИЕ можно:

- а) просмотреть Справку об установках;
- б) сменить измеряемый параметр УЭП на концентрацию раствора;
- в) включить/выключить автоматическую температурную компенсацию (АТК);
- г) записать данные в блокнот.

В экране ИЗМЕРЕНИЕ маркер может находиться в одной из четырёх выше перечисленных функциональных позиций.

Переместите маркер кнопками " < ► " и установите на второй слева позиции. (Рис.1.5.1)



Рис.1.5.1. Смена измеряемого параметра удельная электропроводность (УЭП) на концентрацию (C_{sal})

В этой позиции нажатие кнопки ВВОД, приводит к смене измеряемого параметра и естественно, размерности. При этом, пересчет значений УЭП в концентрацию электролита C_{SAL} кондуктометр произведёт в соответствии с его наименованием, выбранным Вами в экране УСТАНОВКА, например. NaCl, как приведено на Рис.1.5.2.

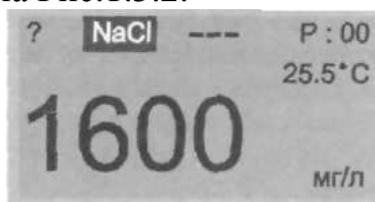


Рис.1.5.2. Режим измерения концентраций

Использование автоматической температурной компенсации (АТК)

Проводимость растворов существенно образом связана с их температурой. Температурный коэффициент электрической проводимости растворов и находится в пределах от 1,5 до 2,2 процентов на градус изменения температуры. Температуры контролируемых растворов во время измерений могут принимать произвольное, а значит для оценки и сравнения их параметров необходимо приведение результата измерения к значению при какой-то фиксированной, специально оговорённой температуре. Наиболее часто для этих целей используется значение 25°C, Кондуктометр серии Анион 4100 обеспечивает такой пересчёт с помощью режима автоматической температурной компенсации (АТК). Включение / выключение режима АТК производится кнопкой ВВОД в третьей позиции положения маркера на функциональной строке. Включенному режиму соответствует индикация аббревиатуры АТК, (Рис.1.5.3.)

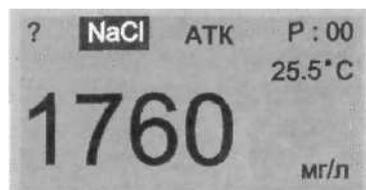


Рис.1.5.3. Режим АТК

Выбор же температуры - t производится в экране «установка».

Значительное число температурных коэффициентов введено в память кондуктометра и они автоматически устанавливаются с выбором соответствующего электролита.

Запись результатов измерений в блокнот

Значения УЭП, C_{sal} и $^{\circ}\text{C}$, по ходу измерений. Вы можете записать в блокнот прибора. Режим записи становится доступен после установки маркера в последнюю позицию функциональной строки.

Экран БЛОКНОТ (Рис.1.5.5.)

N	УЭП	NaCl	$^{\circ}\text{C}$
01	12.8	8.5	22.1
02	15.4	6.4	21.8
03	13.4	6.3	21.9
04	14.5	6.7	22.0
05	14.7	6.8	22.0
06	15.3	6.2	22.0

Рис.1.5.5. Блокнот

В состав группы записи кондуктометра входят параметры: удельная электрическая проводимость (УЭП), общая минерализация, в пересчёте на C_{SAI} и температура ($^{\circ}\text{C}$).

Для ознакомления с датами проведения записей установите маркер на позицию ДАТА и нажмите ВВОД.

Для проведения анализа *по методу кондуктометрического титрования* следует выполнить следующие операции:

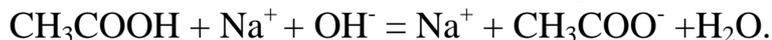
1. Ополоснуть датчик комбинированный выносной ДВК дистиллированной водой и осушить его фильтровальной бумагой (особо тщательно промыть внутреннюю поверхность, где расположены измерительные электроды).
2. Поместить аликвоту исследуемого раствора в кондуктометрическую ячейку, опустить в стакан устройство для перемешивания и установить ячейку на магнитную мешалку.
3. Заполнить бюретку титрантом.
4. Подсоединить датчик ДКВ к прибору и опустить в анализируемый раствор, если раствора окажется слишком мало (верхние измерительные электроды на датчике окажутся выше уровня раствора), следует добавить дистиллированной воды в ячейку.
5. Подсоединить адаптер питания к кондуктометру.
6. Включить прибор в электросеть (220 V).
7. Включить прибор, нажав при этом кнопку вкл./выкл.
8. Включить режим «измерение» путем нажатия кнопки «измерение».
9. Добавлять титрант порциями, снимая показания с экрана прибора, занося их в лабораторный журнал.
10. По окончании работы, отключить прибор, нажатием кнопки вкл./выкл. и вынуть вилку адаптера питания из сеть.
11. Промыть датчик комбинированный выносной (ДВК) дистиллированной водой и осушить его фильтровальной бумагой.

1.3.Лабораторные работы

Работа 1.3.1. Определение соляной и уксусной кислот при совместном присутствии в растворе

Сущность работы

Определение основано на последовательном взаимодействии сильного основания (NaOH) с кислотами, имеющими различную степень диссоциации:



Кривая кондуктометрического титрования смеси кислот имеет два излома (рис. 1.3, б)).

При взаимодействии соляной кислоты с гидроксидом натрия электропроводность раствора линейно понижается, так как уменьшается концентрация высокоподвижного иона H^+ . После оттитровывания HCl (V_1) электропроводность начинает несколько увеличиваться вследствие образования ацетат-ионов. Избыток основания после оттитровывания CH_3COOH (V_2) вызывает резкое повышение проводимости.

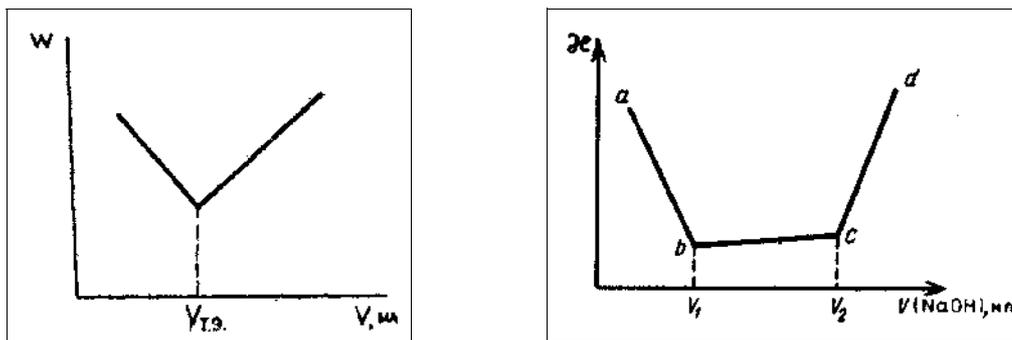


Рис.1.3. Вид кривых кондуктометрического титрования:

а) соляной кислоты раствором NaOH; б) смеси HCl и CH_3COOH раствором NaOH

Объемы V_1 и V_2 находятся по точкам пересечения различных участков кривых титрования; при этом V_1 – объем NaOH, израсходованный на реакцию с HCl ; V_2 – объем NaOH, израсходованный на титрование смеси HCl и CH_3COOH ; ($V_2 - V_1$) – объем NaOH, пошедший на взаимодействие с CH_3COOH .

Реактивы, посуда, приборы

1. HCl – 0,5М титрованный раствор.
2. NaOH – 0,1М раствор.
3. HNO_3 – разбавленный раствор (1:1).
4. Мерная колба вместимостью 50 мл.
5. Пипетка вместимостью 10 мл.
6. Бюретка вместимостью 25 мл.
7. Установка для кондуктометрического титрования.

Порядок работы

Собирают установку, подготавливают электроды.

Определение молярной концентрации NaOH по HCl.

В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают 10,0 мл титрованного раствора HCl, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Отбирают пипеткой 10,0 мл приготовленного раствора в ячейку, добавляют дистиллированную воду до полного погружения электродов, включают мешалку. Бюретку заполняют раствором NaOH. Титрование проводят, как указано на стр. 6.

Результаты заносят в таблицу. Титрование повторяют 2-3 раза. Строят кривые титрования в координатах “ $\alpha - V$, мл”. Находят положение точки эквивалентности и объем NaOH, затраченный на титрование, – $V_{т.э}$.

Молярную концентрацию раствора NaOH рассчитывают по формуле:

$$C(NaOH) = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 10}{V_{т.э} \cdot 50}$$

2. Титрование исследуемого раствора.

Смесь соляной и уксусной кислоты (соответствующий вариант) наливают в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Пипеткой отбирают 10 мл этого раствора в электролитическую ячейку и титруют раствором NaOH, как описано ранее.

Данные заносят в таблицу. Титрование повторяют 2-3 раза. Строят кривые титрования и находят V_1 (объем, соответствующий оттитрованию HCl) и V_2 (объем, соответствующий оттитрованию суммы HCl и CH_3COOH).

Массу HCl и CH_3COOH (г) рассчитывают по формулам:

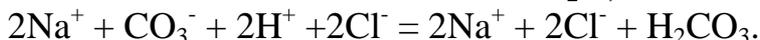
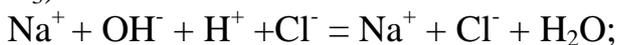
$$m(HCl) = \frac{C(NaOH) \cdot V_1}{100} \cdot M(HCl) \cdot \frac{50}{10};$$

$$m(CH_3COOH) = \frac{c(NaOH) \cdot (V_2 - V_1)}{1000} \cdot M(CH_3COOH) \cdot \frac{50}{10}.$$

Работа 1.3.2. Определение содержания NaOH и Na_2CO_3 при совместном присутствии

Сущность работы

Определение основано на последовательном титровании сильной кислотой (HCl), сильного основания (NaOH) и соли слабой кислоты (Na_2CO_3):



Кривая титрования смеси гидроксида натрия и соды имеет 2 точки перегиба (рис. 1.3. б)).

При взаимодействии NaOH с раствором HCl электропроводность раствора линейно понижается вследствие уменьшения концентрации высокоподвижного иона OH^- . После оттитровывания гидроксида натрия

(V_1) электропроводность раствора практически не изменяется, так как при нейтрализации CO_3^{2-} до H_2CO_3 вместо 1 моля CO_3^{2-} в раствор вводится 2 моля Cl^- . После оттитрования соды (V_2 – объем кислоты, пошедший на титрование NaOH и Na_2CO_3) избыток кислоты вызывает резкое увеличение электропроводности (ионы H^+ обладают аномально высокой подвижностью).

Объемы V_1 и V_2 находят по точкам пересечения различных прямолинейных участков кривой титрования; при этом V_1 – объем HCl , израсходованный на нейтрализацию NaOH ; ($V_2 - V_1$) – объем HCl , пошедший на титрование Na_2CO_3 .

Реактивы, посуда, оборудование

1. HCl – 0,5М титрованный раствор.
2. HNO_3 – разбавленный раствор (1:1).
3. Мерная колба вместимостью 50 мл.
4. Пипетка вместимостью 10 мл.
5. Бюретка вместимостью 25 мл.
6. Установка для кондуктометрического титрования.

Выполнение работы

Установку для кондуктометрического титрования собирают и подготавливают к работе.

1. Приготовление рабочего раствора HCl .

В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают 10,0 мл титрованного раствора соляной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Приготовленным раствором заполняют бюретку.

2. Анализ исследуемого раствора.

Необходимое количество исследуемого раствора смеси NaOH и Na_2CO_3 (соответствующий вариант) помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят до метки, перемешивают. Пипеткой отбирают 10,0 мл этого раствора в электролизер и добавляют дистиллированной воды до полного погружения электродов.

Проводят титрование

Данные заносят в таблицу. Строят кривую титрования в координатах “ $\kappa - V$, мл”, опыт повторяют 2 – 3 раза. Находят точки эквивалентности V_1 и V_2 .

Рассчитывают массу (г) NaOH , Na_2CO_3 в анализируемом растворе и общую щелочность по формулам:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl})V_1}{1000} M(\text{NaOH}) \frac{50}{10};$$
$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C(\text{HCl})(V_2 - V_1)}{1000} M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) \frac{50}{10};$$
$$m_{\text{общ}} = \frac{c(\text{HCl})V_2}{1000} M(\text{NaOH}) \frac{50}{10}.$$

2. Высокочастотное титрование

2.1. Краткие теоретические сведения

Метод высокочастотного титрования является разновидностью кондуктометрического метода анализа. Метод основан на использовании токов высокой частоты; при таких условиях происходит поляризация молекул, которая приводит к изменению диэлектрической и магнитной проницаемости раствора.

При высокочастотном титровании ячейка с анализируемым раствором может помещаться между пластинками конденсатора (конденсаторная или емкостная ячейка) или внутри индукционной катушки (индуктивная ячейка). Виды ячеек приведены на рисунке 2.1.

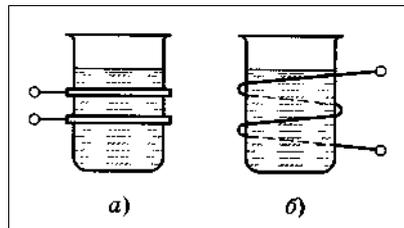


Рис. 2.1. Ячейки для высокочастотного титрования:

а) - конденсаторная, б) – индуктивная

Метод высокочастотного титрования имеет ряд преимуществ: электроды не соприкасаются с исследуемым раствором, поэтому отсутствует поляризация электродов; невозможно химическое взаимодействие их с раствором; титрование можно проводить в присутствии эмульсий диэлектриков (масел, смол); возможно титрование в неводных средах.

2.2. Высокочастотное титрование на высокочастотном лабораторном титраторе ТВ-6Л1

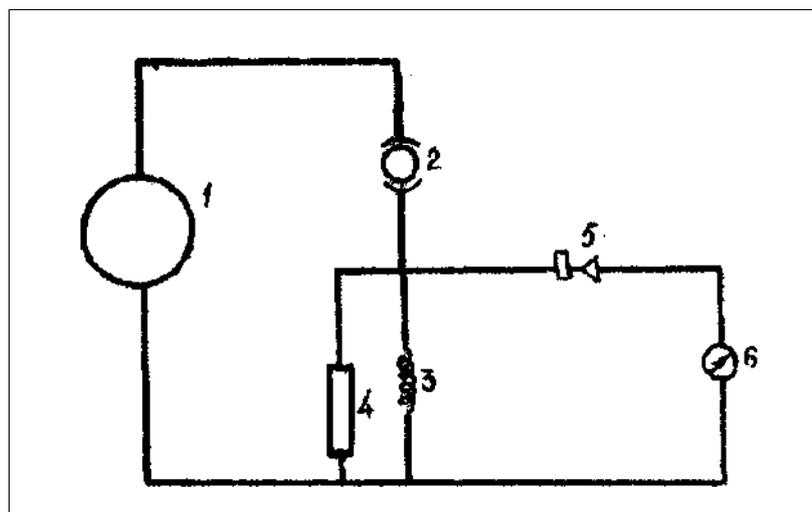


Рис 2.2. Простейшая схема установки для высокочастотного титрования:

1 – генератор высокочастотных колебаний; 2 – ячейка; 3 – дроссель; 4 – сопротивление; 5 – детектор; 6 – чувствительный гальванометр.

Ток от генератора высокочастотных колебаний 1 поступает на ячейку 2. Затем ток проходит через дроссель 3 и сопротивление нагрузки 4. Ток выпрямляется детектором 5 и измеряется чувствительным гальванометром 6.

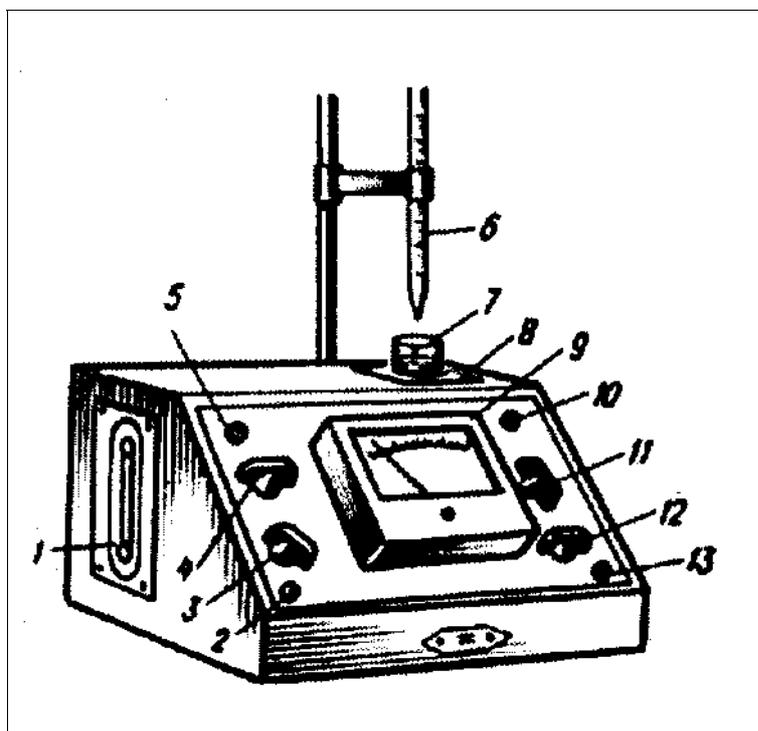


Рис. 2.3. Общий вид титратора ТВ-6Л1:

1 – переключатель напряжения сети; 2 – тумблер включения мешалки; 3 - ручка регулятора скорости перемешивания; 4 – ручка установки чувствительности прибора; 5 – индикаторная лампа включения мешалки; 6 –бюретка с раствором титранта; 7 – ячейка для титрования; 8 –датчик; 9 –шкала микроамперметра; 10 – индикаторная лампа включения прибора; 11, 12 – ручка установки делений шкалы; 13 –тумблер включения прибора

Выполнение работы

1. Устанавливают штепсельный переключатель напряжения сети 1, расположенный на левой боковой стороне прибора, в положение с обозначением “220”.
2. Переключатель “чувствительность” 4 ставят в положение “4”, включают прибор переводом тумблера 13 в положение “включено” (при этом загорается лампа 10). Прибор прогревают около часа.
3. В ячейку 7 помещают аликвоту исследуемого раствора и добавляют столько дистиллированной воды, чтобы уровень раствора в стакане (ячейке), вставленном в датчик 8, был вровень или на 1-2 мм выше верхнего электрода.

- Опускают в стакан стержень-мешалку, переводят тумблер 2 в положение “включено” и ручкой 3 регулируют скорость вращения мешалки так, чтобы в растворе не было глубокого воздушного конуса. Ручками 11, а затем 12 устанавливают стрелку прибора на то или иное деление шкалы, указанное в описании работы, и записывают показания в рабочий журнал.
- Бюретку 6 заполняют раствором титранта (*при заполнении бюретки её необходимо вынимать из штатива!*), при постоянном перемешивании прибавляют титрант из бюретки в ячейку порциями по 0,5 мл, каждый раз записывая объем титранта и показания прибора. Результаты титрования заносят в таблицу. Если показания микроамперметра в процессе титрования изменяются незначительно, титрование

Табл. 2.1.

I титрование		II титрование	
Объем титранта V, мл	Показания прибора	Объем титранта V, мл	Показания прибора

повторяют при более высокой чувствительности- положение “2” или “3” ручки 4.

Точку эквивалентности определяют по перегибу на кривой титрования, построенной в координатах “показания прибора – объем титранта, мл” (рис. 2.4. а), б)).

Объем $V_{т.э.}$, соответствует точке эквивалентности. Если в растворе присутствуют два вещества, реагирующие с титрантом, то при определенных условиях на кривой титрования наблюдается две точки перегиба, соответствующие двум точкам эквивалентности (рис. 2.4в).

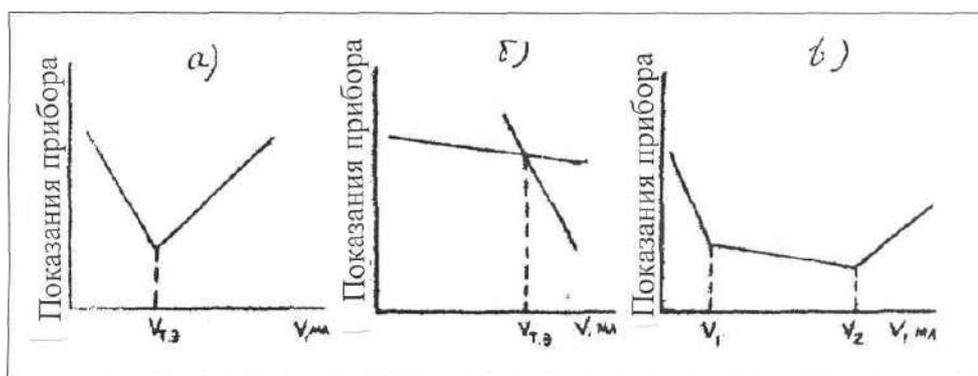


Рис. 2.4. Виды кривых высокочастотного титрования:
а), б) –титрование индивидуального вещества; в) – титрование смеси веществ.

Рассчитывают количество определяемого вещества.

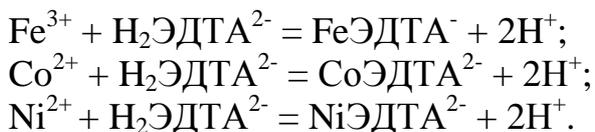
2.3. Лабораторные работы

Работа 2.3.1. Определение содержания железа, никеля, кобальта; железа и никеля; железа и кобальта

Сущность работы

Определение содержания железа, никеля, кобальта; железа и никеля;

железа и кобальта методом высокочастотного титрования основано на взаимодействии ионов металлов, содержащихся в растворе, с трилоном Б (двузамещенной натриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты):



Образующиеся в результате реакции комплексы прочны:

$$\lg\beta_{\text{FeЭДТА}^-} = 24,23; \lg\beta_{\text{NiЭДТА}^{2-}} = 18,62; \lg\beta_{\text{CoЭДТА}^{2-}} = 16,31.$$

Если проводится определение содержания одного из указанных ионов, присутствующих в растворе, то в процессе титрования электропроводность раствора сначала возрастает вследствие образования в результате реакции высокоподвижных ионов водорода. После точки эквивалентности в растворе появляется избыток трилона Б – электропроводность раствора несколько понижается. Вид кривой титрования, снятой на титраторе ТВ – 6ЛП, представлен на рис. 2.4. а).

При определении железа и никеля, железа и кобальта при совместном присутствии в первую очередь идет образование комплекса FeЭДТА^- , как более прочного, - электропроводность раствора сильно возрастает.

При дальнейшем добавлении трилона Б протекают процессы образования комплексов NiЭДТА^{2-} и CoЭДТА^{2-} - электропроводность раствора увеличивается незначительно. После достижения 2-й точки эквивалентности в растворе появляется избыток трилона Б – электропроводность понижается. Вид кривой титрования представлен на рис. 2.4 в).

Молярная концентрация трилона Б устанавливается по титрованному раствору сульфата цинка.

Реактивы, посуда, приборы

1. ZnSO_4 – 0,25М титрованный раствор.
2. Трилон Б – 0,01М раствор.
3. Мерная колба вместимостью 50 мл.
4. Пипетка вместимостью 5 мл.
5. Высокочастотный лабораторный титратор ТВ – 6ЛП.

Выполнение работы

Титратор ТВ – 6ЛП готовят к работе так, как указано ранее.

1. Установление молярной концентрации трилона Б по титрованному раствору сульфата цинка.

В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают 2,0 мл титрованного раствора ZnSO_4 , доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Отбирают пипеткой 5,0 мл этого раствора в рабочую ячейку, добавляют дистиллированной воды столько, чтобы уровень раствора был вровень или чуть выше (на 1-2 мм) верхнего электрода.

Бюретку заполняют раствором трилона Б. Включают перемешивание. Стрелку прибора устанавливают на 50 – 60 делений. Показание записывают в рабочий журнал. Приступают к титрованию.

Результаты измерений заносят в таблицу. Титрование повторяют. Строят кривые титрования в координатах “показания прибора – V, мл”. Находят $V_{т.э.}$ – объем трилона Б, пошедшего на титрование пробы $ZnSO_4$.

Молярную концентрацию раствора трилона Б рассчитывают по формуле:

$$c(\text{ЭДТА}) = \frac{c(\text{ZnSO}_4)k \cdot 2,0 \cdot 5,0}{50V_{м.э.}},$$

где $c(\text{ZnSO}_4)$ – молярная концентрация раствора сульфата цинка; k – поправочный коэффициент к концентрации $ZnSO_4$.

2. Титрование исследуемого раствора.

Анализируемый раствор (соответствующий вариант) помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. В рабочую ячейку отбирают 5,0 мл этого раствора, добавляют дистиллированную воду и титруют, как ранее, раствором трилона Б, концентрация которого установлена.

*) При определении содержания никеля в растворе концентрацию трилона Б можно определять по точной навеске препарата $NiSO_4 \cdot 7H_2O$.

Рассчитывают навеску $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, необходимую для приготовления 50 мл 0,01М раствора. Навеску взвешивают на аналитических весах, растворяют в воде, переносят раствор в колбу вместимостью 50,0 мл, доводят до метки водой, перемешивают. Титр раствора сульфата никеля по никелю рассчитывают по формуле:

$$T_{NiSO_4/Ni} = \frac{m(NiSO_4 \cdot 7H_2O)M(Ni)}{M(NiSO_4 \cdot 7H_2O)50} \text{ г/мл},$$

где $m(NiSO_4 \cdot 7H_2O)$ – масса $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, г.

Для установления титра трилона Б по никелю отбирают пипеткой 10,0 мл приготовленного раствора в рабочую ячейку, добавляют воду, следя за тем, чтобы уровень жидкости был чуть выше (~ на 1 мм) верхнего электрода.

Бюретку заполняют раствором трилона Б. Включают перемешивание. Стрелку прибора устанавливают на 50 – 60 делений. Титрование проводят, как описано ранее.

Результаты измерений заносят в таблицу. Титрование повторяют. Строят кривые титрования в координатах “показания прибора – V мл”. находят $V_{т.э.}$ – объем трилона Б, пошедший на титрование аликвоты раствора $NiSO_4$.

Титр раствора трилона Б по никелю рассчитывают по формуле:

$$T_{\text{ЭДТА}/Ni} = \frac{T_{NiSO_4/Ni} \cdot 10,0}{V_{м.э.}}.$$

Результаты титрования заносят в таблицу. Титрование повторяют. Строят кривые титрования.

При определении в растворе Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} расчет проводят по формуле:

$$m_{(Me)} = \frac{C_{(ЭДТА)} V_{m.э.}}{1000} M_{(Me)} \frac{V_k}{V_n}.$$

При определении содержания железа и кобальта или железа и никеля при совместном присутствии результаты анализа вычисляют по формулам:

$$m_{(Fe)} = \frac{C_{(ЭДТА)} V_1}{1000} M_{(Fe)} \frac{V_k}{V_n};$$
$$m_{Co(Ni)} = \frac{C_{(ЭДТА)} (V_2 - V_1)}{1000} M_{Co(Ni)} \frac{V_k}{V_n}.$$

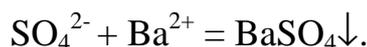
Работа 2.3.2. Определение серы в соединениях

Работа выполняется в трех вариантах:

1. Определение массовой доли (%) Na_2SO_4 в технической соли (глауберова соль).
2. Определение массы SO_3 в производственном растворе (рассоле). Производство кальцинированной соды.
3. Определение массовой доли (%) серы в колчедане.

Сущность работы

Определение основано на реакции образования малорастворимого соединения BaSO_4 :



В процессе титрования раствором хлорида бария электропроводность до точки эквивалентности почти не изменяется. При появлении в растворе избытка титранта хлорида бария электропроводность резко повышается. Вид кривой титрования представлен на рис. 2.4.б).

Реактивы, посуда, приборы

1. $\text{BaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, кристаллический, марки “х.ч.”.
2. Na_2SO_4 , безв., кристаллический, марки “х.ч.”.
3. Мерные колбы вместимостью 250 мл и 100 мл.
4. Пипетки вместимостью 10 мл и 20 мл.
5. Высокочастотный лабораторный титратор ТВ-6ЛП.

Выполнение работы

1. Приготовление 250 мл 0,05М раствора BaCl_2 .

Рассчитывают массу навески $\text{BaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 250 мл 0,05 М раствора. Навеску взвешивают в стаканчике на технических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 250

мл, растворяют в воде, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

2. Приготовление 100 мл 0,05 М раствора Na_2SO_4 .

Рассчитывают массу навески Na_2SO_4 , необходимую для приготовления 100 мл 0,05 М раствора. Навеску взвешивают в стаканчике на аналитических весах с точностью $\pm 0,0001$ г, переносят количественно в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят водой до метки, перемешивают.

3. Установление нормальной концентрации раствора BaCl_2 по стандартному раствору Na_2SO_4 .

Отбирают пипеткой 10,0 мл приготовленного раствора Na_2SO_4 в ячейку, добавляют дистиллированную воду, следя за тем, чтобы уровень раствора в ячейке был на 1-2 мм выше верхнего электрода. Бюретку заполняют раствором хлорида бария. Включают перемешивание. Стрелку прибора устанавливают на 50-60 делений. Показание записывают в журнал. Титрование раствором BaCl_2 проводят, как описано ранее. Результаты измерений заносят в таблицу.

Титрование повторяют. Строят кривые титрования в координатах “показания прибора – V, мл” и находят $V_{\text{т.э.}}$.

Нормальную концентрацию хлорида бария вычисляют по формуле:

$$c(1/2 \text{BaCl}_2) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot 10 \cdot 1000}{100M(1/2\text{Na}_2\text{SO}_4)V_{\text{т.э.}}}$$

1 вариант. Определение содержания Na_2SO_4 в технической глауберовой соли

Рассчитывают навеску образца, исходя из предполагаемого содержания Na_2SO_4 (~40%) и условий титрования: навеску образца растворяют в колбе вместимостью 100 мл; для титрования берут пипеткой пробу 10,0 мл; на титрование взятой пробы должно идти около 10,0 мл раствора хлорида бария.

Рассчитанную навеску образца взвешивают в стаканчике на аналитических весах с точностью $\pm 0,0001$ г, переносят количественно в колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой, перемешивают.

В ячейку титратора отбирают пипеткой 10,0 мл анализируемого раствора, добавляют воду и титруют раствором BaCl_2 , как описано ранее. Результаты заносят в таблицу. Титрование повторяют 2-3 раза. Строят кривые титрования; находят $V_{\text{т.э.}}$.

Массовую долю (%) Na_2SO_4 в образце вычисляют по формуле:

$$\omega(\%) \text{Na}_2\text{SO}_4 = \frac{c(1/2\text{BaCl}_2)V_{\text{т.э.}} M(1/2\text{Na}_2\text{SO}_4) \frac{V_k}{V_n} \frac{100}{m}}$$

где V_k , V_n – объем колбы и пипетки, соответственно;

m – масса навески анализируемого образца.

II вариант. Определение содержания SO_3 в производственных растворах (рассолах). (Контроль производства кальцинированной соды).

В производстве кальцинированной соды выполняют анализ сырого рассола на содержание SO_4^{2-} .

Анализируемый раствор, содержащий сульфат-ион, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой, перемешивают. Отбирают пипеткой 20,0 мл этого раствора, помещают в ячейку, добавляют воду и титруют, как указано ранее. Результаты заносят в таблицу. Титрование повторяют 2-3 раза. Строят кривые титрования, находят точку эквивалентности- $V_{т.э.}$

Вычисляют массу SO_3 , г в анализируемой пробе рассола по формуле:

$$m(\text{SO}_3) = \frac{C(1/2\text{BaCl}_2)V_{т.э.}}{1000} M(1/2\text{SO}_3) \frac{V_K}{V_{II}}$$

III вариант. Определение содержания серы в колчедане (работа повышенной сложности)

Рассчитывают навеску образца, исходя из того, что в колчедане содержится около 40% серы.

Взвешенную в стаканчике емкостью 50 мл на аналитических весах навеску растворяют в смеси азотной и соляной кислот в соотношении 1:3 (объем ~20 мл). Для окисления серы добавляют на кончике шпателя KClO_3 (тв.). Полученный раствор выпаривают до влажного остатка, растворяют в воде и доводят до кипения. Раствор отфильтровывают в колбу вместимостью 100 мл, осадок на фильтре промывают горячей водой, собирают фильтрат в ту же колбу, содержимое доводят до метки водой, перемешивают. На титрование в ячейку отбирают пипеткой 10,0 мл приготовленного раствора, добавляют воду и титруют раствором BaCl_2 , как описано ранее.

