

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов

Составитель
Ю. А. Винидиктова

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Методические указания к лабораторным работам

Рекомендованы учебно-методической комиссией
направления подготовки 18.03.01 Химическая технология
в качестве электронного издания
для использования в образовательном процессе

Кемерово 2025

Рецензенты

Ченская В. В. – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов

Пучков С. В. – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии пластмасс, органических веществ и нефтехимии, председатель учебно-методической комиссии направления подготовки бакалавров 18.03.01 Химическая технология

Винидиктова Юлия Александровна

Методы исследования неорганических веществ: методические указания к лабораторным работам для обучающихся направления подготовки 18.03.01 Химическая технология всех форм обучения / Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева ; кафедра химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов ; составитель Ю. А. Винидиктова. – Кемерово : КузГТУ, 2025. – 1 файл (2111 Кб). – Текст : электронный.

Методические указания содержат информацию об организации лабораторных занятий и описание ряда лабораторных работ по дисциплине «Методы исследования неорганических веществ» с краткими теоретическими основами соответствующих физико-химических методов анализа. Приведены методические рекомендации по выполнению лабораторных работ и расчетам результатов.

© Кузбасский государственный
технический университет имени
Т. Ф. Горбачева, 2025
© Винидиктова Ю. А.,
составление, 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	4
1. ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА ПО МЕТОДАМ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	5
2. ТИТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	7
Лабораторная работа 1	8
Лабораторная работа 2	13
Лабораторная работа 3	18
3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	23
Лабораторная работа 4	23
Лабораторная работа 5	31
Лабораторная работа 6	36
4. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	43
Лабораторная работа 7	45
5. РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	55
Лабораторная работа 8	60
6. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	66

ПРЕДИСЛОВИЕ

Назначение данных методических указаний – обеспечить эффективное выполнение студентами лабораторного практикума по дисциплине «Методы исследования неорганических веществ» и повысить качество подготовки специалистов химико-технологических специальностей.

В методических указаниях рассмотрены методы, которые применяются в исследовательских и прикладных лабораториях, ориентированных на решение текущих химико-технологических задач: титриметрия, потенциометрия, кондуктометрия фотоколориметрия, кондуктометрическое и потенциометрическое титрование, рефрактометрия. С помощью физико-химических методов в настоящее время выполняется большинство химических анализов в химической и пищевой промышленности, сельском хозяйстве, биологии и биотехнологии, медицине, в службе контроля загрязненности окружающей среды.

Выполнение лабораторных работ способствует максимально полному усвоению студентами содержания изучаемого курса и методик анализа за ограниченное время лабораторного практикума.

1. ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА ПО МЕТОДАМ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

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

Выполнение практикума в каждой лаборатории организовывается маршрутным способом. Учебная группа разделяется на бригады по 2–3 человека, каждая из которых выполняет отдельную лабораторную работу по конкретной теме. На следующем занятии бригадам предлагаются лабораторные работы по новым темам. Таким образом, в течение практикума каждый студент выполняет ряд лабораторных работ по составленному преподавателем графику (маршруту), переходя от одного рабочего места (прибора, установки) к другому.

Маршрутное выполнение лабораторного практикума позволяет оборудовать лабораторию различными приборами и обеспечить изучение разнообразных методов анализа всеми студентами. Преподаватели составляют маршруты оптимальным для каждой бригады образом, чтобы охватить максимальное число различных методов анализа.

К каждой лабораторной работе студенты допускаются только после собеседования с преподавателем.

Основной теоретический материал, необходимый для понимания и усвоения изучаемой темы и выполнения лабораторных работ по этой теме, приведен в начале каждой темы и отражен в сущности лабораторной работы. Более подробно и глубоко теоретический материал излагается на лекциях и в рекомендованной литературе.

Описание лабораторных работ в данном пособии выполнено максимально четко и подробно, чтобы обеспечить их понимание и правильное выполнение каждым студентом.

Для закрепления изученного материала в конце каждой лабораторной работы приведены вопросы.

Организация рабочего места

Для выполнения каждой работы в лаборатории отведено отдельное рабочее место, где установлено соответствующее оборудо-

вание и подготовлены необходимые реактивы и посуда. Растворы кислот, щелочей и аммиака находятся в вытяжном шкафу.

На каждом занятии преподаватель назначает дежурного. По окончании работы следует вымыть посуду и привести рабочее место в порядок, после чего сдать его дежурному. После занятия дежурный сдает лабораторию лаборантам.