Данные заносят в таблицу. Титрование повторяют. Строят кривые титрования и находят $V_{т.э.}$

Вычисляют массовую долю (%) серы в колчедане по формуле:

$$\omega(\%)S = \frac{C(1/2\text{BaCl}_2)V_{т.э.}}{1000} M(1/2S) \frac{V_K}{V_{II}} \frac{100}{m},$$

где m – масса навески колчедана, г.

Работа 2.3.3. Определение бария в смеси солей

Сущность работы

Определение основано на осаждении ионов Ba^{2+} сульфатом лития. Li_2SO_4 наиболее эффективен в качестве осадителя, так как ионы лития имеют меньшую подвижность по сравнению с Ba^{2+} и изменение элек-

тропроводности в процессе титрования идет достаточно резко. При титровании ионы Ba^{2+} связываются в осадок $BaSO_4$, а в растворе накапливаются ионы Li^+ , что вызывает понижение электропроводности до точки эквивалентности. После достижения точки эквивалентности электропроводность возрастает, и кривая титрования на титраторе (если на оси ординат отложить показания прибора) имеет вид, представленный на рис.2.5.

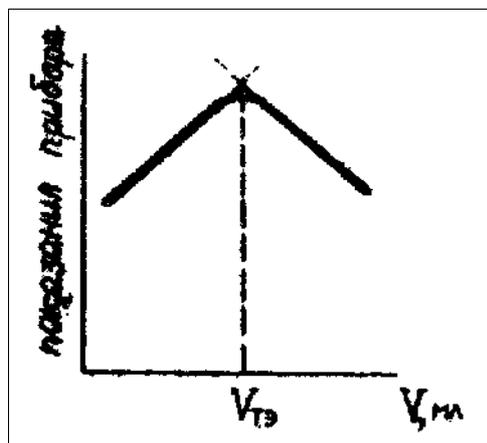


Рис.2.5. Вид кривой титрования ионов Ba^{2+} сульфатом лития. Титрование лучше проводить в водно-спиртовой среде: при этом прибор дает более стабильные показания и точка эквивалентности выражена резко.

Реактивы, посуда, приборы

1. Li_2SO_4 – 0,01М раствор.
2. $BaCl_2$ – 0,01М титрованный раствор.
3. C_2H_5OH - спирт этиловый.
4. Колба мерная вместимостью 100 мл.
5. Пипетка вместимостью 10 мл.
6. Высокочастотный лабораторный титратор ТВ-6ЛП.

Выполнение работы

Титратор ТВ-6ЛП готовят к работе так, как показано ранее.

1. Установка концентрации сульфата лития по титрованному раствору хлорида бария.

В ячейку для титрования пипеткой помещают 10,0 мл титрованного раствора $BaCl_2$, 5 мл спирта, добавляют дистиллированную воду, следя за тем, чтобы уровень раствора в ячейке был вровень с верхним электродом. Включают мешалку. Титрование раствором Li_2SO_4 , проводят, как описано ранее (стр.11). Результаты измерений заносят в таблицу. Титрование повторяют. Строят кривые титрования в координатах “показания прибора – V, мл”. Находят $V_{т.э.}$, рассчитывают концентрацию раствора Li_2SO_4 по соотношению:

$$C(1/2Li_2SO_4) = \frac{C(1/2BaCl_2)V(BaCl_2)}{V_{т.э.}}$$

2. Определение бария в исследуемом образце.

Получают у преподавателя сведения о примерном процентном содержании бария в анализируемом образце. Учитывая их, рассчитывают массу навески образца, которую необходимо взять для анализа, исходя из следующих условий:

- 1) навеску растворяют в колбе вместимостью 100 мл;
- 2) титрантом будет являться 0,01 М раствор Li_2SO_4 ;
- 3) на титрование 10 мл исследуемого раствора, предварительно приготовленного по точной навеске, должно пойти 10-15 мл титранта.

Расчеты согласовывают с преподавателем. Взвешивают навеску катализатора на аналитических весах, количественно переносят ее в колбу на 100 мл, после растворения в воде доводят до метки, перемешивают.

В ячейку помещают пипеткой 10,0 мл полученного раствора, добавляют 5 мл спирта, воду и титруют сульфатом лития, как описано ранее. Титрование проводят дважды, графически находят точку эквивалентности и рассчитывают массовую долю ω (%) бария в исследуемом образце:

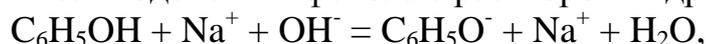
$$\omega(\%)Ba = \frac{C(1/2Li_2SO_4)V_{т.э.}}{1000} M(1/2Ba) \frac{V_{к}}{V_{н}} \frac{100}{m},$$

где m – масса навески образца.

Работа 2.3.4. Определение содержания фенола

Сущность работы

Определение фенола методом высокочастотного титрования основано на реакции взаимодействия фенола с раствором гидроксида натрия:



При взаимодействии фенола с NaOH электропроводность раствора линейно повышается вследствие образования в растворе фенолят-ионов и Na^+ . После точки эквивалентности избыток гидроксида натрия вызывает резкое возрастание электропроводности из-за увеличения концентрации высокоподвижных ионов OH^- в растворе. Кривая титрования имеет вид, представленный на рис. 2.4.б).

Реактивы, посуда, оборудование

1. HCl – 0,5 М титрованный раствор.
2. NaOH – гидроксид натрия, кристаллический.
3. Мерные колбы вместимостью 5 и 100 мл.
4. Пипетки вместимостью 5 и 10 мл.
5. Высокочастотный лабораторный титратор ТВ-6ЛЛ.

Выполнение работы

Титратор готовят к работе так, как описано ранее.

1. Приготовление 0,05 М раствора NaOH.

Рассчитывают массу навески гидроксида натрия, которую нужно взять для приготовления 100 мл 0,05 М раствора NaOH. Навеску взвешивают в стаканчике на технических весах и переносят в колбу вместимостью 100 мл. После растворения NaOH раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Бюретку заполняют этим раствором.

2. Определение молярной концентрации NaOH по стандартному раствору HCl.

В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают 5,0 мл титрованного раствора HCl, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. В ячейку отбирают пипеткой 5,0 мл этого раствора, добавляют дистиллированную воду, следя за тем, чтобы уровень раствора в стаканчике был вровень с верхним электродом. Включают мешалку. Стрелку прибора устанавливают на 50-60 делений. Титрование раствором NaOH проводят, как описано ранее. Результаты измерений заносят в таблицу. Титрование повторяют 2-3 раза.

Строят кривые титрования. Находят $V_{т.э.}$ - объем раствора NaOH, пошедший на титрование аликвоты стандартного раствора HCl.

Рассчитывают молярную концентрацию раствора NaOH по формуле:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl})V(\text{HCl})}{V_{т.э.}} \frac{5,0}{50}.$$

3. Титрование исследуемого раствора.

Навеску фенола в бюксе растворяют в небольшом объеме воды, количественно переносят через воронку в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Пипеткой (с помощью *груши!*) отбирают 10,0 мл этого раствора в ячейку, добавляют дистиллированную воду и титруют, как и ранее, раствором NaOH, концентрация которого установлена. После добавления каждой порции титранта перед отсчетом показаний прибора выдерживают раствор в течение 10-20с для того, чтобы реакция прошла более полно.

Данные заносят в таблицу; титрование повторяют. Строят кривые титрования и находят точку эквивалентности ($V_{т.э.}$). Рассчитывают количество фенола по формуле.

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{C(\text{NaOH})V_{т.э.}}{1000} M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) \frac{50,0}{10,0},$$

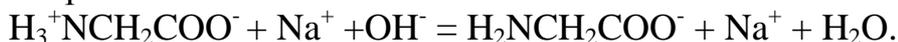
где $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 94,02$ г/моль.

Работа 2.3.5. Определение содержания глицина

Сущность работы

Аминокислотная кислота (глицин) имеет биполярное строение $\text{H}_3^+\text{NCH}_2\text{COO}^-$. Кислотные свойства глицина выражены значительно сильнее, чем основные.

Определение аминокислотной кислоты методом высокочастотного титрования основано на реакции взаимодействия ее с раствором гидроксида натрия:



При взаимодействии глицина с раствором NaOH электропроводность линейно повышается за счет образования ионов $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ и Na^+ . После точки эквивалентности избыток гидроксида натрия вызывает резкое возрастание электрической проводимости вследствие увеличения концентрации высокоподвижных ионов OH^- .

Вид кривой титрования представлен на рис. 2.4,б).

Реактивы, посуда, оборудование

1. HCl – 0,5 М титрованный раствор.
2. NaOH - гидроксид натрия, кристаллический.
3. Мерные колбы вместимостью 100 и 50 мл.
4. Пипетки вместимостью 5 и 20 мл.
5. Высокочастотный лабораторный титратор ТВ-6ЛЛ.

Выполнение работы

1. Приготовление 0,1 М раствора NaOH.

Рассчитывают массу навески NaOH, которую нужно взять для приготовления 100 мл 0,1 М раствора. Навеску взвешивают в стаканчике на технических весах и переносят в колбу вместимостью 100 мл. После растворения NaOH раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Этим раствором заполняют бюретку.

2. Определение концентрации раствора NaOH по HCl.

В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают 10,0 мл титрованного раствора HCl, доводят до метки водой, перемешивают. В ячейку отбирают пипеткой 5,0 мл этого раствора, добавляют дистиллированную воду, следя за тем, чтобы уровень раствора в ячейке был вровень с верхним электродом.

Включают мешалку. Стрелку прибора устанавливают на 30-40 делений. Титрование раствором NaOH проводят как описано ранее. Результаты измерений заносят в таблицу. Титрование повторяют.

Строят кривые титрования. Находят $V_{\text{т.э.}}$ - объем NaOH, пошедший на титрование HCl.

Рассчитывают молярную концентрацию раствора NaOH по формуле:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl})V(\text{HCl})}{V_{\text{т.э.}}} \frac{10,0}{50,0}$$

3. Титрование исследуемого раствора.

Исследуемый раствор глицина (соответствующий вариант) помещают в колбу вместимостью 50,0 мл, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Пипеткой отбирают 20,0 мл этого раствора в ячейку, добавляют дистиллированную воду и титруют, как и ранее, раствором NaOH. Стрелку прибора устанавливают на 80-90 делений. После добавления каждой порции титранта перед отсчетом показаний прибора раствор выдерживают в течение 10-20с для того, чтобы реакция прошла более полно.

Данные заносят в таблицу. Титрование повторяют. Строят кривые титрования и находят точку эквивалентности ($V_{\text{т.э.}}$).

Рассчитывают массу глицина по формуле:

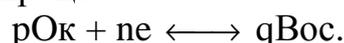
$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}) = \frac{C(\text{NaOH})V_{\text{т.э.}}}{1000} M(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}) \frac{50,0}{20,0},$$

где $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}) = 75,07$ г/моль.

3. Потенциометрический метод анализа

3.1. Краткие теоретические сведения

Потенциометрический метод анализа основан на измерении электродвижущих сил (электродного потенциала). Если в раствор, содержащий окислительно-восстановительную систему, погрузить индифферентный электрод, на границе раздела “металл-раствор” будет проходить электрохимический процесс:



При установлении равновесия электрод приобретает равновесный потенциал ($E_{\text{равн}}$). Зависимость этого потенциала от активности компонентов редокс-системы выражается уравнением Нернста:

$$E_{\text{равн}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ок}}^p}{a_{\text{Вос}}^q},$$

где E^0 – стандартный потенциал редокс-системы;

R – газовая постоянная, равная 8,3144 Дж;

T – абсолютная температура;

n – число электронов, принимающих участие в данной электрохимической реакции;

F – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль-экв;

$a_{\text{Ок}}$ и $a_{\text{Вос}}$ – активности окисленной и восстановленной форм данной редокс-системы;

p и q – стехиометрические коэффициенты.

Из последнего уравнения следует, что $E_{\text{равн}} = E^0$, если $a_{\text{Ок}} = a_{\text{Вос}} = 1$.

Переходя к десятичным логарифмам и подставляя в уравнение числовые значения постоянных величин, получаем для 25⁰С:

$$E_{\text{равн}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \ln \frac{a_{\text{Ок}}^p}{a_{\text{Вос}}^q}.$$

Если учесть, что $a = \gamma \cdot c$, где γ - коэффициент активности, а c - концентрация, то можно записать:

$$E_{\text{равн}} = E_{\phi} + \frac{0,059}{n} \ln \frac{c_{\text{Ок}}^p}{c_{\text{Вос}}^q},$$

где E_{ϕ} - реальный или формальный потенциал, относящийся к системе при $c_{\text{Ок}} = c_{\text{Вос}} = 1$ и постоянный только для данной ионной силы и среды.

Различают прямую потенциометрию (*ионометрию*) и косвенную потенциометрию (или *потенциометрическое титрование*).

Метод прямой потенциометрии основан на измерении электродного потенциала ($E_{\text{равн}}$) и расчете активности или концентрации потенциалопределяющего компонента по уравнению Нернста. В аналитической химии этот метод нашел широкое применение для определения активности ионов водорода (измерение рН растворов). В последнее время метод успешно развивается в связи с созданием других ионоселективных электродов (на F⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ и др. ионы).

При потенциометрическом титровании фиксируют изменение электродного потенциала в процессе химической реакции. Величину ЭДС измеряют после каждого добавления стандартного раствора и строят кривые в координатах “ЭДС – объем титранта” (так называемый интегральный вариант) и в координатах “ $\Delta E/\Delta V - V(\text{мл})$ ” (дифференциальный вариант). По резкому изменению ЭДС устанавливают точку эквивалентности. Массу вещества в пробе рассчитывают обычным путем по уравнению:

$$m(X) = \frac{C_T V_T}{1000} M(f_{\text{эkv}}(X)X),$$

где C_T , V_T - нормальная концентрация и объем стандартного раствора, израсходованного на титрование; $M(f_{\text{эkv}}(X)X)$ - молярная масса эквивалента определяемого вещества; $f_{\text{эkv}}$ - фактор эквивалентности.

Для потенциометрического титрования могут быть использованы различные типы химических реакций: кислотно-основного взаимодействия, осаждение, комплексообразование и окисление-восстановление. К реакциям потенциометрического титрования предъявляются те же требования, что и в классическом варианте титриметрического анализа, а именно:

- 1) реакция должна идти с достаточно большой скоростью;
- 2) реакция должна протекать количественно в одном направлении, в соответствии со стехиометрическим уравнением;

- 3) должны отсутствовать побочные реакции;
- 4) должна быть обеспечена возможность установления точки эквивалентности, т.е. скачек потенциала в области точки эквивалентности должен быть достаточно резким.

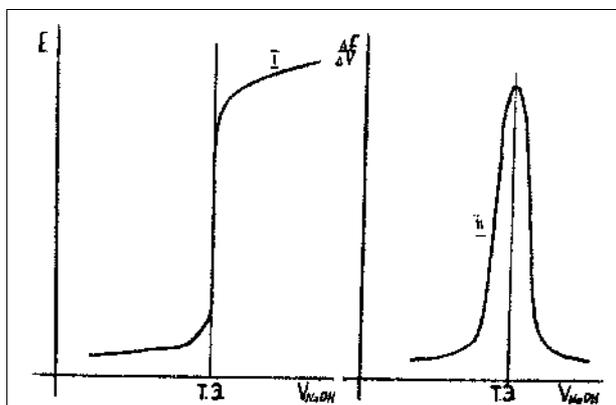


Рис. 3.10. Кривые потенциметрического титрования кислоты щелочью:
I – интегральная кривая; II – дифференциальная кривая

Электрохимическая реакция, позволяющая проследить за изменением концентрации титруемого вещества, называется индикаторной реакцией. Электрод, на котором происходит эта реакция, и потенциал которого зависит от концентрации участника электродной реакции, называется индикаторным электродом. Другой электрод, индифферентный по отношению к титруемым ионам, служит для определения потенциала индикаторного электрода и называется электродом сравнения.

Потенциал такого электрода должен быть постоянным. В качестве электродов сравнения часто применяют каломельный электрод:



и хлорсеребряный электрод:



Метод потенциметрического титрования значительно расширяет возможности титриметрического метода анализа и обладает по сравнению с обычным индикаторным методом рядом преимуществ:

- 1) большей чувствительностью определения (можно титровать растворы с концентрацией до 10^{-6} М);
- 2) возможностью проводить титрование мутных и окрашенных растворов;
- 3) возможностью последовательно титровать компоненты смеси веществ в одной порции раствора;
- 4) возможностью автоматизации процесса титрования;
- 5) возможностью титрования в неводных растворителях, расширяющих область практического применения метода.

3.2. Прямая потенциометрия (ионометрия)

Среди ионоселективных электродов наибольшее распространение нашел стеклянный электрод, предназначенный для измерения рН. Потенциал стеклянного электрода обусловлен обменом ионов щелочных металлов, находящихся в стекле, с ионами водорода из раствора.

В последнее время в лабораторной практике широко применяются электроды с гомогенными мембранами (рис 3.2.), чувствительные к ионам F^- , Cl^- , Cu^{2+} и др. В этих электродных системах в качестве чувствительного элемента используются соединения LaF_3 , $AgCl$, Ag_2S и др., у которых в процессе переноса заряда участвует только один из ионов кристаллической решетки, имеющий наименьший ионный радиус и наименьший заряд. Униполярная проводимость обеспечивает высокую избирательность электрода.

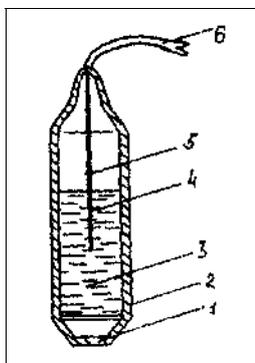


Рис. 3.2. Ионоселективный электрод с твердой мембраной:
1 – мембрана; 2 – корпус электрода; 3 – внутренний раствор (0,1 М растворы F^- - ионов и KCl); 4 – внутренний $Ag/AgCl$ полуэлемент; 5 – место припоя; 6 – экранированный провод

Универсальный иономер ЭВ-74

Прибор предназначен для измерения рН (рХ), окислительно-восстановительных потенциалов, а также для целей потенциометрического титрования. Передняя панель универсального иономера ЭВ-74 представлена на рис. 3.3.

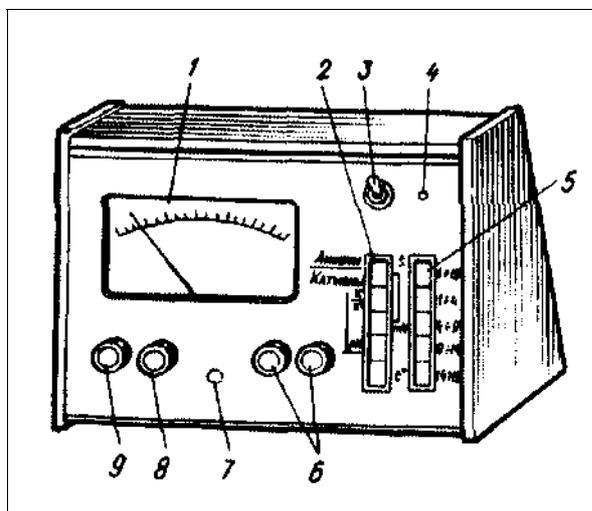


Рис. 3.3. Передняя панель универсального иономера ЭВ-74:

1 – показывающий прибор; 2 – кнопки выбора рода работы; 3 – тумблер включения в сеть; 4 – индикаторная лампа включения прибора; 5 – кнопки включения диапазона измерений; 6, 8 – ручки оперативного управления прибором; 7 – корректор нуля; 9 – ручка установки температуры раствора.

Подготовка прибора к работе

В зависимости от вида измерений подбирают необходимые электроды.

Измерительный электрод подключают к гнезду “изм.”, а вспомогательный – к гнезду “всп.”; оба гнезда расположены на задней стенке прибора. Переключатель 2 (рис. 3.3) ставят в положение “t”, переключатель 5 – в положение “-1 – 19”, включают прибор тумблером 3 в сеть и прогревают 30 мин.

Выбирают вид температурной компенсации. Ручная термокомпенсация используется при постоянной температуре раствора, автоматическая – при изменяющейся температуре. Переключение на тот или иной вид производят с помощью переключателя “термокомпенсатор”, находящегося на задней стенке прибора и имеющего два положения “ручн.” и “автом.”. При выборе режима автоматической термокомпенсации в одно из отверстий держателя устанавливают автоматический термокомпенсатор; глубина погружения его в раствор должна быть не менее 30 мм.

При ручной термокомпенсации устанавливают температуру раствора с точностью 0,5°C. Для этого нажимают кнопку одного из диапазонов измерений 5 (рис. 3.3), кроме “-1 – 19”, затем нажимают кнопку “t” и ручкой 6 “температура раствора” устанавливают стрелку показывающего прибора на значение по шкале 0-100, соответствующее измеренной температуре раствора. Промывают электроды под струей дистиллированной воды, затем удаляют остатки воды с помощью фильтровальной бумаги. В стаканчик наливают измеряемый раствор.

Измерение окислительно-восстановительного потенциала выполняется следующим образом:

- 1) погружают электроды в стаканчик с раствором.
- 2) нажимают кнопку “mV” и кнопку выбранного диапазона измерений 5.
- 3) нажимают или отжимают кнопку “анионы/катионы” в зависимости от того, отрицательные или положительные потенциалы измеряются.
- 4) после установления показаний снимают отсчет по верхней шкале показывающего прибора, умножая показания на 100.

Настройка и измерение рХ

Перед измерением рХ иономер должен быть настроен на данную электродную систему по контрольным растворам с известными значе-

ниями рХ. Настройка выполняется лаборантом, положение ручек управления 6 (рис. 3.3.) студентам изменять не разрешается.

Для измерения рХ поступают следующим образом:

- 1) погружают промытые и осушенные электроды в исследуемый раствор;
- 2) нажимают на переключателе 2 кнопку “рХ”; кнопку “анионы/катионы” нажимают (если измеряют рХ катиона) или отжимают (при измерении рХ аниона);
- 3) нажимают кнопку “-1 – 19” на переключателе 5 и по шкале показывающего прибора 1 определяют ориентировочное значение рХ. В соответствии с ним нажимают одну из кнопок “узкого диапазона” переключателя 5 и записывают уточненное значение рХ по верхней шкале (при этом начало шкалы соответствует началу выбранного диапазона рХ).
- 4) по окончании измерений нажимают кнопку “t”. Затем электроды для измерения рН должны быть погружены в воду, а электроды для измерения рХ – в раствор соответствующей соли.

Лабораторные работы

Работа 3.2.1. Определение содержания F⁻ - ионов с помощью ионоселективного электрода

Сущность работы

Метод основан на измерении ЭДС элемента, составленного из фторид-селективного электрода и электрода сравнения, и расчете концентрации F⁻ - ионов.

При небольшой концентрации фторид-ионов (в производственных стоках, в водопроводной воде), когда содержание фторида близко к пределу обнаружения, целесообразно использовать метод добавок.

Правила работы с фторидселективным электродом

1. Фторид-селективный электрод хранится в специальной коробке. Перед началом работы его необходимо установить в штатив иономера ЭВ-74, соблюдая при этом осторожность с тем, чтобы исключить нанесение царапин на поверхность мембраны.
2. По окончании работы фторидселективный электрод несколько раз тщательно ополаскивают водой, осушают фильтровальной бумагой и убирают в коробку.

Реактивы, посуда, приборы

1. NaF - фторид натрия, кристаллический.
2. Аммонийный буфер.
3. Колба мерная вместимостью 100 мл.
4. Пипетка дифференциальная вместимостью 50 мл.
5. Цилиндр мерный на 10 мл.
6. Универсальный иономер ЭВ-74 или рН метры (рН-340, рН-673, рН-121), работающие в режиме милливольтметра.

7. Индикаторный электрод – фторид-селективный.
 8. Электрод сравнения – хлорсеребряный.

Выполнение работы

1. Приготовление стандартных растворов фторида натрия.

Рассчитывают навеску NaF, необходимую для приготовления 100 мл 0,1 М раствора. Взятую на аналитических весах навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в дистиллированной воде, добавляют 5 мл аммонийного буфера и доводят раствор до метки водой. Из 0,1 М раствора методом последовательного разбавления готовят серию стандартных растворов в интервале концентраций 10^{-2} – 10^{-5} моль/л; при этом в каждый из растворов вводят 5 мл аммонийного буфера.

2. Построение градуировочного графика.

Измеряют потенциал фторид-селективного электрода в стандартных растворах, выдерживая электрод в растворе 5-10 мин до достижения устойчивого равновесного потенциала. Измерения начинают с наиболее разбавленного раствора. Опытные данные представляют в виде таблицы.

Таблица 3.1.

C_{F^-} , моль/л	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
E, mV					

По полученным экспериментальным данным строят график в координатах E – $(-lgC_{F^-})$.

3. Анализ исследуемого раствора.

Пипеткой 20 мл водопроводной воды помещают в электролитическую ячейку и измеряют потенциал фторид-селективного электрода E_1 . Затем к 20 мл водопроводной воды добавляют 2 мл раствора с концентрацией фторид-ионов 10^{-2} моль/л. Раствор тщательно перемешивают и измеряют потенциал E_2 .

Определяют коэффициент Нернста α как тангенс угла наклона градуировочной кривой (рис. 3.4).

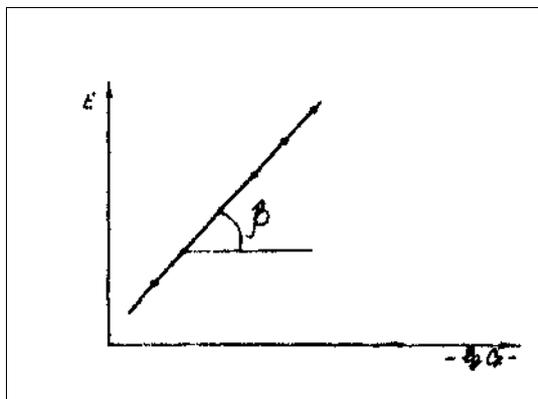


Рис. 3.4. Градуировочный график для определения концентрации фторид-ионов в растворе

Затем рассчитывают содержание фторид-ионов в анализируемой воде по формуле:

$$C_x = C_{cm.} \frac{V_{cm.}}{V_{cm.} + V_x} \left(10^{\frac{\Delta E}{\alpha}} - \frac{V_x}{V_{cm.} + V_x} \right)^{-1},$$

где C_x – концентрация фторид-иона в исследуемой растворе, моль/л;
 $C_{ст.}$ – концентрация фторид-иона в стандартном растворе, моль/л;
 V_x – объем воды, взятый для анализа, мл;
 $V_{ст.}$ – объем добавки стандартного раствора NaF, мл;
 $\Delta E = E_1 - E_2$, $\alpha = \text{tg}\beta$ - коэффициент Нернста.

3.3. Потенциометрическое титрование

В потенциометрическом титровании конец титрования определяют по резкому изменению потенциала вблизи точки эквивалентности. Потенциал индикаторного электрода измеряется относительно насыщенного каломельного и хлорсеребряного электродов.

Э.Д.С. обычно измеряют компенсационным методом Поггендорфа. На использовании этого метода основан принцип работы различных потенциометров.

рН-метр – милливольтметр рН673

Этот прибор предназначен для определения рН, окислительно-восстановительных потенциалов, а также для потенциометрического титрования кислот и оснований. Панель прибора изображена на рис. 3.5.

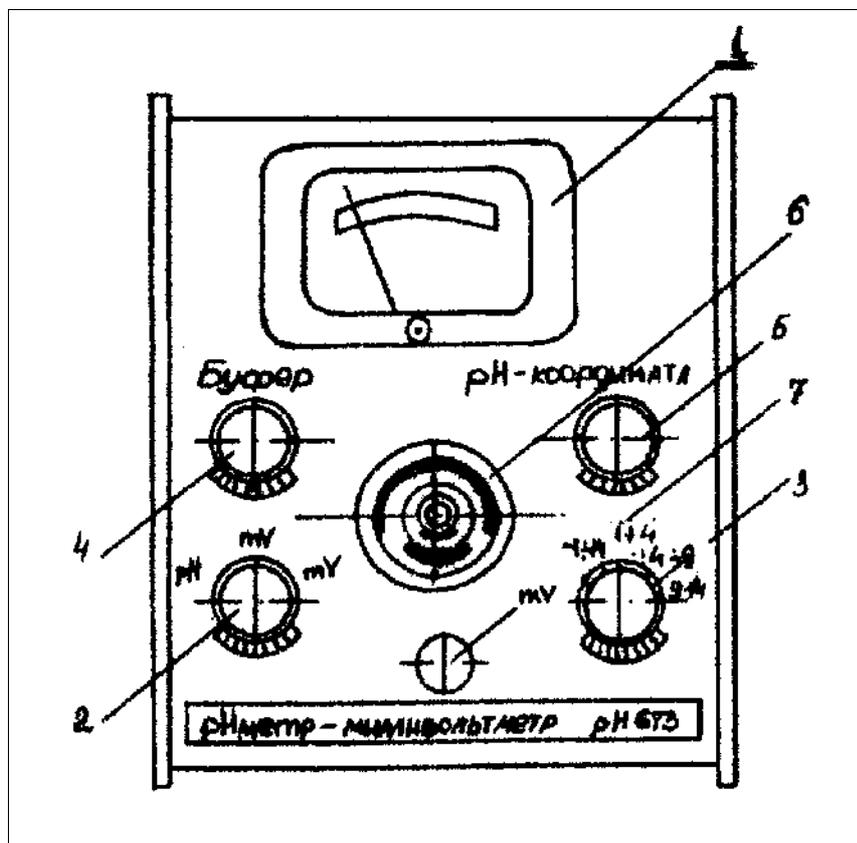


Рис.3.5. Передняя панель рН-метра - милливольтметра рН673:

1 – шкала прибора; 2 – переключатель рода работ; 3- переключатель диапазона измерений; 4 – потенциометр настройки по буферу; 5 – потенциометр настройки по рН-координате; 6 – потенциометр температурной компенсации; 7 – сигнальная лампа

Предварительная настройка прибора производится только лаборантом.

Переключатели 6 устанавливают значение комнатной температуры. Электроды промывают дистиллированной водой, осушают с помощью полоски фильтровальной бумаги и помещают в стаканчик с исследуемым раствором. Включают прибор в сеть и прогревают 15-20 минут.

Для определения приближенного значения рН (или потенциала – при работе прибора в режиме вольтметра) переключатель рода работ – ставят в положение “рН” (или (“mV”), соответственно); а переключатель диапазона измерений 3 – в положение “-1 – 14” и оценивают величину рН (или потенциала) по нижней шкале прибора. При измерениях величины окислительно-восстановительного потенциала в милливольтках показания прибора умножаются на 100. Затем переключателем 3 устанавливают тот диапазон, в котором лежит найденная величина рН (или E), и через 0,5 – 1 минуту записывают показания соответствующей верхней шкалы прибора.

Установка для потенциометрического титрования

Установка включает в себя измерительный прибор, электролитическую ячейку, бюретку для титранта и магнитную мешалку.

Электролитическая ячейка состоит из двух электродов – индикаторного 1 и электрода сравнения 2, сосуда с анализируемым раствором 4 и мостика 3, соединяющего два электрода (если они не находятся в одном сосуде). Общая схема установки для потенциометрического титрования представлена на рис. 3.6.

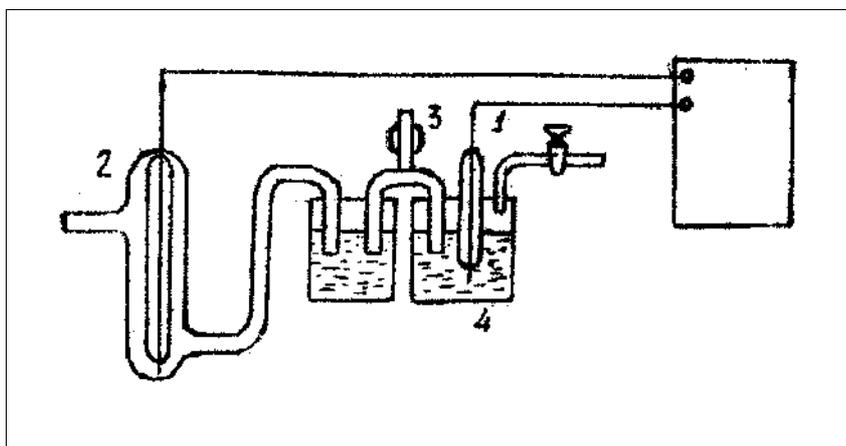


Рис.3.6. Общая схема установки для потенциометрического титрования

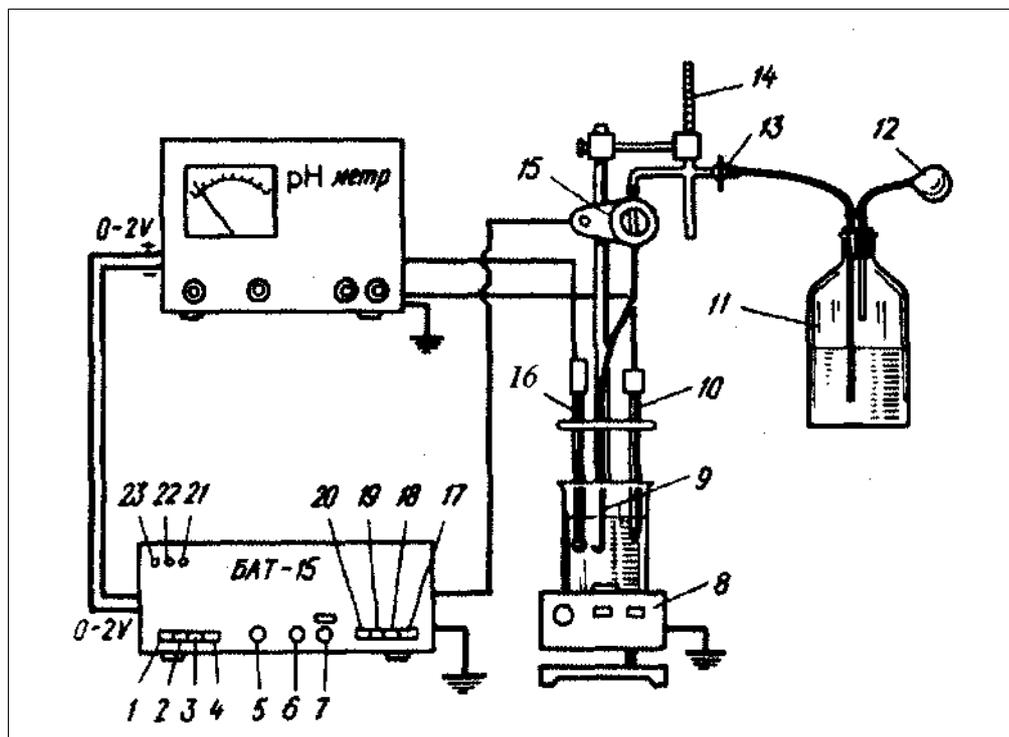


Рис. 3.7. Установка для автоматического титрования на основе БАТ:

1 – кнопка включения клапана подачи раствора в ручном режиме титрования; 2 – кнопка пуска автоматического режима титрования; 3 – кнопка остановки автоматического титрования; 4 – кнопка включения и выключения блокировки клапана и выдержки; 5 – регулятор установки времени выдержки; 6 – регулятор ширины зоны импульсной подачи раствора; 7 – ручка реохорда для установки заданной точки конца титрования; 8 – магнитная мешалка; 9 – капилляр для подачи титранта; 10 – вспомогательный электрод(хлорсеребряный); 11-бутылка с раствором титранта; 12 – резиновая груша; 13 – кран; 14 – микробюретка; 15 – клапан блокировки подачи титранта; 16 – индикаторный электрод(стеклянный); 17– кнопка установки режима титрования по восходящей или нисходящей кривой; 18- 20 –кнопки установки заданной точки конца титрования; 21 – индикаторная лампа автоматической блокировки и окончания выдержки; 22 - индикаторная лампа включения схемы титрования; 23 - индикаторная лампа включения прибора в сеть.

Подготовка установки к работе

1. Нажимают кнопку 3 “стоп” на блоке БАТ-15 (во избежание выхода из строя клапана эта кнопка в периоды между титрованиями должна находиться в нажатом состоянии).
2. Включают в сеть иономер и БАТ-15.
3. Подготавливают иономер к работе в соответствии с п. 1-3 .
4. Закрывают кран13, нажимают кнопку1”Ручн” и сливают воду из бюретки.

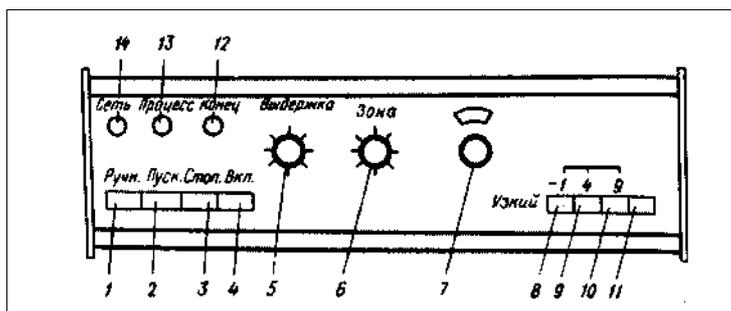


Рис. 3.8. Передняя панель прибора БАТ-15

5. Дважды промывают бюретку 14 раствором титранта. Для этого создают давление в бутылки 11 с помощью резиновой груши 12. Открывают кран 13, заполняют бюретку титрантом, закрывают кран 13, нажимают кнопку 1 “Ручн.” и полностью выливают раствор из бюретки. После двукратного промывания заполняют бюретку 14 и капилляр 9 раствором титранта; уровень раствора в бюретке устанавливают на нулевую отметку.
6. Тщательно промывают электроды и стакан для титрования дистиллированной водой. Вынимают резиновую пробку из отверстия в электроде 10.
7. В стакан-ячейку наливают анализируемый раствор так, чтобы электроды и капилляр были полностью погружены в раствор; помещают в стакан магнит и ставят на стол магнитной мешалки.
8. Включают магнитную мешалку 8 и регулируют скорость перемешивания так, чтобы не было разбрызгивания или большого воздушного конуса.

Титрование может выполняться как в ручном, так и в автоматическом режиме.

При ручном режиме подача титранта из бюретки в раствор происходит при нажатии кнопки 1 (загорается лампа 22 “процесс”). (см. рис. 3.8). Кнопка 3 “стоп” при этом должна быть нажата. После приливания каждой порции титранта (величина порции зависит от длительности нажатия кнопки) записывает его точный объем, измеренный по бюретке, и соответствующее показание прибора (иономера). Титрование продолжают до тех пор, пока не обнаружат один или несколько перегибов (в зависимости от природы и числа компонентов) на кривой титрования. Строят кривую титрования в координатах “рН – объем титранта” и находят положение точек эквивалентности.

При автоматическом режиме титрант подается автоматически после нажатия кнопки 2 “пуск” (при этом загорается лампа 22 “процесс”). подача титранта закончится тогда, когда будет достигнута точка конца титрования, предварительно заданная на приборе. Установка точки конца титрования производится с помощью кнопок 18-20 и ручки 7.

При этом способ установки зависит от того, на каком диапазоне иономера – широком или узком – ведется измерение. Последнее, в свою очередь, определяется типом кривой титрования.

Так, если кривая титрования имеет крутой фронт (например, при титровании сильной кислоты сильной щелочью), титрование следует проводить на широком диапазоне измерений. В этом случае конечную точку титрования задают так: нажимают кнопку 19 или 18 (в зависимости от значения рН), а затем ручкой 7 выводят на шкале реохорда такую величину, чтобы сумма значений рН, соответствующих нажатой кнопке 19 (или 18) и показанию реохорда 7, совпадала с нужной величиной рН. Например, для создания конечной точки титрования рН 6,25 следует нажать кнопку 19 (рН 4) и установить реохорд ручкой 7 в положение 2,25.

При пологом фронте титрования (например, при титровании слабой кислоты щелочью) для достижения большей точности титрование проводят на одном из узких диапазонов. При этом нажимают одну из кнопок переключателя диапазонов 5 (рис. 3.3), затем кнопку 20 “-1, узкий”, и после этого ручкой 7 устанавливают на реохорде такое положение, чтобы сумма значений начала диапазона иономера и установленного значения шкалы реохорда составляла требуемое значение рН. Например, для задания конечной точки титрования 9,75 следует нажать кнопку диапазона 8÷11 (или 9÷14), а на реохорде ручкой 7 вывести значение 1,75 (или 0,75 соответственно).

Автоматическое титрование с помощью БАТ-15

1. Подготавливают установку к титрованию (п.1-9, с.31). В соответствии с результатами проведенного титрования в ручном режиме задают значение рН в конечной точке титрования.
2. Ручкой 6 устанавливают ширину зоны импульсной подачи раствора. При крутом фронте кривой титрования рекомендуется установить значение 5. При пологом фронте кривой ширину зоны импульсной подачи можно уменьшить.
3. Кнопку 17 приводят в состояние, соответствующее протекающей в ячейке реакции: если рН титрования увеличивается (титрование “вверх”), кнопка 17 должна быть отжата; если рН в процессе титрования уменьшается (титрование “вниз”) – кнопку 17 нажимают на все время титрования.
4. При многих титрованиях после подачи титруемого раствора может происходить изменение величины рН вследствие малой скорости протекания реакции или недостаточного перемешивания раствора. БАТ-15 позволяет в этих случаях производить дотитрование в пределах времени, ограниченного величиной установленной выдержки. Необходимое время выдержки определяют опытным путем и устанавливают ручкой 5. Режим автоматического дотитрования с заданной выдержкой осуществляется при нажатой кнопке 4 “Вкл”.

5. Нажимают кнопку 2 “пуск”, при этом загорается лампа 22 “процесс”. Титрант автоматически поступает в ячейку. Конец титрования определяют по загоранию лампочки 21 “конец”, если кнопка 4 во время титрования была нажата. Если кнопка 4 не была включена, конец титрования наступает тогда, когда погаснет лампочка 22 “процесс”.
6. Записывают объем титранта, пошедшего на титрование (отсчет по бюретке).
7. После окончания титрования нажимают кнопку 3 “Стоп”.
8. После работы необходимо промыть бюретку дистиллированной водой. Для этого наливают воду в бюретку при закрытом кране 13 и сливают ее через капилляр (для чего нажимают кнопку 1 “Ручн”). Промывают электроды дистиллированной водой и оставляют их погруженными в воду. Отверстие в хлорсеребряном электроде 10 закрывают резиновой пробкой.

Кислотно-основное титрование

В методе кислотно-основного титрования индикаторными являются электроды, потенциал которых зависит от концентрации ионов водорода. Чаще всего для этих целей используется стеклянный электрод. Он представляет собой стеклянную трубку, на конце которой имеется шарик с очень тонкими стенками, заполненный раствором HCl. Внутри шарика помещен хлорсеребряный электрод. Шарик погружают в исследуемый раствор. Образуется гальванический элемент:

Электрод сравнения 1	Стеклянная мембрана	Исследуемый раствор	Электрод сравнения 2
-------------------------	------------------------	------------------------	-------------------------

Определяют разность потенциалов между двумя электродами сравнения. Для нахождения рН калибруют прибор, пользуясь буферными растворами, значения рН которых точно известны.

В качестве электродов сравнения в рН-метрах обычно используется хлорсеребряный электрод.

Лабораторные работы

Работа 3.3.1. Определение хлороводородной и борной кислот при их совместном присутствии в растворе с помощью блока автоматического титрования БАТ-15

Сущность работы

Борную кислоту H_3BO_3 в водном растворе потенциометрическим методом непосредственно оттитровать нельзя вследствие малой величины ее константы диссоциации ($pK_{дис}=9,24$). Однако в присутствии некоторых вспомогательных веществ (глицерина, маннита) кислотные свойства борной кислоты усиливаются, и ее титрование в водном растворе становится возможным. Благодаря этому свойству борной кислоты удается провести также дифференцированное титрование ее

смеси с какой-либо сильной кислотой (например, HCl). Сначала титруют смесь без добавления вспомогательных веществ; при этом оттитровывается лишь одна сильная кислота. После этого добавляют в раствор вспомогательное вещество и оттитровывают H_3BO_3 как одноосновную кислоту.

Реактивы, посуда, приборы

1. NaOH – 0,1M стандартный раствор.
2. $\text{H}_8\text{C}_3\text{O}_3$ - глицерин.
3. Колба мерная вместимостью 100 мл.
4. Пипетка вместимостью 20 мл.
5. Микробюретка вместимостью 5 мл.
6. Цилиндр мерный на 10-15 мл.
7. Установка для автоматического титрования в комплекте с рН-метром (рН-121, рН-340, иономер ЭВ-74 и др.) и блоком автоматического титрования БАТ-15.
8. Индикаторный электрод – стеклянный.
9. Электрод сравнения – хлорсеребряный.

Выполнение работы

Смесь хлороводородной и борной кислот наливают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают, закрыв пробкой. Для анализа отбирают пипеткой 20 мл раствора. Подготовку установки к работе и титрование проводят так, как указано ранее. Для определения значения рН в точках эквивалентности проводят 2 титрования в ручном режиме, добавляя титрант порциями по 0,1 мл. После добавления титранта записывают значения рН и объем добавленного раствора NaOH. После обнаружения первого скачка титрования (рН около 7) дальнейшее титрование ведут в присутствии глицерина. Последний в объеме 5 мл (мерным цилиндром) медленно добавляют в стакан для титрования. После полного перемешивания продолжают титрование до достижения рН 11,0÷11,5.

Результаты двух титрований записывают в таблицу, они должны сходиться в пределах $\pm 0,1$ ед. рН. В противном случае проводят третье титрование и берут результаты 2-х сходящихся определений.

По полученным данным строят график зависимости "рН – V_{NaOH} " и находят значения рН в точках эквивалентности (ТЭ соответствуют точкам перегиба кривых). Кривые титрования представлены на рис. 3.9.

Затем проводят 3-5 титрований в автоматическом режиме. Титрование соляной кислоты проводят на широком диапазоне рН-метра (-1÷14). При этом значения рН в первой точке эквивалентности (pH_1) задают кнопкой 9 и ручкой 7 (рис. 3.8.). Во избежание перетитрования раствора рекомендуется задавать точку конца титрования на 0,5÷0,8 ед. рН ниже значения рН, найденного по кривой титрования (рис. 3.9.). Время выдержки устанавливают в пределах 25-30 с, ширину зоны импульсной подачи – 5. После фиксирования 1-й точки эквивалентности

(загорание лампочки “конец”) нажимают кнопку 3 “стоп”, записывают показание бюретки (V_1) и добавляют глицерин. Устанавливают узкий диапазон измерений рН-метра ($8 \div 11$), нажимают кнопку 8 и ручкой 7 устанавливают значение рН, соответствующее 2-й точке эквивалентности (pH_2 на рис. 3.9.). Для продолжения титрования нажимают кнопку 2 “пуск”. После окончания титрования (загорание лампы “конец”) нажимают кнопку 3 “стоп” записывают показание бюретки (V_2)

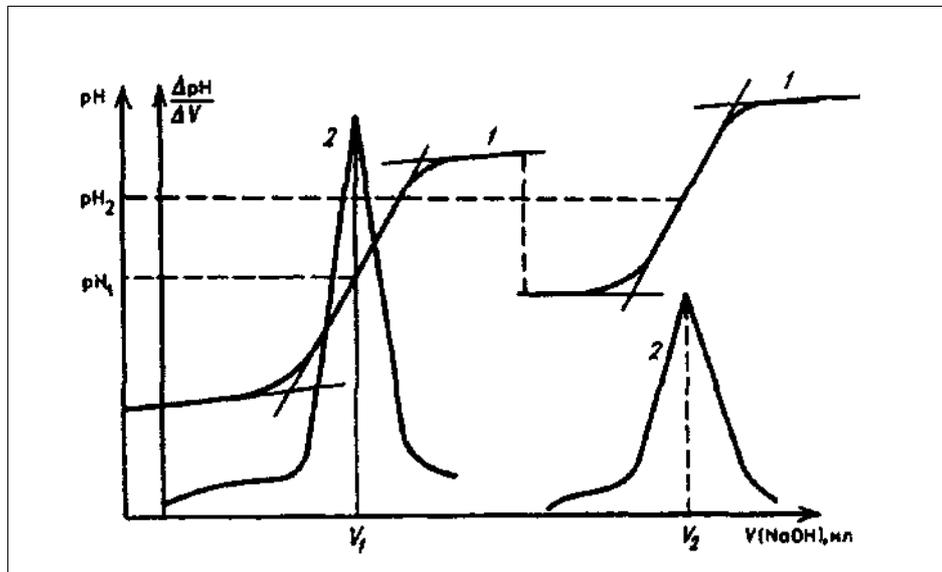


Рис. 3.9. Кривая титрования смеси HCl и H_3BO_3 в растворе:
I- интегральная кривая; II – дифференциальная кривая

Результаты каждого титрования в автоматическом режиме рассчитывают по формулам:

$$m(HCl) = \frac{C(NaOH)V_1}{1000} M(HCl) \frac{V_k}{V_n};$$

$$m(H_3BO_3) = \frac{C(NaOH)(V_2 - V_1)}{1000} M(H_3BO_3) \frac{V_k}{V_n},$$

где $M(HCl) = 36,46$ г/моль и $M(H_3BO_3) = 61,83$ г/моль.

Рассчитывают также среднеарифметические значения $\bar{m}(HCl)$ и $\bar{m}(H_3BO_3)$ и погрешности (доверительные интервалы) этих величин:

$$\bar{m}(HCl) = \frac{\sum_{i=1}^n m(HCl)}{n}; \quad \bar{m}(H_3BO_3) = \frac{\sum_{i=1}^n m(H_3BO_3)}{n};$$

$$\delta m = t_{p,f} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - \bar{m})^2}{n(n-1)}},$$

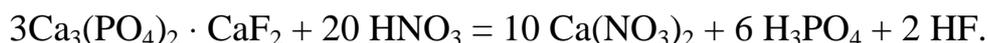
где n – число определений; $t_{p,f}$ – коэффициент Стьюдента для $(n-1)$ – числа степеней свободы (коэффициент надежности принимают равным

$p=0,95$). Значения $t_{p,f}$ приведены на с. 300 учебного пособия для вузов “Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач”(авторы В.П.Васильев, Л.А.Кочергина, Т.Д.Орлова; под ред.В.П.Васильева. - 2-е изд., перераб. и доп. – М.:Дрофа, 2003).

Работа 3.3.2. Определение содержания P_2O_5 в апатитовых концентратах с помощью блока автоматического титрования БАТ-15

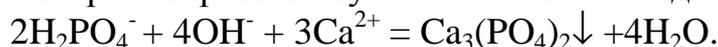
Сущность работы

Растворение апатита в избытке азотной кислоты можно описать уравнением:



При титровании полученного раствора до значения $pH \sim 4,6$ нейтрализуется избыток HNO_3 и образовавшиеся HF и $1/3 H_3PO_4$ (по реакции: $H_3PO_4 + OH^- = H_2PO_4^- + H_2O$).

При дальнейшем титровании (до $pH \sim 9$) фосфорная кислота взаимодействует по второй и третьей ступеням за счет осаждения $Ca_3(PO_4)_2$:



Объем стандартного раствора $NaOH$, затраченного на это титрование, позволяет рассчитать содержание P_2O_5 в образце.

Реактивы, посуда, приборы

1. $NaOH$ – 0,1 М стандартный раствор.
2. HNO_3 – раствор с массовой долей 5%.
3. $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ -дигидрат гидрофосфата кальция.
4. Колба мерная вместимостью 100 мл.
5. Пипетка вместимостью 10 мл.
6. Цилиндр мерный на 10 мл.
7. Установка для автоматического титрования в комплекте с pH метром или иономером.
8. Индикаторный электрод – стеклянный.
9. Электрод сравнения – хлорсеребряный.

Выполнение работы

1. Построение кривой титрования и выбор точки эквивалентности для автоматического титрования.

Точную навеску препарата $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, массой (m) около 0,3 г, взвешивают на аналитических весах и растворяют в 5 мл 5%-й HNO_3 при нагревании. Если навеска не растворяется, добавляют 1-2 капли концентрированной HNO_3 ; количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки водой.

Отбирают 10 мл приготовленного раствора $CaHPO_4$ в стаканчик для титрования и помещают стаканчик в установку (стр.30), добавляют необходимое количество воды, чтобы электроды были полностью погружены в раствор. Нейтрализуют анализируемый раствор 0,1 М раство-

ром NaOH (из бюретки) до $\text{pH} \sim 2,5 \div 3,0$. Доводят раствор в бюретке до нулевой отметки и титруют в ручном режиме порциями по 0,1 мл (до $\text{pH} \sim 11$), записывая объем титранта и значения pH после добавления каждой порции (pH – метр должен быть включен на соответствующий узкий диапазон измерения).

Строят кривую титрования в координатах “ $\text{pH} - V$, мл” и выбирают значения pH , соответствующие точкам эквивалентности на первом и на втором скачке титрования. При этом первая точка эквивалентности соответствует оттитровыванию избытка HNO_3 и H_3PO_4 до H_2PO_4^- ; вторая точка эквивалентности – H_2PO_4^- до PO_4^{3-} ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).

Типичная кривая титрования показана на рис. 3.10

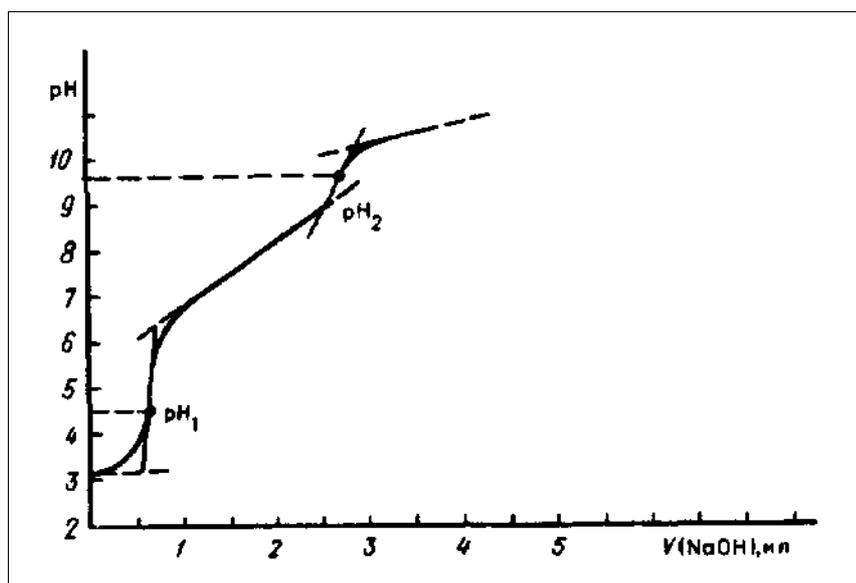


Рис.3.10. Типичная кривая титрования. Выбраны точки pH_1 ($\text{pH} 4,60$) pH_2 ($\text{pH} 9,20$)

2. Установление титра раствора NaOH по P_2O_5 .

Отбирают пипеткой 10 мл раствора CaHPO_4 , приготовленного по п.1, и помещают в стаканчик для титрования. Раствор предварительно нейтрализуют до $\text{pH} \sim 3$.

Проводят титрование в автоматическом режиме. Для этого устанавливают на блоке БАТ-15 значение pH_1 , соответствующее первой точке эквивалентности. Первый скачок на кривой титрования имеет крутой фронт, поэтому титрование проводят на широком диапазоне измерений pH -метра ($-1 \div 14$ pH). Например, нажимают кнопку ($-1 \div 14$ pH), кнопку 9 ($\text{pH} 4$); на шкале реохорда устанавливают 0,6. Количество раствора NaOH, затраченное на это титрование, в расчетах не учитывают. Снова заполняют бюретку раствором титранта. Устанавливают на БАТ-15 значение pH , соответствующее второй точке эквивалентности, используя узкий диапазон измерений pH -метра. Например, нажимают кнопки $9 \div 14$, 8 (узкий) и устанавливают на шкале реохорда 0,20. Титруют в автоматическом режиме H_2PO_4^- до PO_4^{3-} . Записывают объем NaOH, пошедший на

титрование. Титрование повторяют 2-3 раза и берут среднее значение V_{NaOH} .

Рассчитывают условный титр $T_{\text{NaOH}/\text{P}_2\text{O}_5}$:

$$T_{\text{NaOH}/\text{P}_2\text{O}_5} = \frac{mM(1/2\text{P}_2\text{O}_5)V_n}{M(\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})V_k V_{\text{NaOH}}}$$

где m – масса навески $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, г.

3. Анализ апатитового концентрата

Для анализа точную навеску апатитового концентрата ($m_{\text{ап}} \sim 0,3\text{г}$) растворяют в 5-10 мл раствора HNO_3 с массовой долей 5 % при нагревании. Раствор нагревают до кипения, переносят в колбу вместимостью 100 мл вместе с нерастворившимся осадком кремниевой кислоты и доводят до метки водой. Отбирают пипеткой аликвоту 10 мл в стаканчик для титрования и титруют в автоматическом режиме до первой точки эквивалентности.

Заполняют заново бюретку. Устанавливают на БАТ-15 значение pH_2 , соответствующее второй точке эквивалентности, и титруют в автоматическом режиме до этой точки.

Записывают объем V'_{NaOH} , пошедший на титрование. Титрование повторяют 3 раза.

Массовую долю (%) P_2O_5 в апатитовом концентрате рассчитывают по формуле:

$$\omega(\%) \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{T_{\text{NaOH}/\text{P}_2\text{O}_5} V'_{\text{NaOH}} 100 V_k}{m_{\text{ап}} V_n}$$

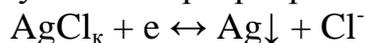
где $m_{\text{ап}}$ – масса апатитового концентрата; V'_{NaOH} – объем (мл) NaOH , пошедший на титрование аликвоты раствора апатита.

Вычисляют среднее значение ω (%) P_2O_5 и погрешность (доверительный интервал) при определении P_2O_5 данным методом. (см. с.300 пособия для вузов “Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач”(авторы В.П.Васильев, Л.А.Кочергина, Т.Д.Орлова; под ред.В.П.Васильева. - 2-е изд., перераб. и доп. – М.:Дрофа, 2003).

Титрование по методу осаждения

При титровании по методу осаждения используются электроды второго рода. В отличие от электродов первого рода, обратимых относительно собственных ионов, электроды второго рода обратимы относительно аниона малорастворимого соединения, образованного этим анионом с ионами металла электрода.

Примером может служить хлорсеребряный электрод:



потенциал которого равен

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{nF} \lg[\text{Cl}^-] \gamma_{\text{Cl}^-}.$$

При титровании хлорид- и иодид-ионов нитратом серебра индикаторным является электрод из металлического серебра или соответствующий ионоселективный электрод.

Работа 3.3.3. Определение хлорид- и иодид-ионов при их совместном присутствии

Сущность работы

Титрование проводят стандартным раствором нитрата серебра и по двум скачкам потенциала определяют содержание хлорид и иодид-ионов в их смеси. Индикаторным является серебряный электрод, электродом сравнения – насыщенный каломельный электрод (нас. к. э.) Так как $E_{\text{нас. к. э.}} > E_{\text{AgJ}/\text{Ag}}$, при титровании иодид-ионов индикаторный электрод подключают к клеммам со знаком (-), а нас. к. э. электрод – к (+). Когда иодид-ионы оттитрованы, и начинается реакция между Cl^- и Ag^+ , потенциал индикаторного электрода становится больше потенциала нас. к. э.; поэтому необходимо переключить электроды к соответствующим клеммам: индикаторный электрод подключают к клемме (+), а нас. к. э. – к клемме (-). При этом величина ЭДС также меняет свой знак с (-) на (+), что необходимо учитывать при записи результатов.

Необходимо помнить, что равновесный потенциал индикаторного электрода устанавливаются во времени. Поэтому, особенно вблизи точки эквивалентности, показание потенциометра следует фиксировать только после того, как ЭДС примет постоянное значение, после этого можно добавлять следующую порцию титранта.

Для уменьшения адсорбции J^- - ионов осадком AgJ титрование ведут в присутствии постороннего электролита (обычно нитрата или ацетата бария). Соединительный мостик заполняют раствором нитрата калия, но не хлорида во избежание диффундирования Cl^- ионов из соединительного мостика в титруемый раствор.

Реактивы, посуда, приборы

1. AgNO_3 – 0,02 М стандартный раствор нитрата серебра.
2. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – раствор нитрата или ацетата бария с массовой долей 10%.
3. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - насыщенный раствор тиосульфата натрия.
4. Колба мерная вместимостью 50 мл.
5. Пипетка вместимостью 10 мл.
6. Микробюретка вместимостью 5 мл.
7. Цилиндр мерный на 20 мл.
8. Установка для потенциометрического титрования, собранная на основе рН-метра – милливольтметра “рН 673” или иономера ЭВ-74.
9. Индикаторный электрод – серебряный.
10. Электрод сравнения – насыщенный каломельный.

11. Магнитная мешалка.

Выполнение работы

Прежде всего, подготавливают к работе серебряный электрод. Очищают его от пленки галогенидов серебра, для чего опускают электрод в насыщенный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на 10-15 минут, а затем тщательно промывают дистиллированной водой. Сушат поверхность электрода фильтровальной бумагой.

После этого собирают установку для титрования так, как описано на стр. 35. Настраивают иономер в соответствии с указаниями (стр. 30).

Анализируемый раствор смеси хлорид- и иодид-ионов доводят до метки водой в колбе вместимостью 50 мл. Оттуда берут пипеткой 10 мл в стакан для титрования и прибавляют 10 мл $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Бюретку заполняют раствором AgNO_3 . Включают магнитную мешалку и начинают ориентировочное титрование галогенид-ионов, приливая из бюретки в стакан раствор AgNO_3 порциями по 0,2 мл. После каждой порции титранта добиваются установления равновесного потенциала индикаторного электрода и записывают значение напряжения, соответствующее этому моменту. При этом не следуют забывать о переключении электродов в тот момент, когда величина ЭДС начнет изменяться в противоположном направлении.

Обнаружив два скачка потенциала, выполняют с новой порцией анализируемого раствора точное титрование, прибавляя раствор AgNO_3 по 0,1 мл, а около точки эквивалентности – по 2 капли.

Вычерчивают кривые в координатах “ $E - V(\text{AgNO}_3)$ и $\Delta E/\Delta V - V(\text{AgNO}_3)$ ” (рис. 3.11).

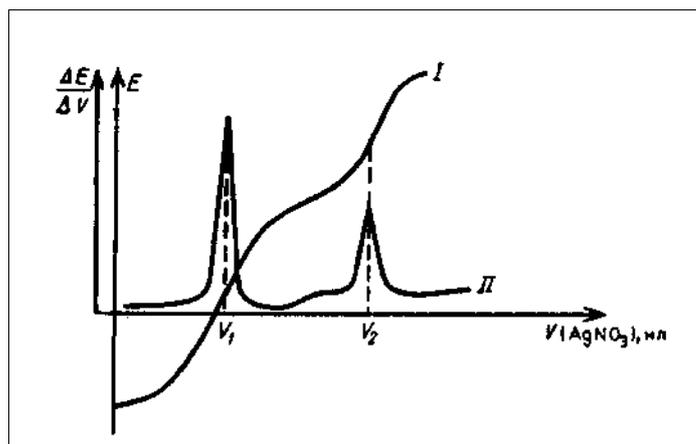


Рис. 3.11. Кривая титрования смеси хлорид- и иодид-ионов.

I – кривая изменения E в процессе титрования;

II – дифференциальная кривая

Объем V_1 , отвечающий первому скачку потенциала, позволяет рассчитать содержание I^- - ионов. Объем V_2 соответствует суммарному содержанию I^- и Cl^- - ионов. Разность $(V_2 - V_1)$ отвечает содержанию хлорид-ионов в растворе.

Результаты рассчитываются по формулам:

$$m(J^-) = \frac{c(\text{AgNO}_3)V_1}{1000} M(J^-) \frac{V_{\kappa}}{V_n};$$
$$m(\text{Cl}^-) = \frac{c(\text{AgNO}_3)(V_2 - V_1)}{1000} M(\text{Cl}^-) \frac{V_{\kappa}}{V_n}.$$

При работе нужно помнить о следующих правилах:

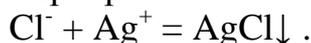
1. Строго соблюдать способ включения в цепь соединительного мостика: в стакан с KCl опускать все время один и тот же конец мостика (обычно отмеченный резиновым кольцом).
2. Растворы с осадком серебряных солей не выливать в раковину, а собирать в специальную склянку.
3. После окончания работы конец соединительного мостика, который был опущен в титруемый раствор, промыть раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (10 мин), а затем – дистиллированной водой.