Оформление лабораторных работ и составление отчета

Все лабораторные работы студенты оформляют в отдельной тетради – рабочем журнале – либо используют заранее подготовленные распечатки электронного рабочего журнала, в которые заносят результаты и расчеты.

По каждой выполненной работе отчет составляется студентом индивидуально и предоставляется преподавателю для проверки.

Отчет представляется в бумажном виде. Отчет должен содержать: дату выполнения работы; название работы; цель работы; краткие теоретические положения; ход выполнения работы; экспериментальные данные (подробно); графики на миллиметровой бумаге или в компьютерном исполнении; расчет результатов анализа; оценка погрешности определения; выводы по исследовательской части работ.

Студенты, полностью выполнившие программу лабораторного практикума и допущенные к собеседованию по результатам выполнения контрольной работы, допускаются к сдаче зачета.

2. ТИТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Титриметрический анализ основан на титровании – процессе, при котором к анализируемой пробе постепенно добавляют раствор титранта и фиксируют объем, отвечающий эквивалентному соотношению между определяемым компонентом и титрантом. В зависимости от типа используемой реакции различают несколько методов титриметрического анализа: кислотно-основной, окислительно-восстановительный, осадительный, комплексонометрический.

В основу титриметрического анализа могут быть положены только такие химические реакции, которые протекают с достаточной скоростью, количественно, в соответствии со строгой стехиометрией, для которых существует способ фиксации конечной точки титрования

Аналитическим сигналом в кислотно-основном титровании является концентрация ионов гидроксония $[H_3O^+]$. В комплексонометрическом и осадительном титровании аналитическим сигналом служит концентрация ионов металла $[M^{n+}]$. Аналитическим сигналом в окислительно-восстановительном титровании является значение окислительно-восстановительного потенциала E титруемой или титрующей системы.

Раствор титранта с точно известной концентрацией, применяемый для титрования, называют стандартным раствором. Целью любого титрования является достижение точки эквивалентности. В точке эквивалентности количество затраченного стандартного раствора титранта эквивалентно количеству реагирующего с ним вещества.

Во всех методах титриметрического анализа используют 2 типа стандартных растворов – первичных и вторичных стандартов. Растворы первичных стандартов готовят растворением точной навески стандартного вещества, используемого в качестве титранта, в мерной колбе и доведением ее объема до метки. Для приготовления растворов титрантов можно использовать «стандарт титры», которые представляют собой запаянные стеклянные ампулы, содержащие точно отмеренное количество стандартного вещества.

Растворы вторичных стандартов готовят с помощью технических весов и цилиндров примерно необходимой концентрации. Точная концентрация растворов устанавливается методом титрова-

ния известной навески стандартного вещества. Процесс определения концентрации титранта при этом называют стандартизацией.

Лабораторная работа 1

Иодометрическое определение меди

Цель работы: знакомство с методом йодометрического окислительно-восстановительного титрования. Определение содержания меди в растворе соли меди. Усвоение методики вычисления результатов титриметрических определений.

Опыт 1. Приготовление титрованного 0,05 н. раствора дихромата калия

Оборудование: аналитические весы; пипетка на 10 см³; мерная колба на 100 см³; колба коническая на 250 см³, мерный цилиндр 100 см³.

Сухие реактивы: K₂Cr₂O₇.

Выполнение работы. На аналитических весах взвешивается навеска дихромата калия в пределах 0,22–0,27 г (с точностью до десятитысячных долей грамма).

Навеска дихромата калия количественно переносится в мерную колбу на 100 см³ с помощью воронки. Между концом воронки и горлышком колбы обязательно должен быть зазор.

Объем жидкости в колбе доводится до метки только после полного растворения вещества в половинном объеме раствора!

Плотно закрыв колбу пробкой, производят тщательное перемешивание раствора, переворачивая колбу несколько раз.

Оформление работы.

1. Вычисление теоретической навески K₂Cr₂O₇:

$$m_{\text{теор}} = \frac{C_{\text{eq. теор}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M_{\text{eq}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_{\text{колбы}}}{1000};$$

$$m_{\text{теор}} = \frac{0,05 \cdot 49,09 \cdot 100}{1000} = 0,2451 \text{ г.}$$

2. Взятие практической навески (в пределах 0,22–0,27 г).