Работа 3.3.4. Определение хлорид-ионов в красителях

Сущность работы

Процесс крашения и печатания тканей протекает в водной среде, что приводит к гидролизу красителя и образования его неактивных форм, не способных химически взаимодействовать с целлюлозой волокна. Степень гидролиза активных красителей, содержащих атом галогенида, определяется количеством Cl^- -ионов в растворе.

Определение хлорид-иона в навеске красителя основано на взаимодействии его с нитратом серебра:



Индикаторным является серебряный электрод, электродом сравнения – насыщенный каломельный электрод.

Реактивы, посуда, приборы

1. AgNO_3 -0,02 М стандартный раствор нитрата серебра.
2. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – раствор нитрата бария с массовой долей 10%.
3. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - насыщенный раствор тиосульфата натрия.
4. Колба мерная вместимостью 50 мл.
5. Пипетка вместимостью 10 мл.
6. Микробюретка.
7. Цилиндр мерный на на 20 мл.
8. Установка для потенциометрического титрования, собранная на основе рН-метра – милливольтметра “рН 673” Индикаторный электрод – серебряный.
9. Электрод сравнения – насыщенный каломельный.
- 10.Магнитная мешалка.

Выполнение работы

Навеску красителя (m) ~ 0,02 г взвешивают в стаканчике на аналитических весах, количественно переносят через воронку в колбу вместимостью 50 мл, растворяют и доводят до метки дистиллированной водой. Оттуда берут пипеткой 10 мл в ячейку для титрования и прибавляют 10 мл $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Бюретку заполняют раствором AgNO_3 . Соединительный мостик заполняют раствором нитрата калия (но не хлорида, во избежание диффузии Cl^- - ионов из соединительного мостика в титруемый раствор).

Подготавливают к работе серебряный электрод, очищая его от пленки галогенидов серебра. Для этого электрод опускают на 10-15 минут в насыщенный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, после чего тщательно промывают дистиллированной водой и осушают поверхность электрода фильтровальной бумагой.

Включают магнитную мешалку и начинают титрование, приливая из бюретки в ячейку раствор AgNO_3 порциями по 0,1 мл. После каждой порции AgNO_3 измеряют потенциал индикаторного электрода; данные заносят в таблицу. Необходимо помнить, что равновесный потенциал индикаторного электрода устанавливается во времени. Поэтому, особенно вблизи точки эквивалентности, показания прибора следует фиксировать только после того, как ЭДС примет постоянное значение. Только после этого можно добавлять следующую порцию титранта.

Конец титрования определяется по резкому изменению ЭДС вблизи точки эквивалентности. Строят график в координатах “ $\Delta E/\Delta V - V_{\text{AgNO}_3}$, мл” и находят точку эквивалентности, соответствующую максимуму на кривой. Титрование повторяют 2-3 раза.

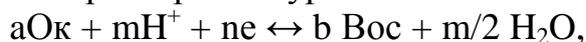
Рассчитывают массовую долю (%) хлорида по формуле:

$$\omega(\%) \text{Cl} = \frac{c(\text{AgNO}_3) V_{\text{AgNO}_3}}{1000} M(\text{Cl}) \frac{V_k}{V_n} \frac{100}{m},$$

где m – масса навески красителя.

Окислительно-восстановительное титрование

В качестве индикаторных электродов при титровании по методу окисления-восстановления используют платиновую пластинку или проволоку. Электрод индифферентен по отношению к растворенным веществам и служит лишь переносчиком электронов, получаемых или отдаваемых веществом в процессе реакции. Если электрохимическую реакцию в растворе выразить уравнением:



то потенциал платинового электрода будет выражаться уравнением:

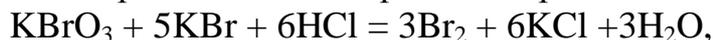
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Oк}]^a}{[\text{Вос}]^b} \cdot [\text{H}^+]^m.$$

В процессе титрования $[H^+]$ изменяется незначительно, поэтому потенциал платинового электрода зависит лишь от изменения соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм вещества.

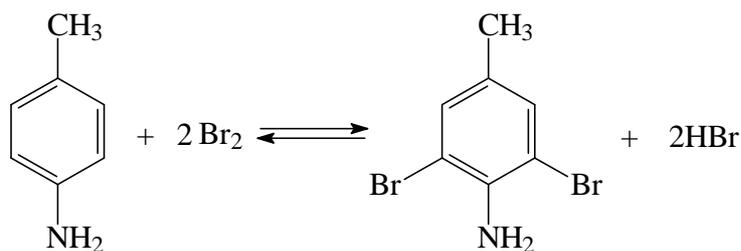
Работа 3.3.5. Определение *n*-толуидина

Сущность работы

Титрование *n*-толуидина проводят броматом калия в кислой среде в присутствии бромида калия с использованием платинового индикаторного электрода. В ходе титрования происходит выделение брома



который реагирует с *n*-толуидином по реакции:



До точки эквивалентности раствор практически не содержит свободного брома, так как он расходуется на реакцию с *n*-толуидином. Однако за счет незначительной равновесной концентрации свободного окислителя наблюдается некоторое возрастание потенциала индикаторного электрода в начальный период.

После достижения точки эквивалентности в растворе появляется свободный бром, вследствие чего потенциал электрода резко возрастает, а раствор окрашивается в желтый цвет.

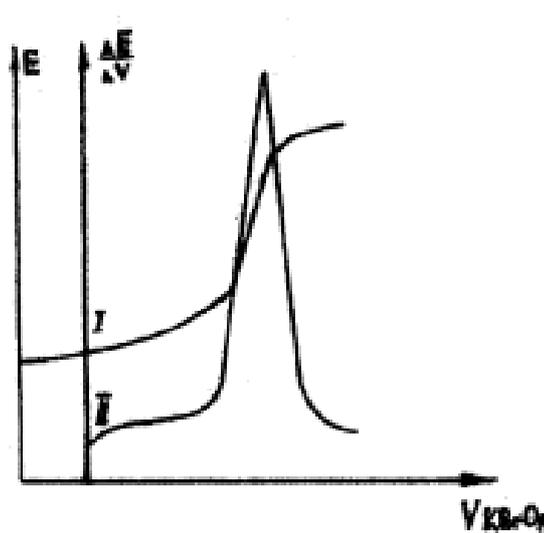


Рис. 3.12. Кривая титрования *n*-толуидина:

- I – кривая изменения E в процессе титрования;
- II – дифференциальная кривая.

Необходимо учитывать, что реакции окисления-восстановления протекают во времени, и равновесный потенциал индикаторного элект-

трода устанавливается через 20-30 с после прибавления порции титранта.

Реактивы, посуда, приборы

1. $KBrO_3$ - стандартный раствор 0,2М ($1/6 KBrO_3$) бромата калия.
2. KBr -бромид калия, кристаллический.
3. HNO_3 - разбавленный раствор (1:1) азотной кислоты.
4. HCl -соляная кислота, концентрированная ($\rho=1,19$ г/мл).
5. Колба мерная вместимостью 100 мл.
6. Пипетка вместимостью 10 мл.
7. Микробюретка.
8. Установка для потенциометрического титрования в комплекте с потенциометром Р-37-1, иономером ЭВ-74 или рН-метром – милливольтметром рН-121.
9. Индикаторный электрод – платиновый.
10. Электрод сравнения – насыщенный каломельный или хлорсеребряный.

Выполнение работы

Очищают поверхность платинового электрода, погрузив его на 2-3 мин в раствор HNO_3 , после чего тщательно промывают его несколько раз дистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой. Осматривают насыщенный каломельный электрод и электролитический мостик (есть ли раствор KCl и нет ли пузырьков воздуха). После этого собирают установку для титрования.

Анализируемый раствор *n*-толуидина доводят до метки водой в колбе на 100 мл и берут пипеткой 10 мл в стакан для титрования. Прибавляют к раствору 1-2 г бромида калия KBr (взвешивают на технических весах), 3-5 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до 50-60 мл (необходимо следить за тем, чтобы платиновый электрод при перемешивании был полностью погружен в раствор).

Заполняют бюретку раствором $KBrO_3$. Включают магнитную мешалку и начинают титрование *n*-толуидина, приливая из бюретки в стакан раствор $KBrO_3$ порциями по 0,5 мл.

Обнаружив скачок титрования (раствор окрасится в слабо желтый цвет), выполняют точное титрование с новой порцией анализируемого раствора, прибавляя титрант вблизи точки эквивалентности по 1-2 капли. По полученным данным вычерчивают кривую титрования *n*-толуидина.

Массу *n*-толуидина рассчитывают по формуле:

$$m(C_7H_9N) = \frac{c(1/6 KBrO_3)V_{KBrO_3}}{1000} M(1/4C_7H_9N) \frac{V_k}{V_n},$$

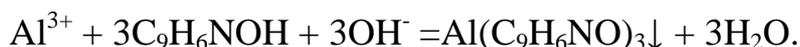
где $M(1/4C_7H_9N) = 26,79$.

Работа 3.3.6. Косвенное определение алюминия

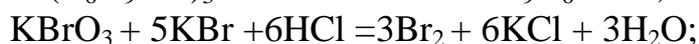
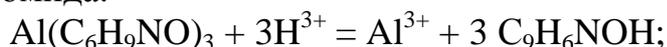
Сущность работы

Алюминий образует труднорастворимое соединение с оксихинолином, и это используется для его гравиметрического определения. Однако можно значительно сократить время анализа, используя потенциометрическое окончание.

Осаждение алюминия идет при pH 4,2-8,9 по уравнению:



Осадок оксихинолината алюминия можно растворить в кислоте и оттитровать образовавшийся оксихинолин броматом калия в присутствии бромида:



После достижения точки эквивалентности в растворе появляется свободный бром, и потенциал электрода резко возрастает. Кривая потенциометрического титрования имеет вид:

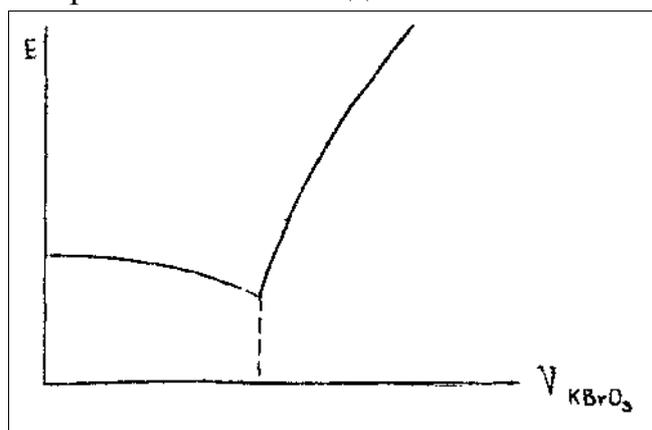


Рис. 3.13. Кривая титрования Al^{3+} в растворе
Перегиб очень четкий, так что нет необходимости строить дифференциальную кривую.

Реактивы, посуда, приборы

1. Анализируемый раствор соли алюминия, содержащий 5 мг/мл Al.
2. $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ – спиртовой раствор оксихинолина с массовой долей 2%.
3. HCl – разбавленный (1:1) раствор соляной кислоты.
4. KBrO_3 - стандартный раствор 0,2М(1/6 KBrO_3) бромата калия.
5. KBr -бромид калия, кристаллический.
6. NH_3 –разбавленный(1:1) раствор аммиака.
7. Бумага индикаторная.
8. Колба мерная вместимостью 100 мл.
9. Колба мерная вместимостью 50 мл.

10. Стаканы на 100 мл- 2шт.
11. Палочки стеклянные - 2шт.
12. Воронки для фильтрации- 2шт.
13. Фильтры бумажные с красной (черной) лентой- 2шт.
14. Микробюретка вместимостью 5 мл.
15. Пипетки вместимостью 10 мл.
16. Пипетка вместимостью 2 мл.
17. Цилиндр мерный на 10 мл.
18. Установка для потенциометрического титрования на основе потенциометра Р 37/1 или рН-метра-милливольтметра.

Выполнение работы

Перед началом работы ставят нагревать дистиллированную воду (в промывалке) и включают водяную баню. Анализируемый раствор доводят до метки дистиллированной водой в колбе вместимостью 100 мл. Дифференциальной пипеткой по 2 мл полученного раствора помещают в стаканы, опускают туда палочки, добавляют около 10 мл воды и 3 мл раствора оксихинолина; нейтрализуют аммиаком (1:1) до щелочной реакции (контролируют по индикаторной бумаге). Растворы нагревают до 60-70°C до тех пор, пока осадки не станут плотными. Оставляют стаканы с осадками на водяной бане на 5 минут, после чего фильтруют, не стараясь полностью переносить осадок со стенок стакана на фильтр. Осадки на фильтре промывают горячей водой до обесцвечивания промывных вод. Водой же ополаскивают 3-4 раза стенки стакана, в котором проводилось осаждение; эту воду выливают на фильтры с осадком. Промытые осадки растворяют на фильтре горячей HCl (1:1) (около 20 мл), собирая фильтраты в те же стаканы, в которых проходило осаждение. Обмывают HCl (1:1) и стенки стаканов. Охлажденные растворы количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50 мл и доводят до метки водой. Пипеткой 10 мл приготовленного таким образом раствора последовательно из каждой пробы помещают в ячейку для титрования, добавляют 1 г KBr и воду до метки, нанесенной на ячейке. Опускают электроды и титруют раствором KBrO₃, приливая его порциями по 0,2 мл. Титрование ведут до тех пор, пока не наступит резкое увеличение потенциала, после чего снимают еще 3-4 точки (следует помнить, что равновесный потенциал устанавливается через 20-30 с). Строят кривые титрования в координатах “E – V_{KBrO₃}”, мл, находят 2 значения объема бромата V(KBrO₃), соответствующие точке эквивалентности; берут среднее из них. Массу алюминия в анализируемом растворе рассчитывают по формуле:

$$m(Al) = \frac{c(1/6 KBrO_3) V_{KBrO_3}}{1000} M(1/12 Al) \frac{100}{2} \frac{50}{10}$$

Работа 3.3.7. Определение Mn (II)

Сущность работы

Титрование марганца проводят стандартным раствором перманганата калия в нейтральной среде в присутствии свежеприготовленного раствора $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Определение Mn (II) основано на реакции:



Индикаторным является платиновый электрод, электродом сравнения – хлорсеребряный.

Реактивы, посуда, приборы

1. KMnO_4 – раствор 0,1 М (1/4 KMnO_4).
2. H_2SO_4 – раствор серной кислоты с массовой долей 10%.
3. NaOH – раствор гидроксида натрия с массовой долей 20%.
4. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – 0,5 М раствор дигидропирофосфата натрия.
5. $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – сульфат марганца моногидрат.
6. HNO_3 – разбавленный(1:1) раствор азотной кислоты.
7. Универсальный индикатор (индикаторная бумага).
8. Колба мерная вместимостью 50 мл.
9. Пипетка вместимостью 2 мл.
10. Мерный цилиндр на 50 мл.
11. Микробюретка вместимостью 5 мл.
12. Установка для потенциометрического титрования в комплекте с рН-метром-милливольтметром рН-121.
13. Индикаторный электрод – платиновый.
14. Электрод сравнения – хлорсеребряный.
15. Солевой мостик.
16. Магнитная мешалка.

Выполнение работы

1. Приготовление 0,1 М раствора MnSO_4 .

Рассчитывают массу навески $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 50 мл 0,1М раствора сульфата марганца (II).

Рассчитанное количество исходной соли взвешивают в весовом стаканчике на аналитических весах (с точностью $\pm 0,0002$) и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл через воронку. По окончании растворения кристаллов соли раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой.

2. Приготовление раствора $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Рассчитывают навеску соли $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, необходимую для приготовления 100мл 0,5 М раствора ($M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 221,923$ г/моль). Взвешивают рассчитанную навеску соли на технических весах. Навеску переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и растворяют при нагре-

вании в 50-70 мл воды. После полного растворения охлаждают раствор до комнатной температуры и доводят до метки дистиллированной водой.

3. Стандартизация раствора перманганата калия $KMnO_4$ по раствору $MnSO_4$.

Прежде всего, подготавливают к работе платиновый электрод. Очищают поверхность платинового электрода, погрузив его на 2-3 мин. в раствор HNO_3 (1:1), затем тщательно промывают его дистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой. Собирают установку для титрования.

В стакан для титрования отбирают с помощью дифференциальной пипетки 2 мл стандартного раствора $MnSO_4$, приливают мерным цилиндром 20 мл 0,5 М раствора $Na_2H_2P_2O_7$, а затем добавляют раствор $NaOH$ с массовой долей 20% до рН 6,7÷6,9 по универсальному индикатору. (Если введён избыток $NaOH$, то его нейтрализуют раствором H_2SO_4 с массовой долей 10%).

В раствор, находящийся в электролитической ячейке, опускают очищенный платиновый электрод и помещают электролитический мостик, заполненный раствором KCl . Если платиновый электрод не полностью погружен в раствор, то добавляют дистиллированную воду.

Микробюретку заполняют раствором перманганата калия, включают магнитную мешалку и начинают титрование. Раствор $KMnO_4$ добавляют порциями сначала по 0,2 мл, а вблизи точки эквивалентности, когда изменение потенциала будет значительным, по – 0,1 мл. После добавления каждой порции титранта записывают значения E и объём добавленного раствора $KMnO_4$. Титрование продолжают до тех пор, пока значение потенциала не станет практически постоянным. Необходимо учитывать, что реакции окисления-восстановления протекают во времени, и равновесный потенциал индикаторного электрода устанавливается не менее, чем через 15-20 с после прибавления титранта. Титрование проводят 2 раза; результаты 2-х титрований записывают в таблицу.

По полученным данным строят кривые титрования в координатах “ $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - \text{от } V$ ” и по ним определяют объём раствора $KMnO_4$, затраченный на титрование (V'_{KMnO_4}).

Нормальную концентрацию раствора перманганата калия рассчитывают по формуле:

$$C(1/4KMnO_4) = \frac{c(MnSO_4)V_{MnSO_4}}{V'_{KMnO_4}},$$

где V'_{KMnO_4} – объём раствора перманганата калия, найденный по кривой титрования.

4. Анализ исследуемого раствора.

Анализируемый раствор $Mn(II)$ доводят до метки дистиллированной водой в колбе вместимостью 50 мл. В стакан для титрования отби-

рают пипеткой 2 мл полученного раствора, добавляют 20 мл 0,5 М раствора $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и раствор NaOH с массовой долей 20% до pH 6,7÷6,9 по универсальному индикатору и титруют раствором KMnO_4 так же, как и при стандартизации раствора перманганата калия (см. п. 3).

Результаты 2-х титрований заносят в таблицу. Строят кривые титрования в координатах “E - V и $\Delta E/\Delta V$ – от V”.

По кривым титрования находят V_{KMnO_4} в точке эквивалентности и рассчитывают содержание Mn(II) в анализируемом растворе по формуле:

$$m(\text{Mn}) = \frac{c(1/4\text{KMnO}_4)V_{\text{KMnO}_4}}{1000} M(\text{Mn}) \frac{V_k}{V_n},$$

где V_k – объём мерной колбы, в которой находится анализируемый раствор; V_n – объём пипетки, которой отбирали раствор сульфата марганца для титрования.

Работа 3.3.8. Косвенное определение фенола

Сущность работы

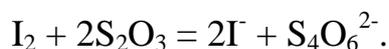
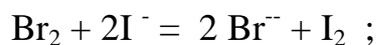
Броматометрическое определение фенола основано на протекании следующих реакций. В анализируемый раствор вводят бромат-бромидную смесь, которая в кислой среде выделяет свободный бром:



Образующийся бром реагирует с фенолом:



При добавлении к полученному раствору иодида калия избыток брома окисляет иодид-ион до свободного иода, который оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия:



Кривая потенциометрического титрования имеет вид (рис. 3.14)

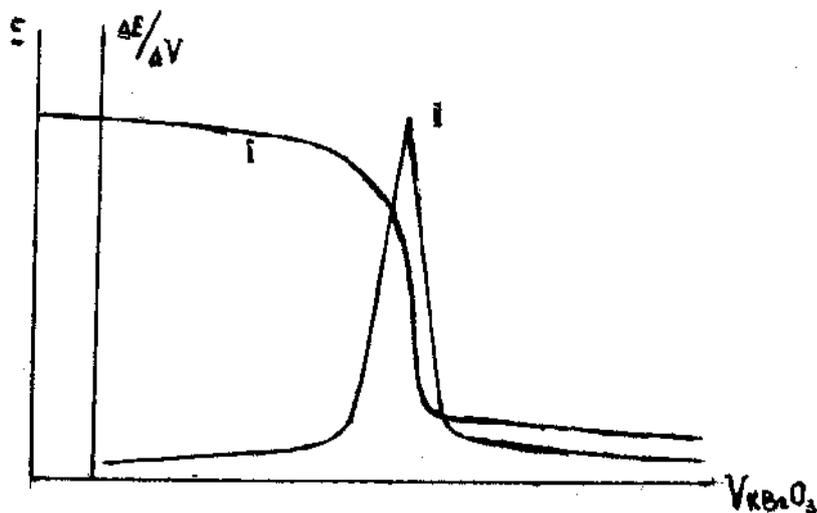


Рис. 3.14. Кривая титрования фенола:

I - кривая изменения потенциала в процессе титрования;
 II – дифференциальная кривая.

Реактивы, посуда, приборы

1. $KBrO_3$ – 0.2 М (1/6 $KBrO_3$) стандартный раствор бромата калия.
2. KBr – бромид калия, кристаллический.
3. KI – иодид калия, кристаллический.
4. HNO_3 – разбавленный (1:1) раствор азотной кислоты.
5. HCl – 1М раствор соляной кислоты.
6. $Na_2S_2O_3$ – 0.2 М раствор тиосульфата натрия.
7. Колба мерная вместимостью 100 мл.
8. Пипетка дифференциальная вместимостью 10 мл.
9. Микробюретка.
10. Пипетка вместимостью 10 мл.
11. Установка для потенциометрического титрования в комплекте с потенциометром Р-37 или рН-метром – милливольтметром рН-121.
12. Индикаторный электрод -платиновый.
13. Электрод сравнения – каломельный или хлорсеребряный.

Выполнение работы

Предварительно очищают поверхность платинового электрода, погрузив его на 2-3 мин в раствор HNO_3 (1:1), затем тщательно промывают его водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой и протирают фильтровальной бумагой. Проверяют заполнение электролитического мостика раствором KCl . После этого собирают установку для титрования.

1. Определение концентрации раствора тиосульфата натрия по стандартному раствору бромата калия.

В микробюретку помещают раствор тиосульфата натрия с концентрацией примерно 0,2 моль/л.

Дифференциальной пипеткой отбирают 2,0 мл стандартного раствора бромата калия в электрохимическую ячейку, подкисляют 10 мл раствора HCl, вносят по 1г KBr и KI, разбавляют водой до 50-60 мл. Накрывают ячейку крышкой (отверстие для электродов должны быть закрыты резиновыми пробками) и ставят ячейку в тёмное место на 5 мин. Через 5 мин в крышке ячейки закрепляют солевой мостик и платиновый электрод и включают магнитную мешалку (платиновый электрод при перемешивании должен быть полностью погружен в раствор). Выделившийся иод в ячейке титруют раствором тиосульфата натрия, прибавляя его из микробюреки порциями по 0,2 мл.

Обнаружив скачок титрования (раствор обесцветится), выполняют точное титрование с новой порцией раствора бромата калия, прибавляя титрант вблизи точки эквивалентности по одной капле, записывая каждый раз добавленный объём титранта и потенциал системы. Титрование заканчивают, когда после скачка титрования при последующих добавлениях титранта наблюдается постоянство потенциала.

По результатам точного титрования вычерчивают кривые титрования в координатах “E - V_{Na2S2O3} и ΔE/ΔV – от V_{Na2S2O3}”, с помощью которых определяют V'_{Na2S2O3} - объём Na₂S₂O₃, пошедший на титрование бромата калия.

Концентрацию раствора Na₂S₂O₃ рассчитывают по формуле:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c(1/6\text{KBrO}_3)V_{\text{KBrO}_3}}{V'_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

2. Определение содержания фенола.

Навеску фенола, полученную в бюксе, растворяют в небольшом количестве воды, тщательно переносят через воронку в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой; раствор перемешивают. Пипеткой (*только с помощью груши!*) отбирают 10 мл этого раствора в ячейку, прибавляют дифференциальной пипеткой 6,0 мл стандартного раствора бромата калия, мерным цилиндром -1М HCl, вносят 1г KBr и разбавляют водой до 50-60 мл. Закрывают ячейку крышкой и ставят в тёмное место на 25-30 мин. Затем добавляют в ячейку 1 г KI и выдерживают в темноте ещё 5 мин. Титрование проводят дважды (грубое и точное), как и при определении концентрации тиосульфата натрия.

По экспериментальным данным точного титрования строят кривые титрования в координатах E-V_{Na2S2O3} и ΔE/ΔV – от V_{Na2S2O3}, с помощью которых определяют V''_{Na2S2O3} - объём Na₂S₂O₃, пошедший на титрование выделившегося иода.

Массу фенола рассчитывают по формуле:

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{[C(1/6\text{KBrO}_3)V_{\text{KBrO}_3} - C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V''_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}]}{1000} M(1/6\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) \frac{V_K}{V_n}$$

3.4. Потенциометрическое титрование в неводных средах.

Лабораторные работы

Работа 3.4.1. Определение смеси аминокислот в среде ледяной уксусной кислоты

Сущность работы

Определение основано на совместном потенциометрическом титровании двух аминокислот стандартным раствором хлорной кислоты в среде безводной уксусной кислоты. Уксусная кислота является одним из наиболее важных протонных растворителей. Установку титра раствора хлорной кислоты ведут по гидрофталату калия, растворенному в безводной уксусной кислоте. Кроме гидрофталата калия применяют также безводный карбонат натрия и дифенилгуанидин.

В ледяной уксусной кислоте диссоциация карбоксильной группы аминокислот полностью подавляется, что позволяет титровать аминогруппу хлорной кислотой.

Техника неводного титрования и аппаратура, используемая при этом, такие же, как при титровании водных растворов. По экспериментальным данным строят кривые в координатах “ $E - V_{\text{HClO}_4}$ ” и “ $\Delta E/\Delta V - V_{\text{HClO}_4}$ ”.

По полученным кривым находят V_1 - объем HClO_4 , пошедший на титрование смеси аминокислот.

Указания по технике безопасности

Категорически запрещается засасывать ртом в пипетку ледяную уксусную кислоту. Для отбора требуемого количества ледяной уксусной кислоты необходимо пользоваться специальной грушей (мембраной) или стеклянным капилляром с каучуковым наконечником.

Реактивы, посуда, приборы

1. HClO_4 -72%-й раствор.
2. Уксусный ангидрид.
3. CH_3COOH - ледяная уксусная кислота.
4. $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ -гидрофталат калия, кристаллический, высушенный при 110°C .
5. Колба мерная вместимостью 50мл.
6. Пипетка на 5мл.
7. Цилиндр мерный на 10-25мл.
8. Микробюретка на 5мл.
9. Установка для потенциометрического титрования в комплекте с рН-метром “рН-673” в режиме милливольтметра.

Выполнение работы.

1. Приготовление и стандартизация раствора HClO_4 в ледяной уксусной кислоте.

1.1. Приготовление 0.1М раствора HClO_4 в ледяной уксусной кислоте.

Растворяют приблизительно 9 мл 72%-й хлорной кислоты в 100 мл безводной уксусной кислоты. К полученному раствору прибавляют не-

большими порциями, при постоянном охлаждении, около 30 мл уксусного ангидрида. Колбу закрывают пробкой и оставляют в течение суток в темном месте, после чего ледяной уксусной кислотой доводят объем раствора до 500 мл.

1.2. Приготовление раствора гидрофталата калия в ледяной уксусной кислоте.

Рассчитывают навеску гидрофталата калия, необходимую для приготовления 50 мл 0,1М раствора $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ в ледяной уксусной кислоте.

Рассчитанное количество гидрофталата калия взвешивают в стакане на 50 мл на аналитических весах, растворяют при нагревании в небольшом количестве безводной уксусной кислоты, охлаждают раствор до комнатной температуры, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки ледяной уксусной кислотой.

1.3. Установление молярной концентрации раствора HClO_4 в ледяной уксусной кислоте.

Включают рН-метр и прогревают в течение 15-20 минут. В стаканчик для титрования отбирают пипеткой (с помощью специальной груши) аликвотную часть раствора гидрофталата калия (5,00 мл) и добавляют мерным цилиндром 25 мл растворителя.

Затем включают магнитную мешалку, переключатель “рода работ” ставят в положение “+mV”, а переключатель диапазона измерений - в позицию “-1÷14”. Оценивают величину потенциала, используя нижнюю шкалу прибора. В зависимости от величины E, мВ переключают диапазон измерений в одно из положений “-1÷14”, “4÷9” или “9÷14”.

Проводят титрование раствора установочного вещества 0,1М раствором HClO_4 в ледяной уксусной кислоте, прибавляя титрант из микробюретки порциями по 0,2 мл. Записывают показания прибора (E, мВ) и V_{HClO_4} . По резкому отклонению стрелки по шкале обнаруживают скачок потенциала, отвечающий концу титрования, после чего снимают еще 2-3 точки.

По полученным данным строят кривые титрования (“E- V_{HClO_4} ” и “ $\Delta E/\Delta V - V_{\text{HClO}_4}$ ”), находят объем титранта в точке эквивалентности и рассчитывают молярную концентрацию раствора HClO_4 в ледяной уксусной кислоте. Проводят холостой опыт для внесения поправки на содержание основных примесей в растворителе.

2. Анализ смеси аминокислот.

Навеску (0,37÷0,47г) смеси аминокислот, состоящей из аланина и фенилаланина, взвешивают на аналитических весах, растворяют при нагревании в небольшом количестве безводной уксусной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки ледяной уксусной кислотой.

Титрование аликвотной части полученного раствора (5,00 мл) проводят так же, как и раствора установочного вещества (см. п. 1.3.). По кривым титрования находят V_{HClO_4} в точке эквивалентности и рассчитывают массовую долю (%) компонентов смеси по формуле:

$$\frac{c(\text{HClO}_4)V(\text{HClO}_4)}{1000} = \frac{a_{\text{см}} \cdot x}{100M(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N})} + \frac{a_{\text{см}}(100-x)}{100M(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})} \cdot \frac{V_k}{V_n},$$

где $a_{\text{см}}$ - масса навески смеси аминокислот; x - массовая доля (%) аланина в смеси.

($M(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N})=89,09\text{г/моль}$ и $M(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})=165,19\text{г/моль}$).

Работа 3.4.2. Анализ смеси серной кислоты с гидросульфатом натрия в среде ацетон- этиленгликоль

Сущность работы

Определение основано на потенциометрическом титровании со стеклянным электродом смеси серной кислоты с гидросульфатом натрия в среде смешанного растворителя ацетон- этиленгликоль(2:1) спиртовым раствором дифенилгуанидина. Кривая титрования характеризуется двумя скачками: первый скачок соответствует взаимодействию ионов водорода, образующихся при диссоциации серной кислоты по первой ступени, второй - взаимодействию ионов водорода, образующихся при диссоциации ее по второй ступени, и гидросульфат-ионов соли. По экспериментальным данным строят кривые титрования в координатах “ $E - V_{\text{ДФГ}}$, мл” и “ $\Delta E/\Delta V - V_{\text{ДФГ}}$, мл” (рис. 3.15) и находят $V_{\text{ДФГ}}'$ -объем дифенилгуанидина, пошедший на титрование H_2SO_4 по первой ступени и $V_{\text{ДФГ}}''$ -объем, соответствующий оттитровыванию ионов HSO_4^- . Разность ($V_{\text{ДФГ}}'' - V_{\text{ДФГ}}'$) характеризует содержание HSO_4^- в NaHSO_4 .

Титр спиртового раствора дифенилгуанидина устанавливают по бензойной кислоте.