Масса кальки

$m_1 = \text{г};$

Масса кальки с навеской

$m_2 = \text{г};$

Масса практической навески

$m_{\text{пр}} = \text{г}.$

3. Расчет молярной концентрации эквивалента и титра дихромата калия:

$$C_{eq(K_2Cr_2O_7)_{\text{практ}}} = \frac{C_{eq. \text{ теор.}} \cdot m_{\text{пр.}}}{m_{\text{теор}}} = \frac{0,05 \cdot m_{\text{пр}}}{0,2451} = \text{моль/л.}$$

$$T_{(K_2Cr_2O_7)_{\text{практ}}} = \frac{m_{\text{пр}}}{V_{\text{колбы}}} = \frac{m_{\text{пр}}}{100} = \text{г/мл.}$$

Опыт 2. Установка титра рабочего раствора $Na_2S_2O_3$ по стандартному раствору $K_2Cr_2O_7$.

Оборудование: аналитические весы; бюретка на 25 см^3 ; пипетка на 1, 5, 10 см^3 ; колба коническая на 250 см^3 , 3 шт.; мерные колбы на 50 см^3 ; мерный цилиндр 100 см^3 ; воронка.

Растворы: тиосульфат натрия (0,05 н. титрованный раствор); 2 н. раствор H_2SO_4 ; крахмал растворимый, 1%-ный раствор; KI, 20%-ный раствор.

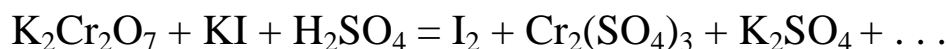
Выполнение работы. Слянка объемом 500 см^3 заполняется до половины 0,05 н. раствором тиосульфата натрия, приготовленным заранее.

Бюретку для титрования заполняют раствором $Na_2S_2O_3$ и устанавливают уровень раствора в бюретке на нуле. В коническую колбу для титрования отмеряют мерным цилиндром 5 см^3 20%-го раствора KI и 10 см^3 2 н. раствора H_2SO_4 . К полученной смеси добавляют пипеткой 10 см^3 раствора $K_2Cr_2O_7$, накрывают колбу часовым стеклом и для завершения реакции оставляют смесь на 5 минут в темноте.

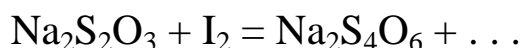
Затем в колбу прибавляют 50 см^3 воды и приступают к титрованию раствора тиосульфатом. Сначала титруют без индикатора. Когда окраска раствора из темно-бурой превратится в бледно-желтую прибавляют $1\text{--}2 \text{ см}^3$ крахмала и продолжают титровать до перехода синей окраски в бледно зеленую от одной капли тиосульфата. Добившись перемены окраски от одной капли тиосульфата, делают отсчет по бюретке и записывают его. При отсчете необходимо, чтобы глаза наблюдателя были на уровне мениска. Точное титрование повторяют не менее трех раз.

Оформление работы.

1. Составьте уравнение реакции $K_2Cr_2O_7$ с KI в кислой среде, уравнивайте его методом электронного баланса:



2. Составьте уравнение реакции выделившегося иода с раствором тиосульфата натрия:



3. Результаты титрования представьте в виде таблицы

Титрование	$V(K_2Cr_2O_7)$, см ³	$V(Na_2S_2O_3)$, см ³
1	10	
2	10	
3	10	
Среднее	10	

4. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента (нормальность) раствора тиосульфата натрия и поправочный коэффициент тиосульфата натрия:

$$C_{eq(Na_2S_2O_3)_{\text{практ}}} = \frac{C_{eq.(K_2Cr_2O_7)_{\text{практ}}} \cdot V_{(K_2Cr_2O_7)}}{V_{\text{ср.}}(Na_2S_2O_3)} = \dots \text{ моль/л.}$$

$$K_{(Na_2S_2O_3)} = \frac{C_{eq.(Na_2S_2O_3)_{\text{практ}}}}{C_{eq.(Na_2S_2O_3)_{\text{теор}}}} = \dots$$

Опыт 3. Определение содержания меди

Оборудование: аналитические весы; бюретка на 25 см³; пипетка на 1, 5, 10 см³; колба коническая на 250 см³, 3 шт.; мерные колбы на 100 см³; мерный цилиндр 50 см³.

Растворы: тиосульфат натрия (0,05 н. титрованный раствор); KI , 20%-ный раствор; 2 н. раствор H_2SO_4 ; крахмал растворимый, 1%-ный раствор; анализируемый раствор $CuSO_4$.

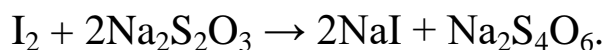
Выполнение работы. В мерную колбу вместимостью 100 см³ возьмите для анализа 1 см³ раствора соли меди. Подкислите раствор 3 см³ 2 н. раствора серной кислоты, доведите объем дистиллированной водой до метки и хорошо перемешайте.

В коническую колбу для титрования наливают мерным цилиндром 5 см^3 20%-ного раствора KI и 10 см^3 2 н. раствора H_2SO_4 . К полученной смеси добавляют пипеткой 10 см^3 анализируемого раствора соли меди, накрывают колбу часовым стеклом и для завершения реакции оставляют смесь на 5 минут в темноте.

Затем в колбу прибавляют 50 см^3 воды и приступают к титрованию раствора тиосульфатом, прибавляя по-прежнему раствор крахмала ($1\text{--}2 \text{ см}^3$) в самом конце титрования, когда раствор со взмученным в нем осадком будет иметь бледно-желтую окраску. Синяя окраска жидкости должна исчезнуть от одной капли тиосульфата. Добившись перемены окраски, делают отсчет по бюретке и записывают его. При достижении точки эквивалентности раствор не становится прозрачным, так как в нем содержится осадок йодида меди(I), который имеет цвет слоновой кости. Титрование повторяют не менее 3 раз.

Оформление работы.

1. Определите содержания меди в водном растворе сульфата меди:



2. Результаты титрования представьте в виде таблицы.

Титрование	$V(\text{CuSO}_4), \text{ см}^3$	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), \text{ см}^3$
1	10	
2	10	
3	10	
Среднее	10	

3. Титр тиосульфата натрия по определенному веществу – меди, рассчитывается по формуле

$$T_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/\text{Cu}^{2+}}^{\text{теор}} = \frac{C_{eq. (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}^{\text{практ}} \cdot M_{eq. (\text{Cu}^{2+})}}{1000} = \frac{0,05 \cdot 63,54}{1000};$$

$$T_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/\text{Cu}^{2+}}^{\text{теор}} = 0,003177 \text{ г } (\text{Cu}^{2+}) / \text{ мл}.$$

Таким образом, $0,003177 \text{ г}$ меди оттитрованы 1 см^3 0,05 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

4. Определите содержание меди (в граммах) в объеме колбы.

$$m_{(\text{Cu}^{2+})} = T_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/\text{Cu}^{2+} \text{ теор}} \cdot V_{\text{сп}} (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot K_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{(\text{CuSO}_4)}} = \text{г.}$$

Контрольные вопросы

1. В чем сущность окислительно-восстановительного титрования?

2. Перечислите методы окисления-восстановления по применяемому титрованному раствору реагента.

3. Какие индикаторы используются в редоксметрии, какими свойствами они обладают?

4. Как осуществляются расчеты результатов анализа в редоксметрии?

5. На каких химических реакциях основано определение меди методом иодометрии?

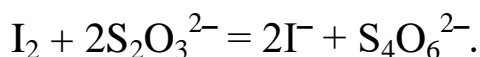
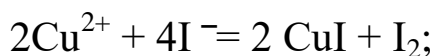
6. На чем основано иодометрическое определение восстановителей, окислителей?

7. Чему равна молярная масса эквивалента тиосульфата натрия в реакции взаимодействия его с иодом?

8. Перечислите условия, соблюдение которых обязательно при иодометрическом титровании.

9. Почему нельзя приготовить стандартный раствор тиосульфата поточной навеске. Какие процессы протекают в течение недели в растворе тиосульфата.

8. Рассчитайте нормальность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, если анализ выполнен по схеме:



Навеска Cu^{2+} равна 0,153 г, а на титрование иода израсходовано 24,18 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ответ: 0,0993 моль/л.

Лабораторная работа 2

Определение содержания кальция методом комплексометрического титрования

Цель работы: знакомство с методом комплексометрического титрования. Определение содержания кальция в растворе соли кальция. Усвоение методики вычисления результатов титриметрических определений.

Выполнение работы.

Опыт 1. Приготовление 100 см³ 0,05 н. рабочего раствора трилона Б (ЭДТА)

Оборудование: аналитические весы; пипетка на 10 см³; мерная колба на 100 см³; мерный цилиндр 100 см³.

Сухие реактивы: трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, Na₂H₂Y·2H₂O)

На аналитических весах взвешивается рассчитанное количество трилона Б (с точностью до десятитысячных долей грамма).