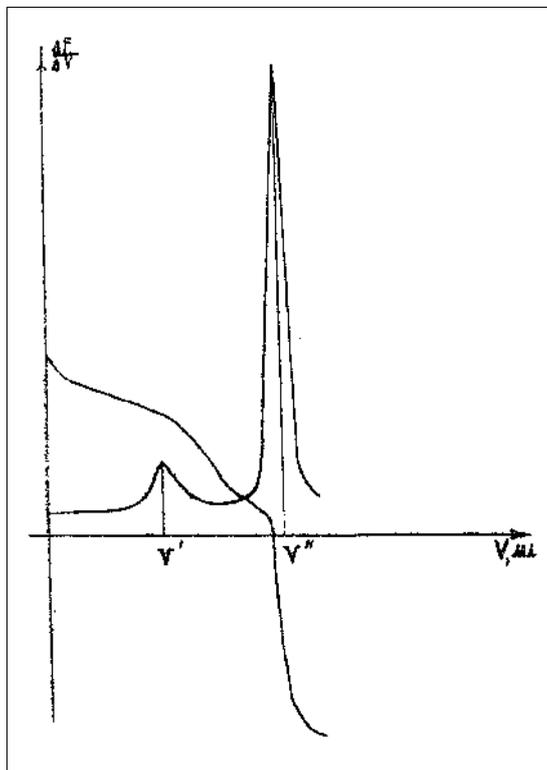


Рис. 3.15. Интегральная и дифференциальная кривые титрования смеси H_2SO_4 и NaHSO_4

Реактивы, посуда, приборы

1. $C_{13}H_{13}N_3$ -дифенилгуанидин, кристаллический.
2. Смешанный растворитель – ацетон-этиленгликоль (2:1).
3. C_6H_5COOH -бензойная кислота, кристаллическая.
4. Колба мерная вместимостью 50 мл.
5. Пипетка на 5 мл.
6. Цилиндр мерный на 10-25 мл.
7. Установка для потенциометрического титрования в комплекте с рН-метром “рН-673“ в режиме милливольтметра.

1. Приготовление и стандартизация спиртового раствора дифенилгуанидина.

Продажный препарат дифенилгуанидина $C_{13}H_{13}N_3$ марки “ч” предварительно очищают. С этой целью к солянокислому раствору реактива добавляют раствор аммиака; выпавший осадок дифенилгуанидина отделяют фильтрованием, промывают дистиллированной водой и высушивают сначала на воздухе, а затем при $105^{\circ}C$ доводят до постоянной массы. Готовят 100 мл 0,1М спиртового раствора дифенилгуанидина по навеске очищенного препарата.

1.1. Установление молярной концентрации спиртового раствора дифенилгуанидина.

Включают рН-метр и прогревают в течение 15-20 минут. В стаканчик для титрования переносят взятую на аналитических весах навеску бензойной кислоты (0,05-0,06г) и добавляют 25 мл этиленгликоля.

Затем включают магнитную мешалку, переключатель “рода работ“ ставят в положение “+mV“, а переключатель диапазона измерений в позицию “-1÷14“. Оценивают величину потенциала, используя нижнюю шкалу прибора. В зависимости от величины E, мв переключают диапазон измерений в одно из положений “-1÷14“, “4÷9“ или “9÷14“.

Проводят титрование раствора установочного вещества 0,1М спиртовым раствором дифенилгуанидина, прибавляя его из микробюретки порциями по 0.2 мл.

По полученным данным строят кривые титрования, находят объем титранта в точке эквивалентности и рассчитывают молярную концентрацию раствора дифенилгуанидина ($M(C_6H_5COOH)=122,12$ г/моль).

Проводят холостой опыт для внесения поправки на содержание кислых примесей в растворителе.

2. Анализ смеси серной кислоты с гидросульфатом натрия.

Смесь H_2SO_4 и $NaHSO_4$ помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, доливают сначала немного этиленгликоля, а затем смесь ацетона с этиленгликолем (2:1) до метки. Отбирают пипеткой 5,00 мл полученного раствора и переносят в стакан для титрования. Затем добавляют 20

мл смешанного растворителя. Анализируемую смесь титруют 0,1 М спиртовым раствором дифенилгуанидина.

По полученным данным строят кривые титрования, находят объемы титранта в точках эквивалентности и рассчитывают содержание H_2SO_4 и NaHSO_4 в исследуемой смеси. ($M(\text{H}_2\text{SO}_4)=98,07$ г/моль и $M(\text{NaHSO}_4)=120,06$ г/моль).

Работа 3.4.3. Анализ смеси соляной кислоты и хлорида аммония в среде ацетона с этиленгликолем

Сущность работы

Определение основано на дифференцированном титровании стандартным раствором гидроксида калия смеси соляной кислоты с хлоридом аммония в среде ацетон- этиленгликоль (1:1). Кривая потенциометрического титрования смеси характеризуется двумя скачками: первый соответствует оттитровыванию соляной кислоты, а второй - NH_4Cl . (рис. 3.16)

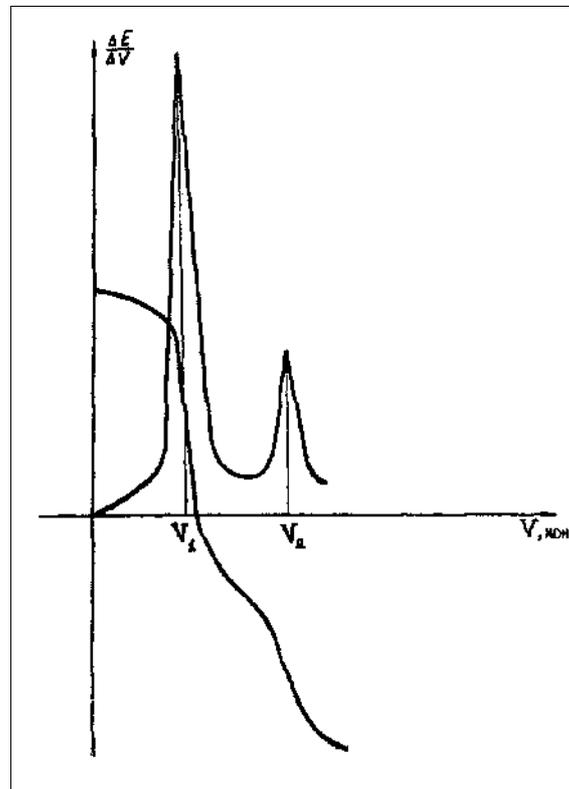


Рис.3.16.Интегральная и дифференциальная кривые титрования смеси HCl и NH_4Cl .

Установление точной концентрации КОН проводят с помощью щавелевой кислоты как установочного вещества.

По экспериментальным данным строят кривые титрования в координатах “ $E - V_{\text{КОН}}$, мл“ и “ $\Delta E/\Delta V - V_{\text{КОН}}$, мл“ и находят объемы титранта, соответствующие двум точкам эквивалентности (V_1 и V_2), причем V_1 -

объем раствора КОН, пошедший на титрование HCl, а разность ($V_2 - V_1$) соответствует расходу раствора КОН на титрование хлорида аммония.

Реактивы, посуда, приборы

1. КОН-гидроксид калия, кристаллический.
2. Смешанный растворитель - ацетон-этиленгликоль.
3. $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ – дигидрат щавелевой кислоты.
4. Колба мерная вместимостью 50 мл- 2шт.
5. Пипетка на 5 мл.
6. Цилиндр мерный на 25 мл.
7. Установка для потенциометрического титрования в комплекте с рН-метром “рН-673“ в режиме милливольтметра.

Выполнение работы

1. Приготовление и стандартизация раствора КОН в смешанном растворителе.

Рассчитывают массу навески КОН, необходимую для приготовления 100 мл 0,2М раствора.

Рассчитанную навеску КОН (взятую на технических весах) растворяют в небольшом количестве смеси ацетона и этиленгликоля, охлаждают раствор до комнатной температуры, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки смешанным растворителем с помощью капилляра с каучуковым наконечником.

1.2. Приготовление раствора щавелевой кислоты.

Рассчитывают массу навески $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, необходимую для приготовления 50 мл 0.1М раствора щавелевой кислоты, и взвешивают на аналитических весах с точностью $\pm 0,0002$ г.

Навеску $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ растворяют в смеси ацетона и этиленгликоля, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки неводным растворителем.

1.3. Установление концентрации раствора КОН в среде ацетон-этиленгликоль.

Включают рН-метр и прогревают в течение 15-20 минут. В стаканчик для титрования отбирают пипеткой (с помощью специальной груши) аликвотную часть раствора щавелевой кислоты (5,00 мл) и добавляют цилиндром 20 мл смеси ацетон-этиленгликоль (1:1).

Затем включают магнитную мешалку, переключатель “рода работ“ ставят в положение “+mV“, а переключатель диапазона измерений в позицию “-1÷14“. Оценивают величину потенциала, используя нижнюю шкалу прибора. В зависимости от величины E, мв переключают диапазон измерений в одно из положений “-1÷14“, “4÷9“ или “9÷14“.

Проводят титрование раствора установочного вещества 0,2М раствором КОН в среде ацетон и этиленгликоля, прибавляя его из бюретки порциями по 0,2 мл.

Записывают показания рН-метра(Е,мв) и объем КОН в каждой точке. По полученным данным строят кривые титрования в координатах “Е- $V_{\text{КОН}}$, мл” и “ $\Delta E/\Delta V$ - $V_{\text{КОН}}$, мл”, находят объем титранта и рассчитывают молярную концентрацию раствора КОН в смешанном растворителе ($M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=126,03$ г/моль).

2. Анализ смеси соляной кислоты и хлорида аммония.

Анализируемый раствор смеси HCl и NH₄Cl помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки с помощью капилляра с каучуковым наконечником. В стаканчик для титрования отбирают пипеткой (с помощью специальной груши!) аликвоту полученного раствора (5,00 мл) и добавляют цилиндром 20 мл смеси ацетон-этиленгликоль (1:1).

Титрование проводят так же, как и раствора установочного вещества (см. п. 1.3.). По кривым титрования находят V_1 -объем раствора КОН, израсходованного на взаимодействие с HCl, разность (V_2-V_1) соответствует оттитровыванию соли NH₄Cl; затем рассчитывают содержание компонентов смеси. ($M(\text{HCl})=36,46$ г/моль и $M(\text{NH}_4\text{Cl})=53,49$ г/моль).

4. Амперометрическое титрование

4.1. Краткие теоретические сведения

Амперометрическое титрование является одним из методов полярографического анализа. Установление точки эквивалентности в методе амперометрического титрования основано на измерении величины диффузионного тока, возникающего при окислении или восстановлении хотя бы одного из участников реакции или ее продукта на микроэлектроде. Ток называется диффузионным, так как при определенных условиях он определяется только скоростью диффузии реагирующего вещества к поверхности микроэлектрода. Для исключения миграции этого вещества к поверхности микроэлектрода за счет электростатического притяжения в раствор вводят избыток индифферентного электролита, называемого также фоновым электролитом. Величина диффузионного тока прямо пропорциональна концентрации полярографически активного иона:

$$I_d = K C,$$

где C – концентрация иона, моль/л, K – коэффициент пропорциональности.

Метод быстр, прост, достаточно универсален. Предел обнаружения составляет $10^{-3} - 10^{-4}$ моль/л. Известны методики амперометрического титрования с использованием реакций осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления.

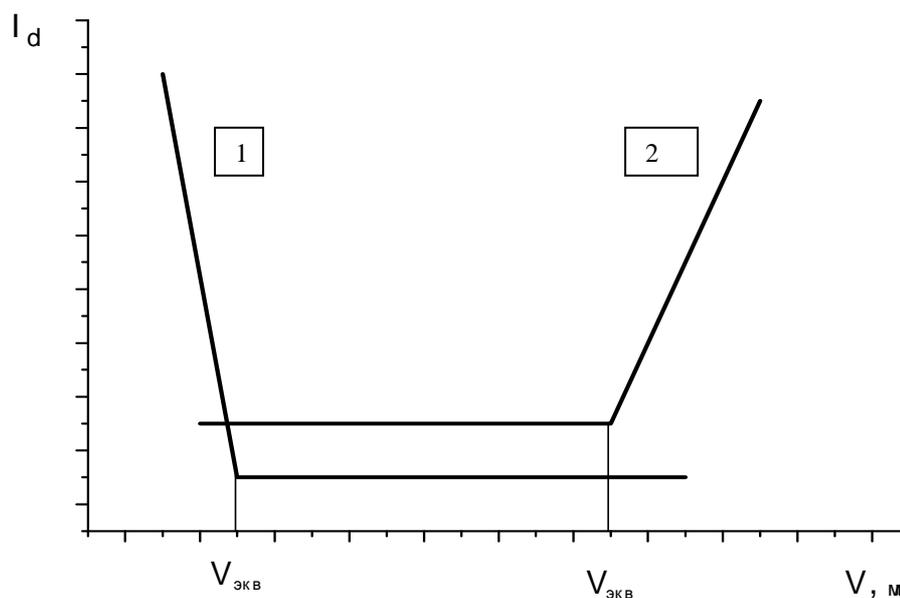


Рис. 4.1. Вид кривых амперометрического титрования:

1-титрование по току определяемого вещества (ионы Pb^{2+} дихроматом калия);

2- титрование по току титранта (ионы Zn^{2+} титруются ферроцианидом калия).

При проведении амперометрического титрования устанавливают необходимую разность потенциалов (E) и определяют силу диффузионного тока (I_d), зависящую от объема титранта. Точку эквивалентности находят как точку излома на кривой титрования, построенной в координатах «сила диффузионного тока (I_d) – объем титранта (V)». На рис.4.1 приводятся примеры кривых, получаемых при амперометрическом титровании.

4.2. Приборы и техника измерений

Измерения могут выполняться на приборах, как с наложением внешнего напряжения, так и без наложения его. Если необходима подача внешнего напряжения, то величина его должна быть указана в прописи анализа. Если такого указания нет, то предварительно исследуют так называемую вольтамперную характеристику (или кривую). При этом в ячейку помещают только вещество, по току которого предполагают проводить титрование, а также фоновый электролит. Вольт-амперная характеристика представляет собой графическую зависимость силы тока от величины наложенного напряжения и служит для выбора условий титрования. Обычно эта кривая имеет участок, где сила тока постоянна или возрастает незначительно. Напряжение, соответствующее этому участ-

ку, выбирают для дальнейшей работы. В качестве поляризуемого электрода в ячейке применяется капающий ртутный или металлический электрод. Преимуществом ртутного электрода является то, что его поверхность однородна, постоянно обновляется, поэтому поляризационные кривые на нем воспроизводятся с высокой степенью точности. Но ртуть ядовита. Поэтому в ряде случаев ртутный электрод заменяют электродами из твердых металлов – Pt, Au, Ag и др. Воспроизводимость результатов при этом несколько ухудшается, так как поверхность твердых электродов загрязняется за счет выделения продуктов электролиза и образования окисных пленок. Поэтому поверхность твердых электродов необходимо постоянно очищать.

В качестве неполяризуемого электрода сравнения часто используется хлорсеребряный электрод, который помещают не в электролизер, а в сосуд с соответствующим раствором электролита, указанным в описании работы. Оба сосуда соединяют мостиком либо U-образной трубкой, заполненной соответствующим раствором, либо полоской фильтровальной бумаги. Раствор электролита в мостике подбирается таким образом, чтобы при замыкании цепи величина диффузионного потенциала, возникающего на границе между растворами двух разных электролитов, была практически сведена к нулю.

4.2.1. Установка для амперометрического титрования с наложением внешнего напряжения

При работе на этой установке напряжение, необходимое для окисления или восстановления вещества на микроэлектроде, подают на ячейку с помощью внешнего источника питания.

Схема такой установки приведена на рис. 4.2.

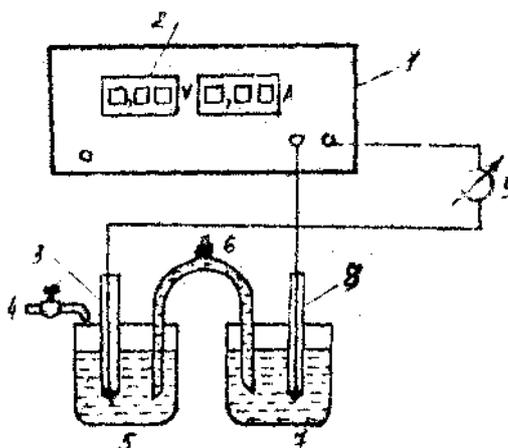


Рис. 4.2.Схема установки для амперометрического титрования с наложением внешнего напряжения:

1 – источник питания, 2 – переключатель напряжения, 3 – платиновый микроэлектрод, 4 – бюретка, 5 – электролизер (ячейка для титро-

вания), 6 – соединительный мостик, 7 – сосуд с раствором электролита, 8 – хлорсеребряный электрод, 9 – гальванометр

Напряжение подается на ячейку (5) от источника питания (1). Величину его можно изменять в широких пределах с помощью переключателя напряжения (2). Проходящий ток измеряется гальванометром (9), титрант добавляется из микробюретки (4).

4.2.2. Установка для амперометрического титрования без наложения внешнего напряжения

При работе на этой установке не требуется внешнего источника питания. Напряжения, возникающего в цепи при замыкании ее, достаточно для протекания электрохимического процесса, то есть возникновения диффузионного тока.

Общий вид подобной установки приведен на рис.4.3.

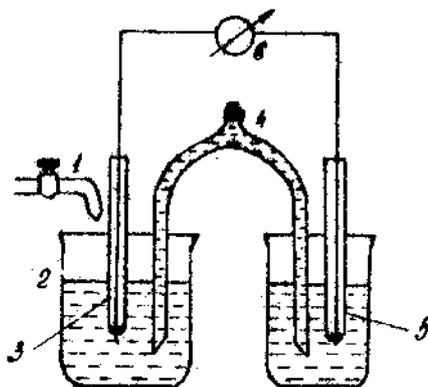


Рис 4.3. Общий вид установки для амперометрического титрования без наложения внешнего напряжения:

1 – бюретка, 2 – электролизер (ячейка для титрования), 3 – платиновый микроэлектрод, 4 – соединительный мостик, 5 – хлорсеребряный электрод, 6 – гальванометр

При проведении титрования без наложения внешнего напряжения поляризующийся платиновый микроэлектрод (3) и хлорсеребряный электрод (5) замыкаются на гальванометр (6).

4.2.3. Подготовка прибора к работе

1. Перед работой тщательно промывают платиновый электрод, сначала погружая его на 3-4 минуты в стаканчик с раствором HNO_3 (1:1), а затем ополаскивая из промывалки дистиллированной водой. Сушат поверхность электрода с помощью фильтровальной бумаги. Такую подготовку электрода повторяют перед каждым этапом работы.
2. Заполняют (если необходимо) хлорсеребряный электрод сравнения раствором электролита, указанным в описании лабораторной работы.
3. Погружают подготовленный микроэлектрод в ячейку с исследуемым раствором, а электрод сравнения – в сосуд с тем же раствором

электролита, которым заполнен хлорсеребряный электрод (п.2).

4. Соединяют оба сосуда соединительным мостиком.

5. Заполняют бюретку раствором титранта.

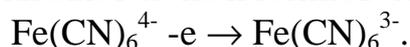
6. Опускают в исследуемый раствор стержень-мешалку, включают перемешивание и выполняют операции, указанные в описании работы.

4.3. Лабораторные работы

Работа 4.3.1. Определение цинка (кадмия)

Сущность работы

Малые количества цинка и кадмия могут быть определены путем осаждения этих ионов ферроцианидом калия. При определении цинка в слабокислой или нейтральной среде образуется осадок состава $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Кадмий при взаимодействии с ферроцианидом калия в аммиачной среде образует двойную соль $K_6Cd_5[Fe(CN)_6]_4$. Ферроцианид-ион окисляется на платиновом электроде при потенциале 0,8-1,1В:



Возникающий диффузионный ток пропорционален концентрации ферроцианид-иона в растворе. Ионы Zn^{2+} и Cd^{2+} не дают электродной реакции при анодной поляризации. Следовательно, титрование проводят по току титранта – вид кривой соответствует типу 2 (рис. 4.1). Фоновым раствором служит насыщенный раствор сульфата калия K_2SO_4 (или 0,1М раствор).

Работа выполняется на установке с наложением внешнего напряжения (рис. 4.2).

Реактивы, посуда, оборудование

1. $K_4[Fe(CN)_6]$ – 0,007М раствор гексацианоферрата (II) калия.
2. K_2SO_4 – насыщенный раствор или 0,1М раствор сульфата калия.
3. $ZnSO_4$ – титрованный раствор сульфата цинка с титром по Zn около 0,25мг/мл.
4. $CdSO_4$ – титрованный раствор сульфата кадмия с титром по Cd около 1,20мг/мл.
5. HNO_3 – разбавленный раствор азотной кислоты (1:1).
6. Пипетка вместимостью 10мл.
7. Колба мерная вместимостью 50мл.
8. Микробюретка вместимостью 2мл.
9. Установка для амперометрического титрования (рис. 4.2).

Выполнение работы

Подготавливают установку к работе, как указано в п. 4.2.3.

1. Снятие вольт-амперной характеристики.

Исследование вольт-амперной кривой для ферроцианида калия проводят при анодной поляризации электрода следующим образом.

В ячейку помещают 1мл раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и 10мл раствора K_2SO_4 . Замыкают цепь мостиком из фильтровальной бумаги, пропитанной KCl, включают мешалку и измеряют силу тока, меняя напряжение от 0 до 2В с шагом 0,2В (пользуются переключателем напряжения 2, рис. 4.2). Строят график зависимости диффузионного тока от напряжения и находят потенциал, при котором наблюдается практически постоянный диффузионный ток. Это значение фиксируют и используют для дальнейшей работы.

2. Стандартизация раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ по цинку (кадмию)

Берут 10мл титрованного раствора $ZnSO_4$ (5мл титрованного раствора $CdSO_4$) в мерную колбу вместимостью 50мл и доводят до метки раствором сульфата калия. Аликвоту 10мл этого раствора помещают в электролизер. Подготавливают установку к работе, как указано в п.4.2.3. Погружают в ячейку промытый платиновый электрод, устанавливают выбранный по вольт-амперной кривой потенциал, соединяют цепь мостиком из фильтровальной бумаги, смоченной раствором KCl, включают мешалку. Проводят титрование ферроцианидом калия, приливая последний из бюретки порциями по 0,2мл. После добавления каждой порции записывают значение величины диффузионного тока. По полученным данным строят график зависимости I_d от объема $K_4[Fe(CN)_6]$ и находят точку эквивалентности – $V_{TЭ}$ (см. рис.4.1). Титрование повторяют 2-3 раза. Рассчитывают титр ферроцианида калия по цинку (кадмию):

$$T(K_4[Fe(CN)_6]/Zn) = \frac{T(ZnSO_4 / Zn) \cdot 10 \cdot 10}{V_{TЭ} \cdot 50}, \text{ г/мл}$$

$$T(K_4[Fe(CN)_6]/Cd) = \frac{T(CdSO_4 / Cd) \cdot 10 \cdot 5}{V_{TЭ} \cdot 50}, \text{ г/мл}$$

3. Титрование исследуемого раствора.

В мерную колбу вместимостью 50мл берут анализируемый раствор, доводят до метки раствором K_2SO_4 и тщательно перемешивают. Аликвоту 10мл этого раствора переносят в электролизер и титруют раствором $K_4[Fe(CN)_6]$. Титрование повторяют 2-3 раза. Рассчитывают массу цинка (кадмия) в анализируемом растворе по формуле:

$$m(Zn) = T(K_4[Fe(CN)_6]/Zn) \cdot V_{mэ} \cdot 50/10$$

$$m(Cd) = T(K_4[Fe(CN)_6]/Cd) \cdot V_{mэ} \cdot 50/5,$$

где $V_{mэ}$ – объем титранта $K_4[Fe(CN)_6]$, соответствующий точке эквивалентности при титровании исследуемого раствора.

Работа 4.3.2. Определение хрома в растворе электролита

Сущность работы

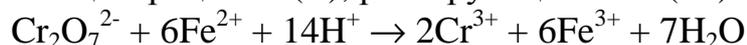
Методы определения хрома основаны на окислении его до Cr(VI) и последующем титровании раствора каким-либо восстановителем –

гидрохиноном, ферроцианидом калия, солями железа (II), арсенитом натрия и т.д.

Для амперометрического титрования часто используют раствор соли Мора – $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. На платиновом электроде при потенциале 0,6-1,0В идет процесс:



Анодный диффузионный ток, возникающий при этом, пропорционален концентрации Fe(II), реагирующего с Cr(VI) по уравнению



В качестве фона используют 0,1М раствор K_2SO_4 . Титрование проводят по току титранта – вид кривой соответствует типу 2 (рис. 4.1).

Предлагаемый для анализа электролит имеет следующий состав:



Как видно, в данном случае необходимости в окислении хрома нет, и задача сводится к прямому титрованию электролита солью Мора с амперометрической индикацией точки эквивалентности. Работа выполняется на установке с наложением внешнего напряжения (рис. 4.2).

Реактивы, посуда, оборудование

1. Установка для амперометрического титрования (рис. 4.2).
2. Раствор электролита с концентрацией Cr около 100г/л.
3. $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0,01М раствор соли Мора.
4. H_2SO_4 – 0,5М раствор серной кислоты.
5. K_2SO_4 – 0,1М раствор сульфата калия.
6. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 0,01М ($1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) титрованный раствор дихромата калия.
7. Колбы мерные вместимостью 50мл.
8. Пипетки вместимостью 5мл дифференцированные.
9. Груша для отбора проб раствора электролита.
10. Пипетка вместимостью 5мл.
11. Микробюретка вместимостью 5мл.

Выполнение работы

1. Расчет и приготовление раствора для титрования.

В основу расчета положено известное соотношение $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$. Концентрация титранта – 0,01моль/л (c_1). Объем титранта (V_1) задают, исходя из объема бюретки; если используется микробюретка на 5мл, целесообразно значение V_1 взять от 1 до 4мл. Объем титруемого раствора (V_2) выбирают произвольно. Пусть, например, в ячейку для титрования будут брать 5мл раствора электролита ($V_2=5\text{мл}$), тогда концентрация раствора,

который будет находиться в сосуде для титрования, может быть рассчитана по соотношению:

$$c_2 = \frac{1 \cdot 0,01}{5}, \text{ если на титрование затрачен 1мл титранта и}$$

$$c_2 = \frac{4 \cdot 0,01}{5}, \text{ если на титрование затрачено 4мл титранта.}$$

Таким образом, концентрация электролита в ячейке должна находиться в пределах $(2-8) \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Исходя из приведенного выше рецепта электролита, рассчитывают его нормальную концентрацию по хрому ($M(1/3 \text{ Cr}) = 17,3320$) и определяют, во сколько раз следует разбавить исходный раствор электролита, чтобы получить то значение c_2 , которое было рассчитано выше. Разбавление может быть как однократным, так и многократным, и его необходимо учесть при расчете конечного результата. Для разбавления рассчитанный объем исходного раствора электролита отбирают сухой пипеткой (с помощью груши) в мерную колбу выбранной вместимости и доводят до метки водой. Если нужно, из этого раствора готовят еще более разбавленный раствор. В последний раствор перед доведением до метки добавляют 10мл 0,5моль/л H_2SO_4 . Аликвоту 5мл приготовленного таким образом раствора помещают в электролизер для титрования.

2. Титрование анализируемого раствора.

Подготавливают установку к работе как указано в п. 4.2.3. К раствору, находящемуся в электролизере, приливают 5мл 0,1М раствора K_2SO_4 , опускают туда очищенный платиновый электрод и соединяют сосуды мостиком из фильтровальной бумаги, пропитанной раствором K_2SO_4 . Микробюретку заполняют раствором титранта – соли Мора. Включают мешалку, устанавливают напряжение 1,0 В и начинают титрование, приливая титрант из бюретки порциями по 0,2мл. Записывают значение силы тока в каждой точке и титруют до тех пор, пока сила тока не начнет резко возрастать. После этого снимают еще 3-4 точки.

Строят кривую титрования в координатах $I_d - V_t$ мл и находят точку эквивалентности.

Титрование повторяют несколько раз.

3. Стандартизация раствора соли Мора.

Стандартизацию рабочего раствора соли Мора выполняют амперометрическим методом. Установочным раствором служит дихромат калия 0,01М ($1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), раствор которого приготавливают по точной навеске. При этом в мерную колбу, где готовят раствор дихромата калия, добавляют 10мл 0,5М раствора H_2SO_4 . В электролизер помещают 2,0мл приготовленного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, приливают 5мл K_2SO_4 и титруют так же, как анализируемый раствор электролита. Титрова-

ние повторяют 2-3 раза и берут средний из полученных результатов. Концентрацию соли Мора ($c_{с.м}$) рассчитывают по формуле:

$$c_{с.м} = \frac{c(1/6K_2Cr_2O_7)V(K_2Cr_2O_7)}{V_{с.м}},$$

где $V_{с.м}$ – объем соли Мора в точке эквивалентности, найденный по кривой титрования, $V(K_2Cr_2O_7)$ – объем раствора $K_2Cr_2O_7$, взятый для титрования (здесь 2,0мл), $c(1/6 K_2Cr_2O_7)$ – точная концентрация раствора, рассчитанная по навеске.

4. Расчет результатов.

Массу хрома во взятой для титрования пробе вычисляют по формуле:

$$m(Cr) = \frac{c_{с.м} \cdot V_{т.э}}{1000} M(1/3Cr),$$

где $V_{т.э}$ – объем, установленный по п. 2. Затем рассчитывают концентрацию хрома в электролите, г/л, учитывая все произведенные перед титрованием разбавления.

Работа 4.3.3. Определение свинца

Сущность работы

Определение ионов Pb^{2+} основано на реакции:



При определенном значении налагаемого на ячейку напряжения происходит окисление свинца на индикаторном электроде:



С уменьшением концентрации свинца ток будет уменьшаться по мере добавления $K_2Cr_2O_7$, а затем достигнет некоторой постоянной величины, то есть титрование проводят по току определяемого вещества – вид кривой соответствует типу 1 (рис. 4.1).

В качестве фонового электролита используется ацетатный буферный раствор с $pH=4,2$.

Работа выполняется на установке с наложением внешнего напряжения (рис. 4.2).

Реактивы, посуда, оборудование

1. KNO_3 – насыщенный раствор нитрата калия.
2. $K_2Cr_2O_7$ – 0,05М раствор дихромата калия.
3. Ацетатный буферный раствор $pH=4,2$.
4. HNO_3 – разбавленный раствор азотной кислоты.
5. $Pb(NO_3)_2$ – титрованный раствор нитрата свинца с титром по свинцу около 0,01мг/мл.

6. Колбы мерные вместимостью 50мл и 100мл.
7. Пипетки вместимостью 1мл, 10мл.
8. Бюретка вместимостью 25мл.
9. Микробюретка вместимостью 2мл.
10. Установка для амперометрического титрования (рис. 4.2).

Выполнение работы

1. Приготовление стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$.

Рассчитывают навеску $K_2Cr_2O_7$, необходимую для приготовления 50мл 0,05М раствора дихромата калия. Навеску взвешивают на аналитических весах, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50мл, растворяют в небольшом количестве воды и доводят до метки дистиллированной водой.

2. Снятие вольтамперной характеристики.

Подготавливают установку к работе, как указано в п. 4.2.3.

Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100мл доводят до метки дистиллированной водой. Аликвоту 1мл полученного раствора вносят в электролизер. Добавляют из бюретки 25мл ацетатного буферного раствора. Платиновый электрод погружают в электролизер. В стаканчик с насыщенным раствором KNO_3 опускают хлорсеребряный электрод. Электролизер и стаканчик соединяют мостиком из фильтровальной бумаги, пропитанной KNO_3 . Включают мешалку. Постепенно изменяя внешнюю ЭДС с помощью переключателя 2 источника питания в интервале 0,0 – 2,0 В, регистрируют показания микроамперметра через каждые 0,1В. Строят график в координатах «сила диффузионного тока I_d – напряжение E » и определяют значение потенциала, при котором ток сохраняет практически постоянное значение.

3. Стандартизация раствора $K_2Cr_2O_7$ по свинцу.

Аликвоту 10мл титрованного раствора $Pb(NO_3)_2$ помещают в мерную колбу вместимостью 100мл и доводят до метки водой. Переносят пипеткой 10мл этого раствора в электролизер и добавляют 25мл буферного раствора. В микробюретку наливают 0,05М раствор $K_2Cr_2O_7$, приготовленный по п.1. Устанавливают потенциал, значение которого выбрано с помощью вольт-амперной характеристики. Титруют ионы свинца раствором $K_2Cr_2O_7$, приливая последнюю порциями по 0,1мл. Строят кривую титрования в координатах $I_d - V(K_2Cr_2O_7)$.

Находят объем титранта, соответствующий точке эквивалентности. Титрование проводят 2-3 раза. Рассчитывают титр $K_2Cr_2O_7$ по свинцу:

$$T(K_2Cr_2O_7/Pb) = \frac{T(Pb(NO_3)_2/Pb) \cdot 10 \cdot 10}{V_{т.э} \cdot 100} \text{ г/мл.}$$

4. Титрование анализируемого раствора.

Аликвоту 10мл анализируемого раствора помещают в электролизер и добавляют из бюретки 25мл буферного раствора. Подготовленный индикаторный электрод опускают в электролизер. Титруют ионы свинца стандартным раствором $K_2Cr_2O_7$, приливая титрант по 0,1мл. Строят кривую титрования и находят объем титранта, соответствующий точке эквивалентности. Титрование проводят несколько раз. Рассчитывают содержание свинца в исследуемом растворе, мг:

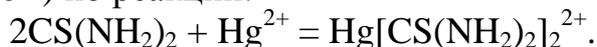
$$M(Pb) = \frac{T(K_2Cr_2O_7 / Pb)V_{m.э.} \cdot 100}{10 \cdot 1000}$$

Проводят статистическую обработку результатов и находят доверительный интервал (см. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 6-е дополненное и переработанное. М.: Химия. 1989. 420С.).

Работа 4.3.4. Определение тиомочевины

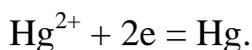
Сущность работы

Тиомочевина с ионами ртути (II) образует прочный комплекс ($\beta_2=10^{28}$) по реакции:



Определение тиомочевины амперометрическим методом состоит в титровании ее раствором ртути (II) на платиновом вращающемся электроде без наложения внешней ЭДС.

Разность потенциалов, возникающая между поляризуемым электродом и электродом сравнения, является достаточной для получения диффузионного тока, обусловленного восстановлением ионов ртути (II):



Поляризуемым электродом служит платиновый микроэлектрод, электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод.

Индиферентным электролитом является раствор нитрата калия. Кривая амперометрического титрования имеет обычную форму кривой «по току титранта» (рис.4.1).

В технической тиомочевине основными примесями являются дицианамид и мочевина. Эти вещества не титруются раствором $Hg(NO_3)_2$. Поэтому данный метод определения тиомочевины применим к анализу технического объекта. Работа выполняется на установке без наложения внешнего напряжения (рис. 4.3).

Реактивы, посуда, приборы

1. $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ – кристаллический нитрат ртути.
2. KNO_3 – 0,5М раствор нитрата калия.

3. HNO_3 – разбавленный раствор азотной кислоты (1:1).
4. Тиомочевина – кристаллическая «х.ч.».
5. Бюретка вместимостью 25мл.
6. Мерная колба вместимостью 100мл.
7. Стаканчик для взятия навесок.
8. Установка для амперометрического титрования (рис. 4.3).

Выполнение работы

1. Приготовление раствора титранта.

Рассчитывают навеску соли $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 100мл 0,1М раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Навеску взвешивают в стаканчике на технических весах. В мерную колбу вместимостью 100мл переносят взятую навеску $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, добавляют 5мл HNO_3 (1:1). Раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

2. Стандартизация раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ по тиомочевине.

Подготавливают установку к работе (п.4.2.3).

На аналитических весах взвешивают две-три навески тиомочевины по 0,1г ($\pm 10\%$).

Бюретку заполняют приготовленным раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Одну из навесок тиомочевины количественно переносят в электролизер, смывая раствором нитрата калия (10-12мл), и перемешивают с помощью вращающегося электрода до полного растворения. Соединяют цепь мостиком из фильтровальной бумаги, пропитанной раствором KCl , и приступают к титрованию. Титрант – раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ – добавляют порциями по 0,5мл. После добавления каждой порции титранта ждут, пока значение I_d не будет постоянным (≈ 1 мин) и записывают показания гальванометра.

Аналогичным образом проводят титрование других навесок тиомочевины. По полученным данным строят кривые титрования в координатах I_d – объем титранта (мл) и по пересечению двух отрезков находят точку эквивалентности ($V_{т.э}$).

Рассчитывают титр раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ по тиомочевине для каждого опыта по формуле:

$$T(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2/\text{CS}(\text{NH}_2)_2) = \frac{m(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)}{V_{т.э}},$$

где $m(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)$ – навеска тиомочевины, г.

Находят среднее значение $T(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2/\text{CS}(\text{NH}_2)_2)$.

3. Анализ исследуемого образца.

Взвешивают на аналитических весах две-три навески анализируемого вещества, примерная величина которых указывается преподавателем.

Платиновый электрод подготавливают, как указано в п. 4.2.3.

Навеску тиомочевины количественно переносят в электролизер с помощью 10-12мл раствора KNO_3 . Платиновый электрод погружают в

анализируемый раствор и проводят титрование тиомочевины, как описано выше.

Строят кривые амперометрического титрования в координатах I_d – объем титранта. Находят точку эквивалентности и вычисляют массовую долю (%) тиомочевины в образце:

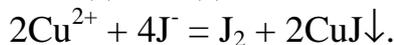
$$\omega(\text{CS}(\text{NH}_2)_2) = T(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2/\text{CS}(\text{NH}_2)_2) V_{\text{т.э}} 100 / m \%,$$

где m – навеска образца, г.

Работа 4.3.5. Определение меди

Сущность работы

Определение меди $\text{Cu}(\text{II})$ проводится по методу замещения. При взаимодействии ионов меди (II) с иодид-ионами в подкисленном растворе происходит выделение свободного иода по реакции:

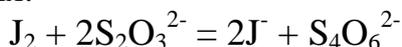


Разность потенциалов, возникающая между поляризующимися платиновым микроэлектродом и хлорсеребряным электродом сравнения, является достаточной для восстановления иода на платиновом электроде:



и, следовательно, возникновения диффузионного тока.

Элементарный иод может быть оттитрован раствором тиосульфата натрия:



При этом концентрация иода постепенно уменьшается и, если раствор не содержит других ионов, способных восстанавливаться в данных условиях, сила тока к концу реакции снижается почти до нуля, то есть вид кривой титрования соответствует типу 1 (рис. 4.1).

Фоновым электролитом служит 2М раствор H_2SO_4 .

Реактивы, посуда, оборудование

1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – титрованный раствор сульфата меди с концентрацией 0,025моль/л.
2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 0,1М раствор тиосульфата натрия.
3. H_2SO_4 – 2М раствор серной кислоты.
4. KI – иодид калия кристаллический.
5. Бюретка вместимостью 25мл.
6. Мерные колбы вместимостью 250мл и 100мл.
7. Пипетка вместимостью 5мл.
8. Стаканчик для взятия навески.
9. Установка для амперометрического титрования (рис. 4.3).

Выполнение работы

1. Приготовление раствора титранта.

Рассчитывают объем 0,1М раствора тиосульфата натрия, необходимый для приготовления 250мл 0,001М раствора. В мерную колбу вместимостью 250мл помещают вычисленный объем раствора, доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

2. Стандартизация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по меди.

Подготавливают установку к работе, как указано в п. 4.2.3.

В мерную колбу вместимостью 100мл помещают аликвоту 5мл титрованного раствора CuSO_4 . Добавляют 25мл 2М раствора H_2SO_4 , доводят водой до метки, тщательно перемешивают. В ячейку для титрования помещают аликвоту 5мл приготовленного раствора меди, 0,5-0,7г КJ, включают перемешивание и приступают к титрованию.

Титрант – 0,001М раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – добавляют порциями из бюретки по 0,5мл. После добавления каждой порции титранта записывают значение величины диффузионного тока. Титрование повторяют 2-3раза.

По полученным данным строят кривые титрования в координатах « I_d – объем титранта, мл». По пересечении отрезков находят точку эквивалентности – $V_{т.э.}$

Рассчитывают титр раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по меди для каждого опыта по формуле:

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}) = \frac{T(\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Cu}) \cdot 5 \cdot 5}{100 \cdot V_{т.э.}} \text{ г/мл}$$

Находят наиболее вероятное значение $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu})$, г/мл, как среднее из сходящихся величин.

3. Анализ исследуемого раствора.

Анализируемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100мл, добавляют 25мл 2М серной кислоты, доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Аликвоту 5мл помещают в электролизер, добавляют 0,5-0,7г КJ и титруют тиосульфатом натрия так, как описано выше.

Титрование повторяют три раза. Строят кривые титрования. Находят точку эквивалентности и вычисляют массу меди в анализируемом растворе по формуле:

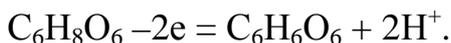
$$M(\text{Cu}) = \frac{T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / \text{Cu}) V_{т.э.} \cdot 100}{5} .$$

Выполняют статистическую обработку результатов (см. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 6-е, дополненное и переработанное. М.: Химия, 1989. -420С.).

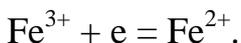
Работа 4.3.6. Определение аскорбиновой кислоты

Сущность работы

Определение аскорбиновой кислоты основано на обратимом окислении ее солями Fe(III) с образованием диаскорбиновой кислоты.



Титрование можно проводить без наложения напряжения и при наложенном напряжении 0,1В; на платиновом электроде идет процесс:



Возникающий диффузионный ток пропорционален концентрации Fe^{3+} в растворе, то есть титрование проводят по току титранта – вид кривой соответствует типу 2 рис. 4.1.

Работа выполняется на установке без наложения внешнего напряжения (рис. 4.3).

Реактивы, посуда, оборудование

1. FeCl_3 – 0,5М раствор хлорида железа(III).
2. Аскорбиновая кислота – титрованный раствор с концентрацией 5%.
3. HCl – 4М раствор хлороводородной кислоты.
4. Бюретка вместимостью 25мл.
5. Мерные колбы вместимостью 100мл и 50мл.
6. Пипетки вместимостью 5мл и 1мл.
7. Цилиндр вместимостью 5мл.
8. Установка для амперометрического титрования.

Выполнение работы

1. Приготовление раствора титранта.

Рассчитывают объем 0,5М раствора хлорного железа, необходимый для приготовления 100мл 0,1М раствора. В мерную колбу вместимостью 100мл помещают из бюретки вычисленный объем раствора, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

2. Стандартизация раствора FeCl_3 по аскорбиновой кислоте. Подготавливают установку к работе, как указано в п. 4.2.3.

В мерную колбу вместимостью 50мл помещают аликвоту 10мл титрованного раствора аскорбиновой кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Аликвоту 5мл полученного раствора переносят в электролизер и добавляют 2мл 4М раствора HCl . Бюретку заполняют раствором FeCl_3 , приготовленным по п.1. Включают перемешивание и приступают к титрованию, добавляя титрант из бюретки порциями по 0,5мл. После добавления каждой порции титранта записывают значение величины диффузионного тока. Титрование повторяют 2 раза.

По полученным данным строят кривые титрования в координатах « I_d – объем титранта, мл» и находят объем титранта, соответствующий точке эквивалентности $V_{т.э}$.

Рассчитывают титр раствора FeCl_3 по аскорбиновой кислоте:

$$T_{FeCl_3/C_6H_8O_6} = \frac{T_{C_6H_8O_6} \cdot 10,0 \cdot 5,0}{50 \cdot V_{m.э}}$$

4. Анализ исследуемого раствора.

Анализируемый раствор помещают в мерную колбу на 50мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Аликвоту 5мл помещают в электролизер, добавляют 2мл 4М раствора HCl и титруют раствором хлорного железа так, как описано выше. Титрование повторяют 2 раза. Строят кривые титрования. Находят объем, соответствующий точке эквивалентности, и вычисляют массу аскорбиновой кислоты в анализируемом растворе по формуле:

$$m(C_6H_8O_6) = T_{FeCl_3/C_6H_8O_6} \cdot V_{m.э} \cdot \frac{50}{5}$$

Проводят статистическую обработку результатов и находят доверительный интервал (см. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 6-е, дополненное и переработанное. М.: Химия, 1989. - 420С.).

5. Кулонометрическое титрование

5.1. Краткие теоретические сведения

Кулонометрический метод анализа основан на измерении количества электричества, необходимого для электрохимического превращения вещества.

Согласно закону Фарадея

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F},$$

где m – масса электрохимически превращенного вещества, г; Q – количество электричества, Кл; M – молярная или атомная масса вещества; n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе; F – число Фарадея, равное 96460Кл.

В зависимости от происходящих в растворе процессов различают метод прямой кулонометрии и кулонометрическое титрование. В случае прямой кулонометрии измеряется количество электричества, израсходованное на электрохимическое превращение определяемого вещества. В случае кулонометрического титрования к определяемому веществу добавляют специальный реактив (т. н. вспомогательный реагент). Из него электрохимически получают вещество (промежуточный реагент), которое способно вступать в химическую реакцию с определяемым компонентом. Промежуточный реагент и служит кулонометрическим титрантом. По количеству электричества, затраченного на электрохимическое превращение титранта, рассчитывают массу определяемого вещества.

Так как кулонометрическое титрование обычно проводят при постоянно контролируемой силе тока, то количество электричества, из-

расходованного на электрохимическую реакцию, можно рассчитать по формуле:

$$Q = I \cdot t,$$

где I – сила тока при электролизе, А; t – время электролиза, с.

Для определения точки эквивалентности в кулонометрическом титровании используют как инструментальные методы (потенциометрический, амперометрический и др.), так и визуальные (по изменению окраски индикаторов).

5.2. Приборы и техника измерений

Установка для кулонометрического титрования с визуальным определением точки эквивалентности приведена на рис. 5.1.

В данной установке использована ячейка 6 с внутренней генерацией титранта, в которой в контакте с реакционной смесью находятся рабочий и вспомогательный платиновые электроды 7. Перед началом работы в реакционную смесь вводится цветной индикатор. Сила тока во время электролиза поддерживается постоянной и измеряется миллиамперметром 4.

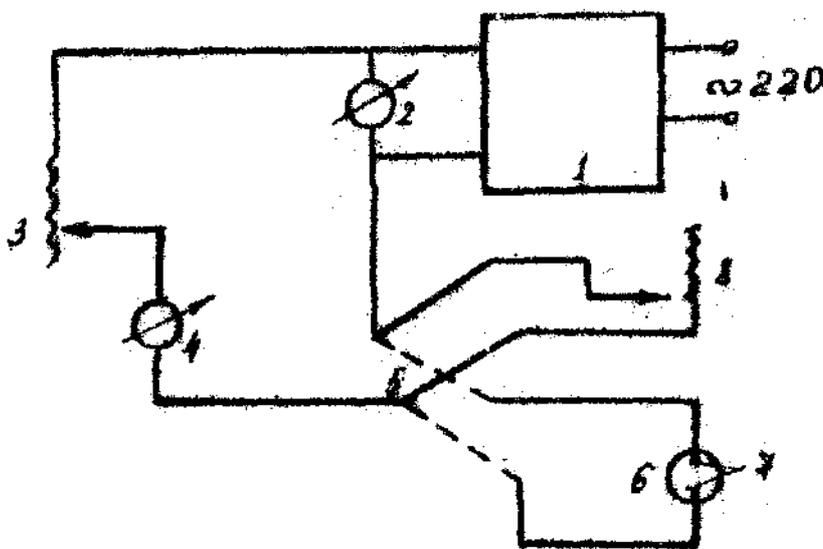


Рис. 5.1. Схема установки для кулонометрического титрования с визуальным определением точки эквивалентности:

1 – источник питания, 2 – вольтметр, 3 – килоомное сопротивление, 4 – миллиамперметр, 5 – переключатель, 6 – ячейка, 7 – электроды, 8 – потенциометр

Источник питания 1 обеспечивает постоянство силы тока в генерационной цепи. Строго определенное значение силы тока I (в пределах 5-10мА) устанавливаются ручками регулировки напряжения и сопротивления и измеряются миллиамперметром 4. Переключатель 5 при этом установлен в положении «калибровка». При переключении переключателя 5

в положение «работа» с одновременным включением секундомера в ячейке 6 начинается электролиз, который продолжается до тех пор, пока не изменится цвет раствора. Обязательно перемешивание раствора в ячейке. В тот момент, когда раствор изменит свой цвет, выключают секундомер и ток генерации (переключатель 5 переводят в положение «калибровка»).

Количество электричества, израсходованного на генерацию титранта, определяют как произведение силы тока на время электролиза, определенное по секундомеру - $I \cdot t$.

Установка для кулонометрического титрования с рН-метрической индикацией точки эквивалентности используется для кислотно-основного титрования.

Общий вид такой установки приведен на рис. 5.2

В данной установке также используется ячейка с внутренней генерацией титранта. В непосредственном контакте с реакционной смесью находится один из платиновых генерационных электродов (катод) и пара индикационных электродов (стеклянный и хлорсеребряный), предназначенных для измерения рН в процессе титрования 5.

Второй генерационный платиновый электрод 3 изолируют в отдельной анодной камере 2, которую соединяют с рабочей ячейкой 7 электролитическим ключом (солевым мостиком 4). Порядок работы на этой установке приведен в описании работы 2.3.3 «Определение концентрации уксусной кислоты».

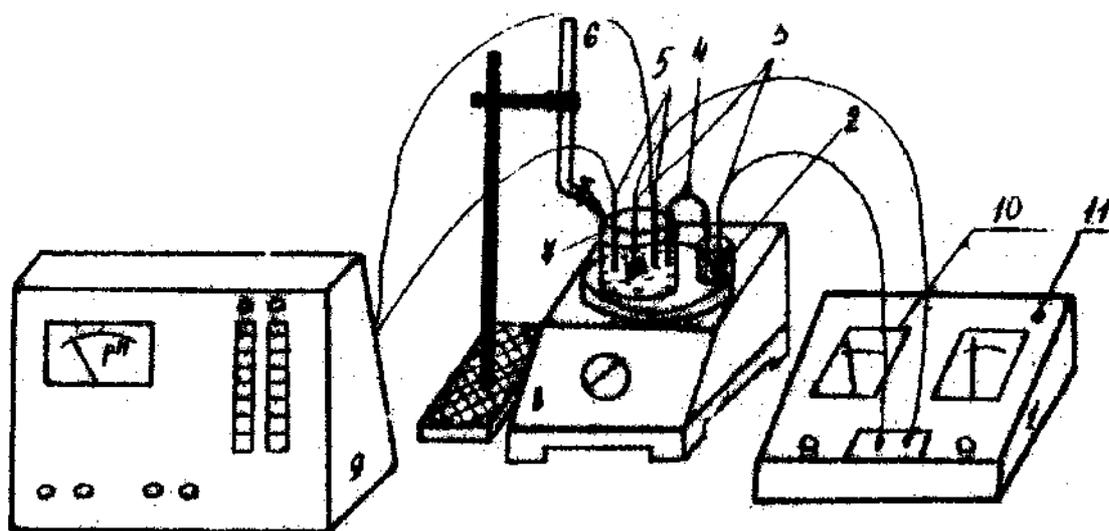


Рис. 5.2. Общий вид установки для кулонометрического титрования с рН-метрической индикацией точки эквивалентности.

1 – включение в сеть, 2 – анодная камера, 3 – генерационные электроды, 4 – солевой мостик, 5 – индикационные электроды, 6 – бюретка для исследуемого раствора, 7 – рабочая ячейка, 8 – магнитная мешалка, 9 – иономер универсальный ЭВ-74, 10 – миллиамперметр, 11 – переключатель

5.3. Лабораторные работы

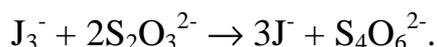
Работа 5.3.1. Определение тиосульфата натрия

Сущность работы

В раствор, содержащий избыточное количество иодида калия, вводится анализируемый раствор тиосульфата натрия. При подаче тока иодид-ион электрохимически окисляется до иода (трииодида):



Выделившийся иод (трийодид) немедленно реагирует с тиосульфатом:



После того как оттитрован весь тиосульфат натрия, выделяющийся иод взаимодействует с индикатором – крахмалом. Момент появления окраски раствора является моментом конца титрования тиосульфата натрия (точки эквивалентности).

Реактивы, посуда, оборудование

1. Установка для кулонометрического титрования (рис 5.1).
2. Секундомер.
3. HNO_3 – разбавленный раствор азотной кислоты (1:1).
4. КJ – раствор иодида калия с массовой долей 10%.
5. Раствор крахмала с массовой долей 0,5%.
6. Мерная колба вместимостью 100мл.
7. Пипетка вместимостью 50мл.
8. Бюретка вместимостью 25мл.

Выполнение работы

1. Собирают установку для проведения кулонометрического анализа согласно рис. 5.1.
2. Промывают электроды 7 сначала раствором HNO_3 (1:1), потом водопроводной водой, затем дистиллированной.
3. Анализируемый раствор тиосульфата натрия в колбе вместимостью 100мл доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Раствор наливают в бюретку.
4. В рабочую ячейку 6 помещают 50мл раствора КJ, 2мл раствора крахмала, 3-7мл анализируемого разбавленного раствора (из бюретки). В ячейке закрепляют два подготовленных по п.2 платиновых электрода и стержень - мешалку.
5. С помощью переключателя 5 замыкают цепь (положение «калибровка») и ручками регулировки устанавливают напряжение и сопротивление так, чтобы величина силы тока была в пределах 5-10мА.
6. Включают перемешивание. С помощью переключателя 5 замыкают генерационную цепь (положение «работа»), одновременно вклю-

чая секундомер. Электролиз продолжают до тех пор, пока не появятся первые признаки окрашивания раствора. В этот момент выключают секундомер и ток генерации (переключатель 5 ставят в положение «калибровка»). В течение электролиза миллиамперметр 4 должен показывать строго постоянное значение силы тока, установленное по п.5.

7. В сосуд с раствором приливают из бюретки еще 3-7мл анализируемого раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (объем измерить по бюретке и записать в журнал), снова включают ток генерации и замеряют время до появления синей окраски раствора. Аналогичные операции повторяют еще не менее 3-х раз, каждый раз приливая новую порцию анализируемого раствора (от 3 до 7мл).

В рабочем журнале фиксируют результаты каждого эксперимента: объем порции анализируемого раствора $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл, силу тока I , мА, время электролиза t , с. Вычисляют массу тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ во взятой пробе по формуле:

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{I \cdot t \cdot M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_k}{n \cdot F \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)},$$

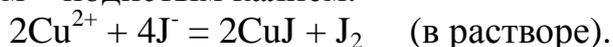
где V_k – объем колбы, в которой разбавлен анализируемый раствор, $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – молярная масса тиосульфата натрия ($M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 158,11$), n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе (здесь $n = 1$), F – число Фарадея, равное 96490 Кл.

Масса тиосульфата натрия $m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ вычисляется несколько раз в соответствии с числом титрований. Затем находят среднюю величину m и проводят статистическую обработку полученных результатов (см. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 6-е, дополненное и переработанное. М.: Химия, 1989. -420С.).

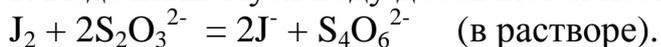
Работа 5.3.2. Определение меди

Сущность работы

Метод основан на обратном кулонометрическом титровании иода, выделившегося при взаимодействии ионов Cu^{2+} с вспомогательным реагентом – иодистым калием:



К выделившемуся иоду добавляется избыток тиосульфата натрия:



Остаток непрореагировавшего тиосульфата натрия титруется иодом, электрогенерированным на аноде в соответствии с процессом:



Конец титрования (точка эквивалентности) определяется по появлению окраски раствора вследствие взаимодействия индикатора крахмала с избытком иода, генерированного на электроде.

Реактивы, посуда, оборудование

1. Установка для кулонометрического титрования (рис. 5.1.).
2. Секундомер.
3. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 0.1М раствор тиосульфата натрия.
4. HNO_3 – разбавленный раствор азотной кислоты (1:1).
5. КJ – раствор иодида калия с массовой долей 10%.
6. Крахмал растворимый с массовой долей 1%.
7. Мерная колба вместимостью 250мл.
8. Мерная колба вместимостью 100мл.
9. Пипетки вместимостью 10 и 5 мл.

Выполнение работы

1. Собирают установку для проведения кулонометрического титрования согласно рис. 5.1

2. Промывают платиновые электроды сначала раствором HNO_3 (1:1), погружая их в стаканчик с кислотой на 2-3мин, затем – водопроводной и дистиллированной водой.

3. Рассчитывают объем 0,1М раствора тиосульфата натрия, необходимого для приготовления 250мл 0,001М раствора. В мерную колбу вместимостью 250мл помещают вычисленный объем 0,1М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

4. В рабочую ячейку 6 помещают пипеткой 10мл приготовленного разбавленного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 10мл раствора КJ, 10 капель раствора крахмала и погружают подготовленные по п.2 электроды, помещают стержень - мешалку и включают перемешивание.

5. Переключатель 5 ставят в положение «калибровка» и ручками регулировки устанавливают величину силы тока 5мА. Для генерации иода замыкают генерационную цепь (переключатель 5 ставят в положение «работа») и одновременно включают секундомер; начинается титрование $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Силу тока 5мА поддерживают строго постоянной. Электролиз продолжают до тех пор, пока не появится окраска раствора. В этот момент выключают секундомер и ток генерации (переключатель 5 ставят в положение «калибровка»).

6. Записывают время t_1 , необходимое для оттитровывания тиосульфата натрия. Титрование повторяют несколько раз.

7. Титрование анализируемого раствора меди Cu^{2+} . Анализируемый раствор, содержащий ионы Cu^{2+} , доводят до метки дистиллированной водой в колбе вместимостью 100мл и тщательно перемешивают.

8. В рабочую ячейку помещают пипеткой 5мл анализируемого разбавленного раствора Cu^{2+} , 10мл разбавленного стандартного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 10 капель раствора крахмала. Опускают в ячейку подготов-

ленные к работе платиновые электроды, включают мешалку и перемешивают раствор 2-3 минуты, затем замыкают генерационную цепь (положение «работа»). Одновременно включают секундомер. Титрование проводят при той же силе тока (5мА) до появления синей окраски раствора. В этот момент выключают секундомер и ток генерации (положение переключателя «калибровка»). В рабочем журнале фиксируют время электролиза – t_2 .

Титрование повторяют несколько раз. В рабочем журнале фиксируют результаты каждого эксперимента. Рассчитывают среднеарифметические значения \bar{t}_1 и \bar{t}_2 .

Вычисляют массу меди во взятой пробе раствора по формуле:

$$M(\text{Cu}) = \frac{I \cdot (\bar{t}_1 - \bar{t}_2) \cdot M(\text{Cu}) V_k}{n \cdot F V_n},$$

где I – сила тока, мА; \bar{t}_1 и \bar{t}_2 – время электролиза тиосульфата натрия и анализируемого раствора соответственно, с; $M(\text{Cu})$ – молярная масса меди; n – число Фарадея; V_k – объем колбы, в которой разбавлен анализируемый раствор; V_n – объем пробы анализируемого раствора, добавляемого в ячейку.

Погрешность результата вычисляют по формуле:

$$\delta_{\text{Cu}} = \frac{\sqrt{\delta^2(t_1) - \delta^2(t_2)} \cdot I \cdot M(\text{Cu}) V_k}{n \cdot F V_n},$$

где $\delta(t_1)$ и $\delta(t_2)$ – наиболее вероятная погрешность при определении времени титрования. Она вычисляется по соотношениям:

$$\delta(t_1) = tp_1 f \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_{i1} - \bar{t}_1)^2}{n(n-1)}},$$

$$\delta(t_2) = tp_2 f \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_{i2} - \bar{t}_2)^2}{n(n-1)}},$$

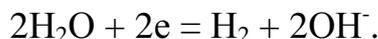
где n – число определений, $tp_1 f$ – коэффициент Стьюдента для $f=(n-1)$ числа степеней свободы (коэффициент надежности $p = 0,95$).

Значения $tp_1 f$ приводятся в Справочнике по аналитической химии. Изд. 6-е, дополненное и переработанное. М.: Химия, 1989. -420 С.

Работа 5. 3.3. Определение концентрации уксусной кислоты

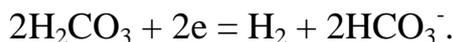
Сущность работы

При определении концентрации кислоты роль титранта выполняют ионы OH^- , генерируемые в процессе восстановления воды на платиновом катоде в соответствии с уравнением:



В конце титрования кислоты в растворе появляется избыток OH^- ионов, придающих раствору щелочную реакцию. Конец титрования можно фиксировать по изменению окраски кислотно-основного индикатора или рН-метрически. В данной работе используется рН-метрический способ индикации.

В качестве инертного электролита, повышающего электрическую проводимость, используют сульфат калия (K_2SO_4). Для удаления примесей кислотного характера, содержащихся в растворе (CO_2), проводят предэлектролиз фонового электролита. Электрохимический процесс можно выразить уравнением:



Учитывая этот процесс, предэлектролиз и кулонометрическое титрование кислоты необходимо проводить до одного и того же значения рН (до 8).

Реактивы, посуда, оборудование

1. Установка для кулонометрического титрования с рН-метрической индикацией точки эквивалентности.
2. Секундомер.
3. K_2SO_4 – раствор сульфата калия с массовой долей 10%.
4. HNO_3 – разбавленный раствор азотной кислоты (1:1).
5. Мерная колба вместимостью 100мл.
6. Бюретка вместимостью 25мл.
7. Пипетка вместимостью 25мл и 50 мл.

Выполнение работы

1. Собирают установку для кулонометрического титрования согласно рис. 5.2.
2. Стекланный и хлорсеребряный электроды тщательно промывают дистиллированной водой, подставив под них стакан. Платиновые электроды погружают на 2-3 минуты в раствор HNO_3 (1:1), затем тщательно промывают простой и дистиллированной водой.
3. В рабочую ячейку 7 (стакан емкостью 200-250мл) помещают 20мл раствора K_2SO_4 (фоновый раствор) и 50мл дистиллированной воды.

Электроды опускают таким образом, чтобы все они были погружены в фоновый раствор.

4. В анодной камере 2 укрепляют платиновый электрод и вносят необходимое количество K_2SO_4 (20мл). Платиновый электрод присоединяют к положительному полюсу источника тока. Мостик, заполненный раствором K_2SO_4 , погружают одним концом в рабочую ячейку, другим – в анодную камеру.

5. Анализируемый раствор кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 100мл, разбавляют дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и наливают в ополоснутую этим же раствором бюретку.

6. Переключатель генерационной цепи 11 ставят в положение «калибровка» и поворотом рукоятки добиваются необходимой величины тока (3-10мА), фиксируют миллиамперметром 10.

7. Включают перемешивание. Измеряют рН фонового раствора при положении переключателя иономера на значениях – 1-19. Затем переключатель иономера устанавливают на соответствующий диапазон, который отвечает измеряемому рН (в данном случае от 4 до 9).

8. При помощи переключателя 11 (положение «работа») замыкают цепь электролитической ячейки. Величина рН начинает расти, так как идет электролиз фонового раствора. Предэлектролиз продолжают до тех пор, пока не будет нейтрализована вся кислота, содержащаяся в электролите, и рН раствора не достигнет значения 8. Отключают генерационную цепь, переводят переключатель 11 в положение «калибровка». Перемешивание выключают и ждут установления постоянного значения рН раствора, которое фиксируют в журнале(рН).

9. В рабочую камеру с фоновым электролитом, в котором проведен предэлектролиз, добавляют из бюретки определенный объем (от 2 до 6мл) анализируемого раствора и включают мешалку. Ждут достижения постоянного значения рН раствора, которое фиксируют в рабочем журнале ($pH_{нач}$).

10. Не выключая мешалки, приступают к кулонометрическому титрованию. Замыкают цепь электролитической ячейки (положение переключателя 11 «работа») и одновременно включают секундомер. Значение тока генерации должно быть строго определенным (таким, как в п.6). Титрование закончено, когда раствор приобретает значение рН такое же, как в процессе предэлектролиза ($pH=8$). В этот момент отключают ток генерации (переключатель 11 переводят в положение «калибровка») и секундомер. Записывают время электролиза (t, с) и силу тока (I, мА).

11. Титрование повторяют 5-6 раз, меняя объем анализируемого раствора и силу тока электролиза в указанных выше пределах. Новую

порцию титруемого раствора вводят в тот же фоновый раствор, не выливая его из рабочей ячейки, и выполняют действия в соответствии с п.10. Результаты титрования и расчетов фиксируют в таблице, составленной по форме:

Объем анализируемого раствора, V, мл	pH _{нач}	Сила тока, I, мА	Время, t, с	pH _{кон}	Количество кислоты, m мг (X _i)	Отклонения от среднего арифм., X _i - \bar{X} (ΔX)	ΔX ²
--------------------------------------	-------------------	------------------	-------------	-------------------	--	--	-----------------

Расчет массы кислоты m проводят по формуле:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{I \cdot t \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V_k}{n \cdot F \cdot V}, \text{ мг,}$$

где I – сила тока, мА; – время электролиза, с; M– молярная масса анализируемой кислоты; n -число электронов, участвующих в электрохимическом процессе (здесь n=1); F – число Фарадея, равное 96490Кл; V – объем пробы анализируемого раствора, мл.

Массу кислоты m вычисляют несколько раз в соответствии с числом титрований, затем находят среднее арифметическое значение m и проводят статистическую обработку полученных результатов (см. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 6-е, дополненное и переработанное. М.: Химия, 1989. -420с.).

6. Хроматографический анализ

6.1.Краткие теоретические сведения

Хроматография - это физико-химический метод разделения и анализа смеси, основанный на различной адсорбируемости компонентов в динамических условиях. Разделяемые компоненты распределяются между двумя фазами, одной из которых является неподвижная фаза с большой поверхностью, а другая представляет поток жидкости или газа, движущийся через слой неподвижного адсорбента.

По признаку агрегатного состояния фаз хроматография классифицируется следующим образом (табл.6.1).

Таблица 6.1

Классификация методов по агрегатному состоянию фаз.

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	Название
Твердая	Жидкая	Жидкостная адсорбционная (ЖАХ)
Жидкая	Жидкая	Жидкостно - жидкостная (ЖЖХ)
Твердая	Газ	Газо-адсорбционная
Жидкая	Газ	Газо-жидкостная распределительная (ГЖХ)

Классификация методов хроматографии возможна также по технике выполнения, по направлению движения подвижной фазы, по механизму разделения и т.д.

В результате хроматографического разделения компоненты смеси располагаются по зонам, образуя хроматограмму. Хроматограммы внутренние наблюдаются непосредственно на стационарной фазе (бумажная, тонкослойная, колоночная хроматография). Если вещества после разделения элюируют (вымывают) каким-либо растворителем и непрерывно анализируют концентрацию каждого вещества в элюате (элюат-это раствор, вытекающий из колонки), то получают внешнюю хроматограмму (выходная хроматограмма).

Качественный хроматографический анализ в методах бумажной и тонкослойной хроматографии выполняется с помощью эмпирического коэффициента R_f . В методах газовой и газожидкостной хроматографии для идентификации используют характеристики: величину объема или времени удерживания, найденного при определенных условиях для компонентов анализируемой смеси и эталонов.

Количественный хроматографический анализ в газовой хроматографии основан на измерении различных параметров хроматографического пика: высоты, ширины, площади. В бумажной и тонкослойной хроматографии количественный анализ основан на измерении площади зоны локализации компонента (пятна) или какого-либо свойства, измеряемого непосредственно на хроматограмме и зависящего от концентрации. Используют также метод вымывания, обрабатывая подходящим экстрагентом зону локализации определяемого компонента, вырезанную из хроматограммы, и определяя затем концентрацию в растворе каким-либо физико-химическим методом.

6.2. Приборы и техника измерений

Для проведения хроматографического анализа используют как простейшие приспособления, так и достаточно сложные приборы.

При выполнении хроматографического разделения методом бумажной и тонкослойной хроматографии используют хроматографическую камеру-эксикатор или стакан с крышкой, имеющей приспособление для закрепления хроматограммы.

Современные высокоэффективные жидкостные хроматографы включают безимпульсную насосную систему подачи растворителя, обеспечивающую скорость 1-100мл/мин, автоматическую подачу пробы в систему при давлении 10-100 атм, детектирующее устройство (проточный рефрактометр, спектрофотометр, потенциометрическая ячейка и пр.), позволяющее непрерывно регистрировать концентрацию вещества при его содержании 10^{-2} - 10^{-4} %.

Газохроматографический процесс осуществляется в приборах - газовых хроматографах, включающих систему подачи газа-носителя, сис-

тему подготовки и ввода пробы, хроматографическую колонку с системой регулирования температуры, детектора и систему регистрации, включая ЭВМ.

6.3. Распределительная хроматография.

Распределительная хроматография основана на различии в коэффициентах распределения веществ между двумя несмешивающимися растворителями. Если раствор данного вещества привести в соприкосновение с растворителем, не смешивающимся с первым, то растворенное вещество через некоторое время распределяется между двумя растворителями. Отношение равновесных концентраций вещества в этих растворителях называется коэффициентом распределения (K). В простейшем случае $K=C_2/C_1$, где C_1 и C_2 - концентрация вещества в одном растворителе (1) и другом растворителе (2).

В распределительной хроматографии одним из растворителей пропитывают какое-нибудь твердое тело-носитель (бумагу, крахмал, силикагель, Al_2O_3 и др.). Растворитель, находящийся в порах носителя, называется неподвижным растворителем. На пропитанный растворителем носитель наносят анализируемый раствор смеси веществ и промывают другим растворителем (этот растворитель обычно называют подвижным). Если растворенные вещества имеют в данной паре растворителей разные коэффициенты распределения, то происходит разделение этих веществ: одни из них вымываются быстрее, чем другие.

В качестве неподвижного растворителя обычно применяют полярные растворители - воду, этиловый спирт. Подвижными растворителями служат менее полярные жидкости: бутиловый спирт, ацетон и т.п. Разделения методом распределительной хроматографии можно проводить на колонках, заполненных твердым носителем, пропитанным неподвижным растворителем, или на полосках бумаги, выполняющей роль носителя. В последнем случае вид анализа называют бумажной распределительной хроматографией.

Лабораторные работы

Работа 6. 3.1. Разделение и качественный анализ смеси катионов

Сущность работы

Полоска хроматографической бумаги с нанесенной каплей испытуемого раствора погружается в смешанный растворитель. Органический растворитель постепенно перемещается вдоль бумаги и увлекает за собой определяемые вещества. Скорость перемещения катионов неорганических веществ различна. Она зависит от природы определяемого вещества, от взаимодействия его с носителем (бумагой) и от распределения между двумя растворителями (органический растворитель - подвижный растворитель и гигроскопическая вода бумаги - неподвижный растворитель).

тель). Общий вид хроматограммы приведен на рис.6.1. Идентификация катиона проводится по собственной окраске или путем проявления соответствующими реагентами-проявителями.

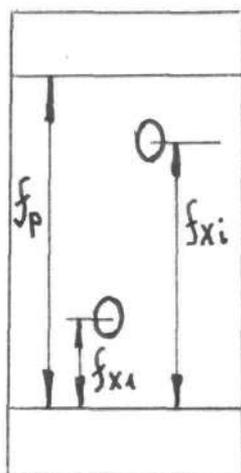


Рис. 6.1. Бумажная хроматограмма смеси катионов

Реактивы, посуда, оборудование

1. Растворы нитратов катионов кобальта (II), никеля (II), меди (II), цинка (II), кадмия (II) с концентрацией 3 моль/л, свинца (II) с концентрацией 2 моль/л, алюминия (III), железа (III) - насыщенные растворы.
2. Растворитель - смесь (по объему) 8 частей хлороводородной кислоты (конц.), 87 частей ацетона, 5 частей воды.
3. Проявители: тиоцианат калия, KSCN - насыщенный раствор
диметилглиоксим - раствор в этаноле с массовой долей 1%;
NH₃ - раствор аммиака с массовой долей 10%;
K₄Fe(CN)₆ - раствор гексацианоферрата (II) калия с массовой долей 10%;
KI - раствор иодида калия с массовой долей 10%;
Дитизон - раствор в хлороформе с массовой долей 1%;
Ализарин - насыщенный раствор в этаноле;
Na₂S - сульфид натрия, насыщенный водный раствор.
4. Хроматографическая камера - стакан вместимостью 300 мл с крышкой и прорезями.
5. Хроматографическая бумага размером 20x3 см.
6. Капиллярная пипетка.

Выполнение работы

В стеклянный стакан с крышкой наливают 10-15 мл растворителя. На полоске хроматографической бумаги длиной 20 см и шириной 3 см карандашом проводят стартовую линию на расстоянии 2 см от края, на которую в центре наносят каплю исследуемого раствора так, чтобы диаметр пятна не превышал 2-3 мм. Пятно обводят простым карандашом и

высушивают в шкафу. Операцию повторяют 3 раза, каждый раз высушивая пятно.

Полоску бумаги с нанесенным раствором опускают в стакан так, чтобы конец ее был погружен в растворитель не более чем на 0,5 см (пятно не должно погружаться в раствор и бумага не должна касаться стенок стакана). Бумагу закрепляют в прорези крышки и прижимают стеклом. При комнатной температуре время хроматографирования составляет 1-1,5 часа. После того, как растворитель поднимется от стартовой линии не менее чем на 10 см, процесс прекращают, полоску бумаги вынимают и высушивают в сушильном шкафу при открытой дверце (осторожно - не сжечь бумагу!). Измеряют расстояние f_p между стартовой линией и фронтом растворителя. По величине R_f , приведенной в табл. 6.2., вычисляют высоту подъема зоны f_x каждого катиона из заданной преподавателем комбинации и отмечают ее положение на бумаге карандашом. Для обнаружения катиона капилляром с проявляющим реагентом прикасаются к участку хроматограммы на высоте размещения зоны ожидаемого компонента. Появление характерной окраски подтверждает присутствие катиона в исследуемом растворе.

Результаты качественного анализа смеси катионов

Таблица 6.2.

Катион	Значение R_f	Расстояние, пройденное растворителем f_p	Высота подъема зоны $f_x = R_f \cdot f_p$	Проявитель	Окраска
Fe^{3+}	0,1			$K_4Fe(CN)_6$	синяя
Cd^{2+}	0,1			Na_2S	желтая
Ni^{2+}	0,13			диметилглиоксим NH_3 (пары)	красная
Al^{3+}	0,15			Ализарин + NH_3 (пары)	красная
Co^{2+}	0,54			$KSCN$ (в спирте)	голубая
Pb^{2+}	0,70			KI	желтая
Cu^{2+}	0,77			$K_4Fe(CN)_6$	красная
Zn^{2+}	0,94			дитизон в CCl_4	красная

Результаты заносят в табл. 6.2.

Работа 6.3.2 Качественный анализ аминокислот

Сущность работы

Качественный анализ аминокислот основан на разделении смеси аминокислот методом распределительной бумажной хроматографии. В состав подвижной фазы входят этиловый спирт, уксусная кислота, вода. Неподвижная фаза - вода, адсорбированная волокнами бумаги. Под-

вижный растворитель перемещается вдоль полоски хроматографической бумаги и увлекает смесь веществ, нанесенных в виде капли у одного края полосы. После разделения смеси хроматограмма обрабатывается раствором нингидрина, образующего окрашенные продукты при взаимодействии с аминокислотами.

Окраска меняется от голубой до оранжевой в зависимости от природы аминокислот. Чувствительность реакции 0,1-0,25 мг. Идентификация проявленных пятен проводится путем сопоставления величины R_f компонентов анализируемой смеси с R_f для индивидуальной аминокислоты. В данном растворителе при строго одинаковых условиях (рН, температура, плотность бумаги и пр.) величина R_f постоянна и зависит от природы аминокислоты.

Реактивы, посуда, оборудование

1. Водные растворы аминокислот с концентрацией 0,03 М.
2. Растворитель - смесь: этанол с массовой долей 95% и 1,5М раствор уксусной кислоты в соотношении 5:1.
3. Проявитель - раствор нингидрина с массовой долей 0,2%.
4. Хроматографическая камера – эксикатор.
5. Хроматографическая бумага размером 12x12 см.
6. Капиллярные пипетки.
7. Пинцет.
8. Стаканы вместимостью 300 мл.
9. Мерный цилиндр вместимостью 50 мл.

Выполнение работы

1. Подготовка хроматографической бумаги.

Выполняют две параллельные пробы. На листе хроматографической бумаги размером 12x12 см перпендикулярно направлению волокон и параллельно нижнему краю проводят карандашом стартовую линию (см. рис.6.2.). На ней наносят 7 точек. Параллельно стартовой линии проводят линию подъема фронта растворителя на расстоянии, указанном на рис.6 2.

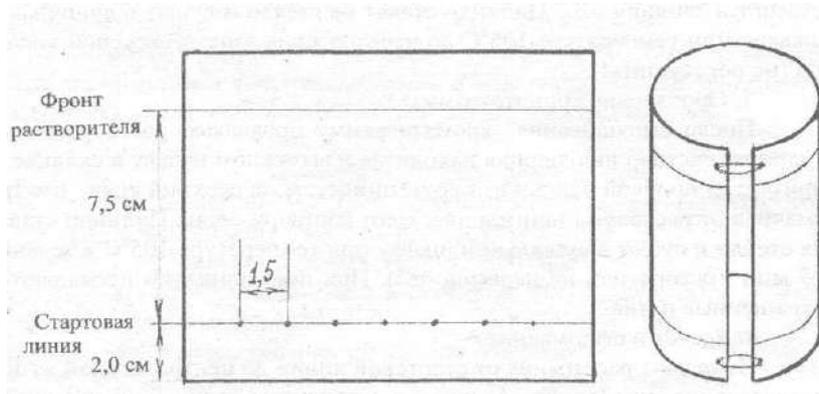


Рис.6.2. Схема разметки хроматографической бумаги.

На стартовую линию хроматографической бумаги наносят по капле стандартных растворов аминокислот, которые могут входить в анализируемую смесь (первые 6 точек) и каплю анализируемой смеси (точка 7). Растворы наносят на бумагу капиллярной пипеткой. Нанесенное пятно не должно превышать 2 мм в диаметре, поскольку в процессе хроматографирования оно увеличивается приблизительно в три раза. После нанесения пятен бумагу высушивают и свертывают в цилиндр. Края цилиндра скрепляют крючками из проволоки так, чтобы они не касались друг друга. При скреплении бумаги необходимо следить, чтобы не было перекоса нижнего края бумаги. Перекос может привести к неравномерному подъему растворителя при хроматографировании. Бумажные цилиндры ставят на чистое стекло. Стартовая линия должна находиться внизу.

2. Хроматографирование.

Хроматографическая камера состоит из стакана вместимостью 300 мл, помещенного в эксикатор. На дно стакана наливают растворитель: 5 мл этилового спирта с массовой долей 95% и 1 мл 1,5 М раствора уксусной кислоты. Для насыщения атмосферы парами растворителя хроматографическую камеру оставляют на 10 мин в закрытом состоянии.

Через 10 мин бумажные цилиндры ставят в стакан с растворителем и закрывают камеру. Уровень растворителя должен быть ниже стартовой линии. Процесс хроматографирования заканчивается тогда, когда подвижная фаза поднимается до линии подъема фронта растворителя, отмеченной на бумаге.

По окончании процесса хроматографирования бумажные цилиндры вынимают из камеры и измеряют фактическое расстояние от стартовой линии до уровня подъема фронта растворителя. Результат (f_p) записывают в табл. 6.3. Цилиндр ставят на стекло и сушат в сушильном шкафу при температуре 105°C до исчезновения запаха уксусной кислоты (не пересушить!).

3. Проявление хроматограммы.

После высушивания хроматограмму проявляют раствором нингидрина. Раствор нингидрина находится в вытяжном шкафу в склянке с притертой пробкой. Цилиндр берут пинцетом за верхний край, быстро смачивают раствором нингидрина, дают раствору стечь. Цилиндр ставят на стекло и сушат в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение 5-10 мин (осторожно, не пересушить!). При подсушивании проявляются окрашенные пятна.

4. Расчет и оформление.

Измеряют расстояния, пройденные каждой аминокислотой от стартовой линии до центра каждой из зон, и расстояние, пройденное каждым компонентом анализируемой смеси (f_x).

Рассчитывают значение R_f для индивидуальных кислот и компонентов смеси: $R_f = \frac{f_x}{f_p}$. Полученные значения заносят в табл. 6.3. По значению R_f и окраске пятен делают заключение о составе анализируемой смеси.

Таблица 6.3

Результаты качественного анализа смеси аминокислот

N	Название аминокислот	Хроматограмма 1 ($f_p =$)		Хроматограмма 2 ($f_p =$)	
		f_x	R_f	f_x	R_f
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					

Работа 6.3.3 Определение содержания красителя кислотного фиолетового в чернилах "Радуга - 2"

Сущность работы

Чернила "Радуга-2" разделяют с помощью бумажной хроматографии на красный и фиолетовый компоненты и определяют содержание красителя кислотного фиолетового фотометрическим методом.

Реактивы, посуда, оборудование

1. Стандартный раствор красителя кислотного фиолетового $T=0,0003$ г/мл.
2. Раствор фиолетовых чернил "Радуга-2".
3. Растворитель - смесь н-бутанола, уксусной кислоты и воды (5:5:4).
4. Хроматографическая камера – эксикатор.
5. Хроматографическая бумага - круг диаметром 12 см.
6. Чашка Петри для растворителя.
7. Шаблон, ножницы, пинцет.
8. Канцелярские булавки.
9. Дифференциальные пипетки вместимостью 0,1 мл и 5 мл.
10. Стакан вместимостью 50 или 100 мл.
11. Мерные колбы вместимостью 50 и 100 мл.
12. Фотоэлектрокалориметр КФК.

Выполнение работы

1. Подготовка хроматографической бумаги.

На хроматографическую бумагу накладывают шаблон, простым карандашом очерчивают четыре сектора и вырезают круг, как указано на рис.6.3. В два противоположных сектора, расположенных вдоль волокон бумаги, с помощью дифференциальной пипетки вместимостью 0,1 мл наносят в стартовые точки по 0,004-0,005 мл раствора чернил. После нанесения пробы пятнам дают высохнуть на воздухе. Пятна не должны выходить за границы сектора.

Из фильтровальной бумаги (8x8 см) сворачивают конус и скрепляют его канцелярской булавкой. Вершину конуса помещают снизу в центральное отверстие круга (рис.6.4). Основание конуса обрезают и ставят вместе с хроматограммой в чашку Петри, в которую налит подвижный растворитель. Крышку эксикатора, в котором находится чашка Петри, закрывают. Растворитель и зоны компонентов под действием капиллярных сил передвигаются от центра к периферии. Процесс заканчивают, когда фронт растворителя достигнет очерченной линии финиша (рис. 6.3).

2. Элюирование красителя кислотного фиолетового и фотометрирование растворов.

Бумажный круг извлекают из эксикатора пинцетом и высушивают в вытяжном шкафу на воздухе. Зону красителя кислотного фиолетового вырезают ножницами и вырезанную часть помещают в стакан. Приливают 10 мл кипящей дистиллированной воды и выдерживают на водяной бане в течение 10 мин. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Обработку бумаги кипящей водой проводят три раза (незначительная часть красителя может остаться в порах бумаги). После последней обработки стаканчик с бумагой дважды ополаскивают горячей водой, выливая промывную жидкость в ту же мерную колбу. Раствор в колбе охлаждают и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор фотометрируют при $\lambda = 590$ нм в кюветах с толщиной слоя 5 см.

3.. Построение градуировочного графика.

В мерные колбы вместимостью 100 мл вносят дифференциальной пипеткой 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 и 5,0 мл стандартного раствора красителя кислотного фиолетового. Растворы в колбах доводят до метки дистиллированной водой и измеряют оптическую плотность в условиях, указанных в п.2.

График строят в координатах "оптическая плотность - концентрация (мг/мл)". Если оптическая плотность исследуемого раствора выходит за пределы градуировочного графика, то проводят его корректировку, уменьшая или увеличивая концентрацию одного из стандартных растворов.

4. Расчет и оформление результатов.

По градуировочному графику находят концентрацию красителя кислотного фиолетового (мг/мл) в растворе и рассчитывают содержание красителя в исходном растворе чернил (мг/мл):

$$c = \frac{c_x \cdot V_k}{V}$$

где c_x - концентрация красителя, найденная по графику мг/мл; V_k - объем мерной колбы (50 мл); V - объем чернил, взятый на анализ для хроматографирования, мл (п.1).

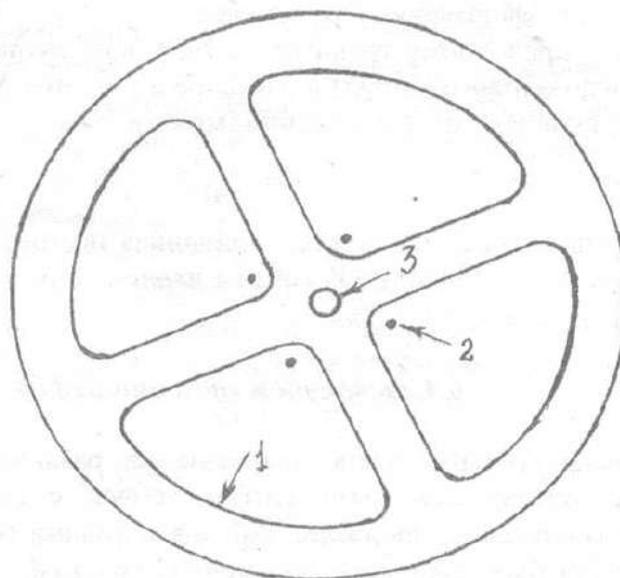


Рис . 6.3. Подготовка хроматографической бумаги к работе:
1-финишная линия; 2- стартовая точка; 3- отверстие для конуса

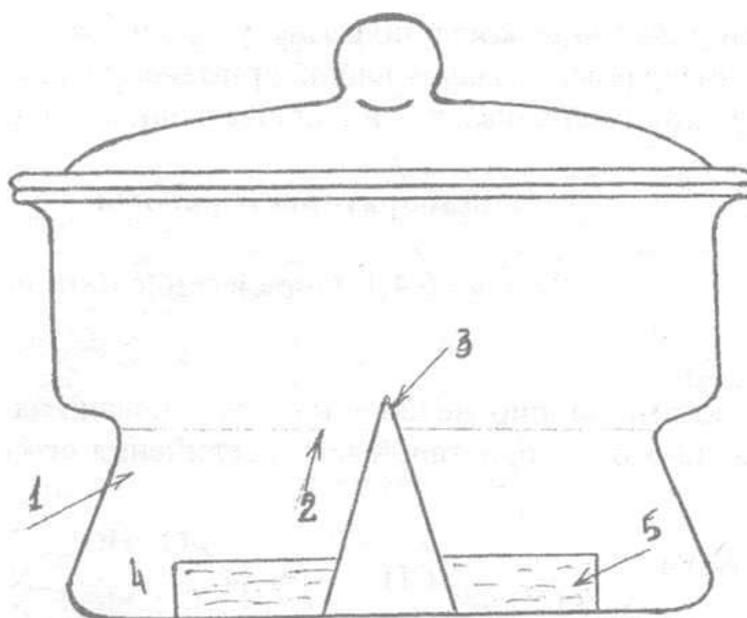


Рис. 6.4. Общий вид хроматографической камеры:

1- эксикатор; 2- хроматографическая бумага; 3- конус из фильтровальной бумаги; 4- чашка Петри; 5- подвижный растворитель

6.4. Осадочная хроматография

Осадочная хроматография основана на различной растворимости осадков, образуемых компонентами смеси с реактивами-осадителями, нанесенными на носитель. Анализ методами осадочной хроматографии может быть выполнен с помощью колонки, заполненной носителем, который пропитан реактивом-осадителем, или на бумаге, также пропитанной реактивом-осадителем. При пропускании через такую колонку анализируемого раствора (или при нанесении на бумагу анализируемого раствора) образуются зоны осадков, располагающиеся в зависимости от растворимости в определенной последовательности по высоте колонки (или в виде колец по радиусу от центра пятна).

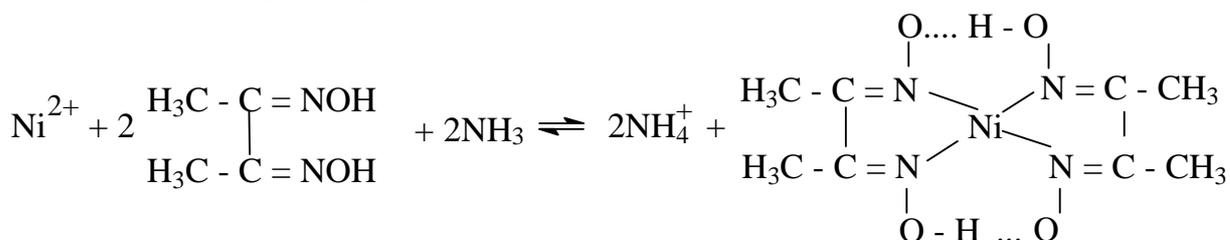
Осадочная хроматография нашла применение как для экспрессного качественного анализа, так и количественного анализа.

Лабораторные работы

Работа 6.4.1. Определение никеля

Сущность работы

Количественное определение никеля основано на реакции образования окрашенного малорастворимого соединения его с диметилглиоксимом:



Для выполнения количественного анализа методом осадочной хроматографии на предварительно пропитанную диметилглиоксимом полоску хроматографической бумаги калиброванным капилляром наносят каплю исследуемого раствора. Одновременно на ту же бумагу помещают капли трех стандартных растворов с различными концентрациями никеля (рис.6.5). В местах нанесения капель образуются окрашенные пятна диметилглиоксимата никеля. Подсушенную бумагу опускают в растворитель. Если в месте нанесения капля осадителя меньше, чем осаждаемого иона, то растворитель, поднимаясь по капиллярам бумаги, захватывает избыточную часть ионов и переносит их дальше. При передвижении вверх зоны встречают новые порции осадителя. При этом за движущимся растворителем образуются окрашенные пики с высотой h (рис.6.5). Высота пика при постоянных условиях анализа про-

порциональна концентрации определяемого иона. Строят градуировочный график в координатах высота пика - концентрация раствора. По градуировочному графику находят содержание определяемого иона.

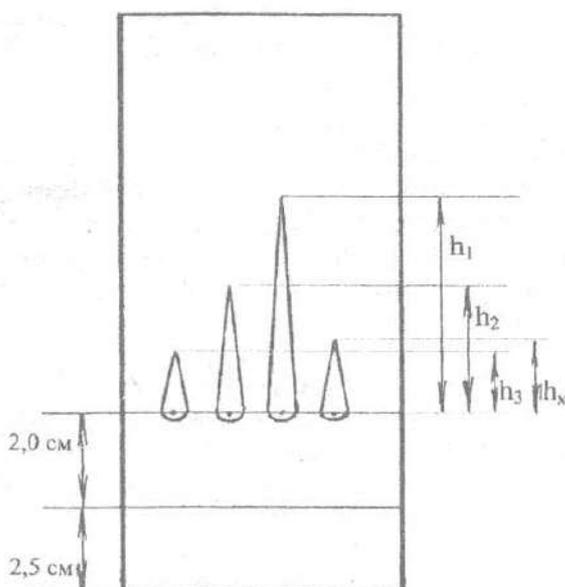


Рис.6.5. Схема образования окрашенных пиков на бумаге.

Реактивы, посуда, оборудование

1. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (кр.) - хлорид никеля марки "ч.д.а."
2. HCl - хлороводородная кислота 0,5 М раствор.
3. Растворитель - водный раствор глицерина с массовой долей 12%.
4. Хроматографическая камера - стакан вместимостью 500 мл с крышкой, снабженной прорезями для бумаги.
5. Хроматографическая бумага размером 5x22 см.
6. Калиброванный капилляр вместимостью 1,5-5,0 мкл.
7. Бюретка вместимостью 25 мл.
8. Мерный цилиндр вместимостью 50 мл.
9. Мерные колбы вместимостью 50 мл.
10. Предметное стекло.

Выполнение работы

1. Приготовление стандартных растворов хлорида никеля.

Для приготовления стандартных растворов взвешивают на аналитических весах точную навеску соли $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой около 0,2 г. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, растворяют в 25 мл 0,5 М раствора HCl и доводят до метки дистиллированной водой (раствор А). Раствор А наливают в бюретку вместимостью 25 мл. В мерные колбы вместимостью 50 мл переносят из бюретки 5,0; 10,0; 20,0 мл раствора А и разбавляют до метки

дистиллированной водой. Исследуемый раствор никеля в мерной колбе вместимостью 50 мл доводят до метки дистиллированной водой.

2. Подготовка хроматографической бумаги.

Для повышения надежности анализа берутся две полоски хроматографической бумаги. На каждую полосу наносят линию погружения бумаги в растворитель и стартовую линию (см. рис.6.5). Вдоль стартовой линии на равных расстояниях ставят 4-е точки.

Порции каждого раствора помещают на сухое чистое стекло и калиброванным капилляром наносят по капле на хроматографическую бумагу (рис.6.5.). Капилляр предварительно промывают раствором не менее трех раз. Для этого раствор, находящийся на стекле, набирают в капилляр, прикасаясь узким концом его к поверхности раствора. Жидкость из капилляра удаляют прикосновением капилляра к кусочку фильтровальной бумаги. После третьего промывания капилляр вновь заполняют раствором, осушают снаружи фильтровальной бумагой, а содержимое капилляра количественно переносят на полосу хроматографической бумаги. Узким концом заполненного капилляра прикасаются к бумаге в первой точке и ожидают полного впитывания жидкости из капилляра. Таким же образом наносят капли трех стандартных растворов. При этом используется один и тот же капилляр.

Затем полосы хроматографической бумаги с нанесенными каплями высушивают на воздухе.

3. Хроматографирование.

После высушивания хроматограмму проявляют. На дно хроматографической камеры (стакан вместимостью 500 мл) наливают раствор глицерина на высоту примерно 4 см. Полосу хроматографической бумаги пропускают через прорезь в крышке стакана и погружают в растворитель до линии погружения. Цветные пятна должны быть выше уровня растворителя. Выступающую часть хроматографической бумаги загибают и прижимают стеклом. Хроматограмму проявляют 25-30 мин. При этом фронт растворителя поднимается на 8-10 см. После проявления хроматограмму вынимают из стакана, высушивают на воздухе.

4. Расчет и оформление результатов.

На хроматограмме измеряют высоту окрашенных пиков (рис.6.5). Результаты заносят в таблицу 6. 4. По экспериментальным данным строят градуировочный график в координатах "высота пика(h) - содержание никеля (m_{Ni} , мг)". Содержание никеля в стандартных растворах рассчитывают по уравнению:

$$m_{Ni} = \frac{m(NiCl_2 \cdot 6H_2O) \cdot V(A) \cdot M(Ni) \cdot 1000}{50M(NiCl_2 \cdot 6H_2O)},$$

где m_{Ni} - содержание никеля в 50 мл разбавленного раствора (мг);

$m(NiCl_2 \cdot 6H_2O)$ - навеска $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (г); $V(A)$ - объем раствора А, взятого для приготовления стандартных растворов (мл); $M(Ni)$,

$M(NiCl_2 \cdot 6H_2O)$ - молярные массы Ni^{2+} (58,71) и $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (234,62)

Таблица 6.4

Результаты хроматографического определения никеля

		Стандартные растворы			Исследуемый раствор
		1-ый	2-ой	3-ий	
Высота пика, мм	I				
	II				
Масса никеля мг					I II

При получении совпадающих результатов для двух хроматограмм рассчитывают среднее значение m_{Ni} .

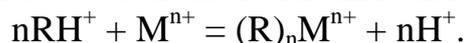
6.5. Ионообменная хроматография

Ионообменная хроматография - это сорбционный динамический метод разделения ионов на сорбентах-ионитах.

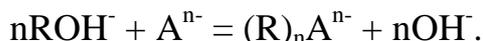
Ионообменный цикл состоит из стадии поглощения ионов (сорбции) ионитом (неподвижной фазой) и стадии извлечения ионов (десорбции) из ионита раствором, проходящим через ионит (подвижной фазой - элюентом).

Широкое распространение получили иониты на основе искусственных смол. Они разделяются на катиониты и аниониты, способные к обмену катионов или анионов, соответственно. Известны также амфотерные иониты (амфолиты), которые при различных условиях могут обменивать и катионы, и анионы.

Уравнение ионного обмена на катионите имеет вид:



Для анионита соответственно:



Свойство ионита поглощать определенное количество ионов из раствора характеризуется обменной емкостью и выражается количеством моль обменивающегося иона на единицу массы ионита (моль/г) или объема (моль/мл).

Количественное определение ионов после ионообменного разделения проводят различными аналитическими методами.

В зависимости от цели эксперимента ионит перед использованием переводят в определенную форму, обрабатывая раствором кислот, щелочей или солей.

1. Первичная подготовка катионита и хроматографической колонки к работе.

Взвешивают 10-20 г воздушно-сухого катионита КУ-2(или КУ-1), помещают в стакан, заливают дистиллированной водой и оставляют на

30 минут для набухания. Сливают воду и отмывают от пыли декантацией дистиллированной водой. Набухший катионит переносят в бюретку вместимостью 25 мл с краном, на дно которой помещена стеклянная вата и на 1/3 высоты налита вода. В случае образования в колонке пузырьков воздуха катионит следует взрыхлять стеклянной палочкой. Над слоем катионита все время должна находиться жидкость.

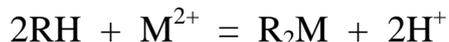
Промывают катионит 2М HCl для удаления примесей Fe³⁺. В конце промывания отбирают две капли вытекающего из колонки раствора на часовое стекло и добавляют две капли раствора K₄Fe(CN)₆. Проба на присутствие ионов железа должна быть отрицательная. При многократном повторном использовании колонки пробу на Fe³⁺ не проводят! В процессе работы нужно следить, чтобы в колонке с катионитом отсутствовали пузырьки воздуха и пустоты. Слой катионита должен оставаться равномерным и плотным. Над катионитом должен находиться слой жидкости. В промежутках между работой колонку закрывают пробкой.

Лабораторные работы

Работа 6.5.1. Определение общей концентрации электролита в растворе (K⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ и пр.) с использованием ионообменной хроматографии

Сущность работы

Метод основан на проведении ионообменного процесса на катионите КУ-2 в H⁺-форме. В соответствии с уравнением реакции:



ионы металла в растворе замещаются эквивалентным количеством H⁺-ионов. Выделившиеся ионы H⁺ затем оттитровывают потенциометрическим методом.

Реактивы, посуда, оборудование

1. NaOH - 0,1 М раствор гидроксида натрия.
2. K₄Fe(CN)₆ - 0,1 М раствор гексацианоферрата калия.
3. Индикатор метиловый оранжевый.
4. Хроматографическая колонка с катионитом КУ-2 в H⁺-форме.
5. Потенциометрическая установка со стеклянным и хлорсеребряным электродами.
6. Магнитная мешалка.
7. Стаканы вместимостью 100 и 200 мл.
8. Пипетка вместимостью 10 мл.
9. Бюретка вместимостью 5 мл.
10. Мерная колба вместимостью 100 мл.

Выполнение работы

1. Переведение катионита в H⁺ - форму.

Для перевода катионита в H^+ - форму пропускают через колонку примерно 200 мл 2М HCl порциями по 10 мл со скоростью 2-3 капли в секунду. Затем катионит промывают дистиллированной водой (~200 мл) до нейтральной реакции по метиловому оранжевому.

2. Проведение ионного обмена.

Анализируемый раствор, помещенный в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 10 мл полученного раствора и переносят в колонку. Элюат, вытекающий из колонки со скоростью 1 капля в секунду, собирают в стакан вместимостью 100 мл. Затем через колонку пропускают ~50 мл воды порциями по 10 мл и собирают элюат в этот же стакан. В последних каплях элюата проверяют реакцию среды с метиловым оранжевым. Индикатор должен иметь желтый цвет. В противном случае продолжают промывать водой.

3. Потенциометрическое титрование.

В стакан с элюатом, содержащим выделившуюся кислоту, погружают магнитную мешалку и электроды - стеклянный и хлорсеребряный. Бюретку заполняют раствором NaOH, включают магнитную мешалку и титруют раствор порциями по 0,5 мл, записывая величину pH и объем титранта после добавления каждой порции. Как только pH раствора станет заметно изменяться, титрант добавляют меньшими порциями (по 0,1 мл). Заканчивают титрование при pH ~11. Строят зависимость pH-V или $\Delta pH/\Delta V$ -V и определяют положение точки эквивалентности – V(NaOH), мл.

Массу определяемого иона вычисляют по формуле:

$$m(M^{n+}) = \frac{c(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot M(f_{эке} M^{n+}) V_k}{1000 V_n},$$

где $C(NaOH)$, $V(NaOH)$ - концентрация и объем раствора NaOH; $M(f_{эке} M^{n+})$ - молярная масса эквивалента определяемого иона металла M^{n+} ; V_k, V_n - объем колбы и пипетки.

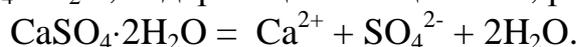
При выполнении работы на автотитраторе БАТ-15 титруют до заданного значения pH 8 - конец титрования. Записывают объем и ведут расчет по приведенной выше формуле.

При исследовании растворов $NiSO_4$, $CoSO_4$, $CdSO_4$, содержащих избыточную серную кислоту, необходимо провести титрование холодной пробы, не подвергая ее ионообменному процессу. Для этого из колбы вместимостью 100 мл, содержащей исходный раствор анализируемой соли, отбирают 10 мл в стакан, добавляют воды до полного погружения электродов и титруют потенциометрически так, как описано выше. Полученный объем NaOH (V') вычитают из объема (V), пошедшего на титрование элюата, и разность используют для расчета массы металла.

Работа 6.5.2. Определение SO_3 в цементе

Сущность работы

Гипс - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащийся в цементе, растворяется в воде:



Определение сульфат-иона основано на проведении ионообменного процесса на катионите КУ-1 или КУ-2:



Образовавшуюся кислоту (H_2SO_4) оттитровывают раствором NaOH потенциметрическим методом. Присутствующие в растворе слабые кислоты (борная, сероводородная, кремниевая) при этом не титруются.

Реактивы, посуда, оборудование

1. H_3BO_3 - кислота борная, раствор с массовой долей 5%.
2. NaOH - гидроксид натрия, 0,1 М раствор.
3. Хроматографическая колонка с катионитом КУ-1 или КУ-2.
4. Стаканы вместимостью 100 и 50 мл.
5. Коническая колба вместимостью 300 мл.
6. Пипетка вместимостью 25 мл.
7. Воронка.
8. Фильтр беззольный - белая лента.
9. Мерная колба вместимостью 100 мл.
10. Бюретка вместимостью 10 мл.
11. Потенциметрическая установка со стеклянным и хлорсеребряным электродами.
12. Магнитная мешалка.

Выполнение работы

1. Подготовка образца.

Навеску цемента взвешивают на аналитических весах и помещают в коническую колбу. Приливают пипеткой 25 мл дистиллированной воды, закрывают пробкой и встряхивают на ротаторе в течение 10 мин. После отстаивания прозрачную жидкость фильтруют через фильтр (белая лента), собирая фильтрат в стакан вместимостью 100 мл. Нерастворившийся остаток промывают методом декантации раствором борной кислоты, переносят на фильтр и дважды промывают водой на фильтре. Общий объем полученного фильтрата не должен превышать ~ 60 мл.

2. Проведение ионного обмена.

Переводят катионит в H^+ - форму: пропускают через колонку примерно 200 мл 2М HCl порциями по 10 мл со скоростью 2-3 капли в секунду. Затем катионит промывают дистиллированной водой (~200 мл) до нейтральной реакции по метиловому оранжевому.

Фильтрат, полученный по пункту 1, пропускают через колонку порциями по 10 мл со скоростью 2 капли в секунду. Вытекающий элюат собирают в мерную колбу вместимостью 100 мл. стакан ополаскивают водой 3-4 раза, промывают колонку порциями воды по 10 мл. Все промывные воды собирают в колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

3. Потенциометрическое титрование.

Отбирают пипеткой 25 мл полученного раствора в стакан вместимостью 50 мл, приливают воду до полного погружения электродов и включают магнитную мешалку.

Титруют 0,1 М раствором NaOH сначала порциями по 0,5 мл, а затем, при заметном изменении pH, по 0,1 мл, записывая результаты в таблицу: объем NaOH (V, мл) - pH. Строят график pH-V или $\Delta\text{pH}/\Delta V - V$ и определяют положение точки эквивалентности - V(NaOH), мл. Рассчитывают массовую долю (ω , %) SO_3 по формуле:

$$\omega(\text{SO}_3) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(f_{\text{экв}} \text{SO}_3) \cdot V_{\text{к}}}{1000 \cdot V_{\text{п}}} \cdot \frac{100}{m},$$

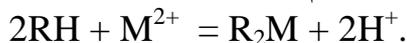
где $c(\text{NaOH})$, $V(\text{NaOH})$ - молярная концентрация и объем раствора NaOH; $M(f_{\text{экв}} \text{SO}_3)$ - молярная масса эквивалента SO_3 ; m - навеска цемента, г; $V_{\text{к}}$, $V_{\text{п}}$ - объем колбы и пипетки.

При использовании автотитратора БАТ-15 титрование ведут до заданной конечной точки pH 6. Необходима проверка настройки pH-метра по стандартным буферным растворам.

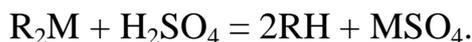
Работа 6.5.3. Концентрирование на катионите ионов меди(II) и марганца(II) и определение их фотометрическим методом

Сущность работы

Для концентрирования ионов Cu^{2+} и Mn^{2+} из очень разбавленных растворов пропускают анализируемый раствор через катионит КУ-2 в H^+ -форме. Концентрируемые ионы поглощаются катионитом



Промывают катионит небольшим объемом раствора серной кислоты. При этом извлекаются и переходят в фильтрат ионы металлов Cu^{2+} и Mn^{2+} :



Полученный фильтрат по отношению к ионам меди и марганца оказывается более концентрированным, чем исходный раствор. Медь(II) и марганец(II) определяют фотометрическим методом: Cu^{2+} в виде аммиачного комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, а Mn^{2+} в виде MnO_4^- (после окисления).

Реактивы, посуда, оборудование

1. $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, к - хлорид марганца.
2. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, к - сульфат меди.
3. H_2SO_4 - кислота серная, 1 М раствор.
4. NH_3 - аммиак раствор с массовой долей 25%.
5. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, к. - персульфат калия (или аммония).
6. Раствор реагента-катализатора.
7. Хроматографическая колонка, содержащая катионит КУ-2.
8. Колориметр фотоэлектрический КФК-2.
9. Электрическая плитка.
10. Колбы мерные вместимостью 50, 100, 250 мл.
11. Конические колбы вместимостью 50 мл.

Выполнение работы

1. Концентрирование ионов меди (II) и марганца(II) на катионите. Переводят катионит в H^+ - форму: пропускают через колонку примерно 200 мл 2М HCl (или H_2SO_4) порциями по 10 мл со скоростью 2-3 капли в секунду. Затем катионит промывают дистиллированной водой (~200 мл) до нейтральной реакции по метиловому оранжевому.

Исходный раствор (500 мл), содержащий микроконцентрации Cu^{2+} и Mn^{2+} , пропускают через хроматографическую колонку со скоростью 5 капель в секунду. Фильтрат отбрасывают.

Для элюирования ионов меди(II) и марганца(II) пропускают через колонку 200 мл 1М раствора H_2SO_4 . Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Для регенерации катионита колонку промывают 200 мл дистиллированной воды, после чего закрывают колонку сверху пробкой.

2. Фотометрическое определение ионов меди(II).

Фотометрическое определение Cu^{2+} основано на измерении интенсивности окраски раствора, содержащего $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, имеющего максимум поглощения в области 560-630 нм.

Рассчитывают количество химически чистого $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (к) для приготовления 50 мл раствора с концентрацией меди 0,002 г/мл. Точную навеску $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (к), взвешенную на аналитических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, растворяют и доводят до метки дистиллированной водой (раствор А). Раствор А помещают в бюретку. В мерные колбы вместимостью 50 мл отбирают из бюретки от 2 до 6 мл (3-5 точек) раствора А. Приливают в каждую колбу 10 мл концентрированного раствора аммиака, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность растворов в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см при длине волны 590 нм относительно воды. По результатам измерений строят градуировочный график в координатах "оптическая плотность - концентрация меди, мг/мл".

Отбирают 25 мл элюата, полученного после концентрирования ионов меди(II) (см.п.1), и помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл (выполняют 2-3 параллельных опыта). Добавляют 10 мл аммиака с массовой долей 25%, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Измеряют оптическую плотность полученного раствора в условиях, указанных для стандартных растворов. По градуировочному графику находят концентрацию ионов меди(II) и рассчитывают массу Cu^{2+} в исследуемом растворе.

3. Фотометрическое определение ионов марганца(II).

Фотометрическое определение ионов Mn^{2+} основано на измерении интенсивности окраски раствора, содержащего MnO_4^- (максимум поглощения 540 нм). Ионы MnO_4^- образуются при окислении Mn^{2+} персульфатом калия (или аммония) в присутствии ионов серебра, оказывающих каталитическое действие:



Рассчитывают количество химически чистого $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (к) для приготовления 50 мл раствора с концентрацией марганца 0,00002 г/мл. Точную навеску $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (к) переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, растворяют и доводят до метки дистиллированной водой (раствор Б). Раствор помещают в бюретку.

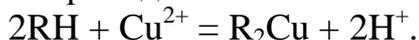
Для построения градуировочного графика готовят несколько (4-5) стандартных растворов. Из бюретки в конические колбы вместимостью 50 мл отбирают от 2 до 6 мл раствора Б, разбавляют до 20 мл дистиллированной водой, добавляют по 50 капель реагента-катализатора и приблизительно по 0,5 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Смесь нагревают на электроплитке до кипения и кипятят не более двух минут! (не допускать разбрызгивания). Растворы охлаждают под струей холодной воды и количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50 мл, доводят до метки и измеряют оптическую плотность в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см с зеленым светофильтром. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Строят график зависимости $A - f(C(\text{Mn}))$.

Отбирают пипеткой 10 мл элюата, полученного концентрированием исходного раствора марганца (см.п.1), в коническую колбу на 50 мл (выполняют 2-3 параллельных опыта). Далее анализируемый раствор окисляют так же, как и стандартные растворы. Измеряют оптическую плотность полученного раствора. По графику $A=f(C(\text{Mn}))$ находят концентрацию марганца(II) (мг/мл). Рассчитывают массу марганца(II) в исходном растворе в миллиграммах.

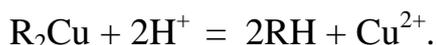
Работа 6.5.4. Определение меди (II) в разбавленных растворах после предварительного концентрирования

Сущность работы

Ионообменная хроматография позволяет осуществить процессы выделения и концентрирования ионов из разбавленных растворов, не прибегая к трудоемким операциям упаривания, осаждения и пр. На катионите КУ-2 в H^+ -форме проводят ионный обмен:



После поглощения меди (II) катионитом элюируют медь(II) раствором кислоты:



Медь в растворе определяют фотометрическим методом.

Реактивы, посуда, оборудование

1. NH_3 - аммиак раствор с массовой долей 25%.
2. HCl - кислота хлороводородная 2 М раствор.
3. Стандартный раствор меди, содержащий 2,0 мг/мл Cu , приготовленный растворением навески $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в воде.
4. Колбы мерные вместимостью 500, 100, 50 мл.
5. Дифференциальная пипетка вместимостью 20 мл.
6. Хроматографическая колонка, содержащая катионит КУ-2.
7. Фотоэлектроколориметр КФК; светофильтр 620 нм.
8. Кюветы с толщиной слоя 1,0; 2,0 и 3,0 см.

Выполнение работы

1. Проведение ионного обмена.

Переводят катионит в H^+ - форму: пропускают через колонку примерно 200 мл 2М HCl порциями по 10 мл со скоростью 2-3 капли в секунду. Затем катионит промывают дистиллированной водой (~200 мл) до нейтральной реакции по метиловому оранжевому.

Анализируемый раствор 100-500 мл пропускают через хроматографическую колонку с катионитом КУ-2 в H^+ -форме со скоростью 1-2 капли в секунду. Раствор, вытекающий из колонки, собирают в стакан и отбрасывают. После этого в колонку вносят 40 мл 2 М HCl (порциями по 10 мл) и промывают колонку водой (50-60 мл порциями по 10-15 мл). Вытекающий из колонки раствор собирают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки водой.

2. Фотометрическое определение меди.

Отбирают пипеткой 20 мл раствора, полученного по п.1, в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 15 мл 25%-ного раствора NH_3 , доводят раствор до метки водой.

Измеряют оптическую плотность полученного раствора ($A_{иссл.}$) на фотоколориметре при $\lambda = 600-620$ нм, подобрав толщину поглощающего слоя (l) так, чтобы оптическая плотность была равна 0,3-0,5. Для опреде-

ления молярного коэффициента светопоглощения (ϵ) в мерную колбу на 50 мл помещают 6 мл стандартного раствора меди (2 мг/мл Cu), 15 мл 25%-го раствора NH_3 и доводят до метки водой. Измеряют оптическую плотность полученного раствора ($A_{\text{ст}}$) в условиях, выбранных для исследуемого раствора. Рассчитывают условный молярный коэффициент светопоглощения по формуле:

$$\epsilon_{\text{усл}} = \frac{A_{\text{ст}}}{c_{\text{ст}} l_{\text{ст}}}$$

Рассчитывают концентрацию исследуемого раствора и массу меди с учетом произведенных разбавлений.

Работа 6.5.5. Разделение железа(III) и меди(II) и их фотометрическое определение

Сущность работы

Коэффициенты распределения ионов железа(III) и меди(II) между катионитом в H^+ -форме (КУ-1 или КУ-2) и 0,5 М раствором HCl значительно различаются: $K_{\text{Fe}} = 59,19$; $K_{\text{Cu}} = 3,27$. Фактор разделения этих ионов в 0,5 М растворе HCl на ионитах равен: $D = 59,19/3,27 = 18,09$. Это означает, что Fe(III) в 18 раз лучше сорбируется, чем Cu(II). Разделение ионов железа и меди основано на последовательном использовании в качестве элюента 0,5 М раствора HCl (элюируется Cu(II)) и 4 М раствора HCl (элюируется Fe(III)).

Реактивы, посуда, оборудование

1. Рабочий раствор соли меди, содержащий 1 мг/мл Cu.
2. Рабочий раствор соли железа(III), содержащий 0,1 мг/мл Fe.
3. Анализируемый раствор, содержащий 10-30 мг/мл Cu и 0,5-10 мг/мл Fe в 0,5 М растворе HCl.
4. NH_3 – аммиак, раствор с массовой долей 10% и 25%.
5. Сульфосалициловая кислота - раствор с массовой долей 10%.
6. Мерные колбы вместимостью 250 и 50 мл.
7. Пипетки вместимостью 1 и 25 мл.
8. Хроматографическая колонка, содержащая катионит КУ-1 или КУ-2 (толщина слоя не более 8-10 см!).
9. Фотоэлектроколориметр типа КФК, светофильтры 600-620 нм и 400-440 нм.
10. Кюветы с толщиной слоя 1,0 и 2,0 см.

Выполнение работы

1. Проведение ионного обмена и последовательное элюирование ионов Cu и Fe.

Переводят катионит в H^+ - форму: пропускают через колонку примерно 200 мл 2М HCl порциями по 10 мл со скоростью 2-3 капли в секунду. Затем катионит промывают дистиллированной водой (~200 мл) до нейтральной реакции по метиловому оранжевому.

При выполнении разделения Cu и Fe используют хроматографическую колонку с толщиной слоя катионита 8-10 см. Промывают колонку 20 мл 0,5 М раствора HCl. Раствор, вытекающий из колонки, отбрасывают.

Вносят 1,0 мл (пипеткой) исследуемого раствора, содержащего Cu и Fe, и подставляют под колонку мерную колбу вместимостью 250 мл. Затем пропускают через колонку со скоростью 1-2 капли в секунду 250 мл 0,5М раствора HCl порциями по 10 мл и доводят колбу до метки элюентом. Полноту извлечения меди проверяют действием $K_4Fe(CN)_6$ на каплю вытекающей из колонки жидкости. Если ионы меди еще присутствуют в растворе, то образуется красно-бурый осадок. В полученном элюате определяют медь фотометрическим методом.

После извлечения меди (II) элюируют железо (III) из колонки 4 М раствором HCl, пропуская ее по 10 мл и собирая раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл. Полноту вымывания Fe(III) проверяют, взяв каплю элюата и добавив к ней $K_4Fe(CN)_6$. Если образуется синий осадок, продолжают пропускать через колонку 4 М раствор кислоты до полного вымывания Fe(III).

Доводят раствор в мерной колбе вместимостью 250 мл до метки водой и определяют в нем железо фотометрическим методом.

2. Определение меди фотометрическим методом.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл помещают 2, 5, 10, 15 мл рабочего раствора с концентрацией меди 1 мг/мл, добавляют 15 мл 25%-го раствора аммиака, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром ($\lambda=610-620$) в кювете с толщиной слоя 2,0 см. Раствором сравнения служит вода. Строят график зависимости $A - C(Cu)$ (мг/мл).

Для определения содержания меди в элюате из мерной колбы вместимостью 250 мл отбирают пипеткой пробу 25 мл и вносят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Приливают 15 мл 25%-го раствора NH_3 , доводят до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность при тех же условиях.

По графику находят концентрацию меди C_x (мг/мл) и рассчитывают концентрацию меди в анализируемом растворе с учетом произведенных разбавлений.

3. Определение железа фотометрическим методом.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл вносят 1, 2, 3 мл рабочего раствора соли Fe(III), содержащего 0,1 мг/мл, добавляют 5 мл 10%-го раствора сульфосалициловой

кислоты, около 10 мл 10%-го раствора NH_3 до чисто желтого цвета, доводят до метки водой и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре при $\lambda = 400$ нм в кювете с толщиной слоя 2,0 см относительно дистиллированной воды. Строят график зависимости $A - C(\text{Fe})$ (мг/мл).

Для определения содержания железа в элюате из мерной колбы вместимостью 250 мл отбирают пипеткой пробу 5 мл и вносят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Приливают 5 мл 10%-го раствора сульфосалициловой кислоты и столько же 10%-го раствора аммиака, как для построения градуировочного графика. Доводят до метки водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность при тех же условиях, как при построении градуировочного графика. По графику находят концентрацию железа(III) C_x (мг/мл) и рассчитывают концентрацию железа в анализируемом растворе.

Аликвота анализируемого раствора железа может быть изменена таким образом, чтобы оптическая плотность была близка к оптимальному значению (0,3-0,5).

Работа 6.5.6. Определение емкости буферного раствора

Сущность работы

Растворы, содержащие смесь слабой кислоты и сопряженного с ней основания, называют буферными. Способность буферного раствора поддерживать постоянное значение рН определяется его буферной емкостью. Она характеризует количество вещества (моль) сильной кислоты или сильного основания, которое требуется ввести в 1 л буферного раствора, чтобы изменить его рН на единицу.

Математически буферная емкость π равна производной:

$$\pi = \frac{dx}{dpH} \quad , \quad (1)$$

где dx - изменение концентрации введенной сильной кислоты ($dx = dc_{\text{H}^+} = -dc_{\text{A}}$) или основания ($dx = dc_{\text{A}} = -dc_{\text{H}^+}$), равная изменению концентрации соответствующего компонента буферного раствора.

Если сумма концентраций компонентов буферного раствора

$$c = [\text{HA}] + [\text{A}^-],$$

а $[\text{HA}] = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_{\text{HA}}}$, то получим, что $c = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_{\text{HA}}} + [\text{A}^-]$,

откуда $[\text{A}^-] = \frac{cK_{\text{HA}}}{K_{\text{HA}} + [\text{H}^+]}$. Дифференцируем это уравнение по рН:

$$\frac{d[\text{A}^-]}{dpH} = \pi = 2,303 \frac{K_{\text{HA}} c [\text{H}^+]}{(K_{\text{HA}} + [\text{H}^+])^2} \quad . \quad (2)$$

Подставим в это уравнение $[H^+] = K_{HA} \frac{[HA]}{[A^-]}$ и произведем сокращения:

$$\pi = 2,303 \frac{K_{HA} c[H^+]}{(K_{HA}^2 (1 + \frac{[HA]}{[A^-]}))^2} = 2,303 \frac{K_{HA} c[H^+]}{(K_{HA}^2 (1 + \frac{[HA]}{[A^-]}))^2} \quad (3)$$

Для определения буферной емкости раствора нужно знать отношение $[HA]/[A^-]$. Равновесные концентрации кислоты $[HA]$ можно определить потенциометрическим титрованием пробы раствора стандартным раствором NaOH (V_1). Для того, чтобы определить $[A^-]$, определяют сумму ($[HA]+[A^-]$). Для этого переводим анион $[A^-]$ в форму слабой кислоты HA, пропустив предварительно раствор через ионообменную колонку с катионитом КУ-2 в H^+ -форме. При этом происходит ионообменная реакция: $RH+ktA = Rkt+HA$, в процессе которой образуется кислота HA, концентрация которой равна $[A^-]$.

Таким образом, общее количество кислоты в растворе становится равным сумме $[HA]+[A^-]$. Эту сумму титруют потенциометрически раствором NaOH, получая объем V_2 . Разность $V_2 - V_1$ соответствует объему, затраченному на титрование $[A^-]$.

Реактивы, посуда, оборудование

1. NaOH - гидроксид натрия 0,1 М раствор.
2. Индикатор метиловый оранжевый.
3. Стаканы вместимостью 100 и 200 мл.
4. Мерная колба вместимостью 100 мл.
5. Микробюретка вместимостью 5 мл.
6. Пипетка вместимостью 10 мл.
7. Установка для потенциометрического титрования со стеклянным и хлорсеребряным электродами или автотитратор БАТ-15.
8. Хроматографическая колонка с катионитом КУ-2.

Выполнение работы

1. Проведение ионного обмена.

Переводят катионит в H^+ - форму: пропускают через колонку примерно 200 мл 2М HCl порциями по 10 мл со скоростью 2-3 капли в секунду. Затем катионит промывают дистиллированной водой (~200 мл) до нейтральной реакции по метиловому оранжевому.

Анализируемый раствор, полученный в мерной колбе вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 10 мл полученного раствора и переносят в ионообменную колонку. Элюат, вытекающий из колонки со скоростью 2 капли в секунду, собирают в стакан вместимостью 200 мл. Затем через колонку пропускают 60 мл дистиллированной воды порциями по 10 мл, собирая элюат в тот же стакан. Полноту вымывания выделившейся кислоты проверяют по индикатору метиловому оранжевому, от-

бирая каплю элюата на часовое стекло. Если метиловый оранжевый имеет желтый цвет, то кислота отмыта. Если цвет индикатора розовый, то продолжают промывать колонку дистиллированной водой.

2.Потенциометрическое титрование исходного раствора (определение [НА]).

В стакан вместимостью 100 мл помещают 10 мл исходного раствора, магнитную мешалку и электроды. Добавляют дистиллированную воду, чтобы электроды были погружены в раствор. Бюретку заполняют раствором NaOH, включают магнитную мешалку и титруют порциями по 0,1 мл. После добавления каждой порции титранта записывают величину рН и V(мл). Титрование ведут до тех пор пока рН не достигнет величины ~11. Строят зависимость рН - V и $\Delta\text{pH}/\Delta V$ - V и определяют V_{NaOH} в точке эквивалентности (V_1).

При использовании автотитратора первую пробу раствора титруют в ручном режиме и определяют рН - положение точки эквивалентности. Найденную величину рН задают автотитратору при титровании растворов. Титрование проводят на широком диапазоне рН-метра (см. Методические указания к лабораторным работам "Электрохимические методы анализа"). Титрование проводят 2-3 раза и находят среднее значение V_2 .

Равновесные концентрации кислоты и соли рассчитывают по формулам:

$$[\text{HA}] = \frac{c(\text{NaOH})V_1}{V_{\text{п}}} \text{ моль/л}, \quad [\text{A}] = \frac{c(\text{NaOH})(V_2 - V_1)}{V_{\text{п}}} \text{ моль/л},$$

где V_1 - объем NaOH, пошедший на титрование свободной кислоты в пробе ($V_{\text{п}}$) исходного раствора; V_2 - объем NaOH, пошедший на титрование раствора, пропущенного через катионит.

По уравнению (3) рассчитывают π -емкость буферного раствора в моль/л.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия : ч. II. учебник для студентов вузов/ В.П. Васильев.-2-е изд., перераб. и доп.-М.: Дрофа, 2003.-384с.
2. Юинг, Г.В. Инструментальные методы химического анализа /Г.В. Юинг; пер. с англ.- М.: Мир, 1989. –608с.
3. Дорохова, Е.Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа/ Е.Н.Дорохова, Г.В. Прохорова.- М.: Высш. школа, 1991.- 256с.

Оглавление

Введение	3
1. Кондуктометрия	4
1.1. Краткие теоретические сведения	4
1.2. Измерение электрической проводимости	5
1.2.1. Кондуктометрическое титрование с применением кондуктометра КЭЛ-1М	
1.2.2. Кондуктометрические измерения на приборе Анион 4100	7
1.3. Лабораторные работы	
1.3.1. Определение соляной и уксусной кислот при совместном присутствии в растворе	12
1.3.2. Определение содержания NaOH и Na ₂ CO ₃ при совместном присутствии	13
2. Высокочастотное титрование	15
2.1. Краткие теоретические сведения	15
2.2. Высокочастотное титрование на высокочастотном лабораторном титраторе ТВ-6Л1	15
Лабораторные работы	
2.3.1. Определение содержания железа, никеля, кобальта; железа и никеля; железа и кобальта.....	17
2.3.2. Определение серы в соединениях	20
I вариант. Определение содержания Na ₂ SO ₄ в технической глауберовой соли	21
II вариант. Определение содержания SO ₃ в производственных растворах (рассолах). Контроль производства кальцинированной соды	22
III вариант. Определение содержания серы в колчедане (работа повышенной сложности)	22
2.3.3. Определение бария в смеси солей	22
2.3.4. Определение содержания фенола	24
2.3.5. Определение содержания глицина.....	26
3. Потенциометрический метод анализа	27
3.1. Краткие теоретические сведения	27
3.2. Прямая потенциметрия (ионометрия)	30
Лабораторные работы	
3.2.1. Определение содержания F ⁻ -ионов с помощью ионоселективного электрода.....	32

3.3. Потенциометрическое титрование	34
Лабораторные работы	
3.3.1. Определение хлороводородной и борной кислот при их совместном присутствии в растворе с помощью блока автоматического титрования БАТ-15	39
3.3.2. Определение содержания P_2O_5 в апатитовых концентратах с помощью блока автоматического титрования БАТ-15	42
3.3.3. Определение хлорид- и иодид-ионов при их совместном присутствии	45
3.3.4. Определение хлорид-ионов в красителях	47
3.3.5. Определение <i>n</i> -толуидина.....	49
3.3.6. Косвенное определение алюминия	51
3.3.7. Определение Mn(II)	53
3.3.8. Косвенное определение фенола	55
3.4. Потенциометрическое титрование в неводных средах	58
Лабораторные работы	
3.4.1. Определение смеси аминокислот в среде ледяной уксусной	58
3.4.2. Анализ смеси серной кислоты с гидросульфатом натрия в среде ацетон-этиленгликоль.....	60
3.4.3. Анализ смеси соляной кислоты и хлорида аммония в среде ацетона с этиленгликолем.....	62
4. Амперометрическое титрование	64
4.1. Краткие теоретические сведения	64
4.2. Приборы и техника измерений	65
4.2.1. Установка для амперометрического титрования с наложением внешнего напряжения	66
4.2.2. Установка для амперометрического титрования без наложения внешнего напряжения	67
4.2.3. Подготовка прибора к работе	67
4.3. Лабораторные работы	
4.3.1. Определение цинка (кадмия).....	68
4.3.2. Определение хрома в растворе электролита.....	69
4.3.3. Определение свинца	72
4.3.4. Определение тиомочевины.....	74
4.3.5. Определение меди	76
4.3.6. Определение аскорбиновой кислоты.....	77
5. Кулонометрическое титрование	79
5.1. Краткие теоретические сведения	79
5.2. Приборы и техника измерений	80
5.3. Лабораторные работы	
5.3.1. Определение тиосульфата натрия.....	82
5.3.2. Определение меди	83
5.3.3. Определение концентрации уксусной кислоты.....	86
6. Хроматографический анализ	88
6.1. Краткие теоретические сведения	88

6.2. Приборы и техника измерений	89
6.3. Распределительная хроматография	89
<i>Лабораторные работы</i>	
6.3.1. Разделение и качественный анализ смеси катионов	90
6.3.2. Качественный анализ аминокислот	92
6.3.3. Определение содержания красителя кислотного фиолетового в чернилах «Радуга-2»	95
6.4. Осадочная хроматография	98
<i>Лабораторные работы</i>	
6.4.1. Определение никеля	98
6.5. Ионообменная хроматография	101
<i>Лабораторные работы</i>	
6.5.1. Определение общей концентрации электролита в растворе (K^+ , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и пр.) с использованием ионообменной хроматографии	102
6.5.2. Определение SO_3 в цементе	104
6.5.3. Концентрирование на катионите ионов меди(II) и марганца(II) и определение их фотометрическим методом	105
6.5.4. Определение меди(II) в разбавленных растворах после предварительного концентрирования	108
6.5.5. Разделение железа(III) и меди(II) и их фотометрическое определение	109
6.5.6. Определение емкости буферного раствора	111
Список литературы	114
Оглавление	114

Учебное издание

Базанов Михаил Иванович

Кочергина Людмила Александровна

Морозова Регина Павловна

Черников Виктор Владимирович

Физико-химические методы анализа
(электрохимические и хроматографические методы анализа)

Лабораторный практикум

Под редакцией М.И. Базанова

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать 13.11.2012. Формат 60 *84 1/16. Бумага писчая.
Усл.печ.л. 6,74. Уч.-изд. л.7,48 Тираж 400 экз. Заказ

Ивановский государственный химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов ИГХТУ

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса. 7