Навеска трилона Б количественно переносится в мерную колбу на 100 см³ с помощью воронки. Струей воды хорошо смывают трилон Б из воронки в колбу. Объем жидкости в колбе доводится до метки только после полного растворения вещества в половинном объеме раствора!

Объем жидкости в колбе доводится до метки только после полного растворения вещества в половинном объеме раствора!

Плотно закрыв колбу пробкой, производят тщательное перемешивание раствора, переворачивая колбу несколько раз.

Оформление работы.

1. Вычисление теоретической навески Na₂H₂Y·2H₂O:

$$m(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O})_{\text{теор}} = C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})_{\text{теор}} \cdot M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V_{\text{к}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) / 1000 \\ = \text{г.}$$

2. Взятие практической навески.

Масса кальки	$m_1 =$	г;
Масса кальки с навеской	$m_2 =$	г;
Масса практической навески	$m_{\text{пр}} =$	г.

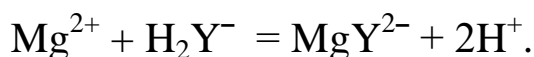
3. Рассчитывают молярную концентрацию эквивалента и титр приготовленного раствора трилона Б ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):

$$C_{(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})_{\text{пр}}} = \frac{C_{(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})_{\text{теор}}} \cdot m_{(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})_{\text{пр}}}}{m_{(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})_{\text{теор}}}} = \text{моль/л}$$

$$T_{(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})} = \frac{m_{(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})_{\text{пр}}}}{V} = \frac{m_{(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})_{\text{пр}}}}{100} = (\text{г} / \text{мл});$$

Опыт 2. Установка титра и концентрации раствора трилона Б по стандартному раствору сульфата магния

Определение основано на взаимодействии раствора трилона Б (ЭДТА) со стандартным раствором сульфата магния в присутствии аммонийной буферной смеси ($\text{pH} \sim 9$) по уравнению реакции:



Для определения конечной точки титрования применяется эриохром черный Т.

Оборудование: аналитические весы; бюретка на 25 см^3 ; пипетка на 10 см^3 ; колба коническая на 250 см^3 , 3 шт.; мерные колбы на 100 см^3 ; мерный цилиндр 50 см^3 .

Растворы: 0,05 н. раствор MgSO_4 ; 0,05 н. раствор трилона Б; аммиачно-аммонийный буферный раствор (70 см^3 25%-ных растворов аммиака и 6,7 г хлорида аммония на 100 см^3); анализируемый раствор соли кальция; сухой индикатор эриохром черный Т в смеси с NaCl (1:100).

Для определения концентрации раствора трилона Б применяют в качестве первичного стандарта 0,05 н. раствор сульфата магния.

Бюретку заполняют приготовленным раствором трилона Б, предварительно дважды ополоснув ее этим раствором. Пипеткой ($10,00 \text{ см}^3$) отбирают аликвоту стандартного раствора сульфата магния, переносят в колбу для титрования и разбавляют дистиллированной водой примерно до 100 см^3 . Добавляют отмеренный мерным цилиндром объем 10 см^3 аммиачного буфера ($\text{pH} \approx 9$), несколько кристалликов индикатора эриохрома черного Т до появления отчетливой (но не слишком интенсивной) окраски раствора и титруют его раствором трилона Б при тщательном перемешивании до пере-

хода винно-красной окраски в синюю с оттенком морской волны. Титрование повторяют не менее 3 раз.

Оформление работы.

1. Результаты титрования представьте в виде таблицы.

Титрование	$V(\text{MgSO}_4)$, см ³	$V(\text{трилон Б})$, см ³
1	10	
2	10	
3	10	
Среднее	10	

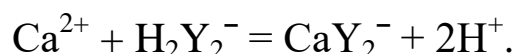
4. Рассчитайте молярную концентрацию раствора трилона Б и поправочный коэффициент трилона Б ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$):

$$C_{(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})\text{пр}} = \frac{C_{(\text{MgSO}_4)\text{пр}} \cdot V_{\text{MgSO}_4}}{V_{\text{сп}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})}, \quad \text{моль/л};$$

$$K_{(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})} = \frac{C_{(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})\text{пр}}}{C_{(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})\text{теор}}} = .$$

Опыт 3. Определение содержания кальция в водном растворе

Определение основано на взаимодействии ионов кальция, находящихся в анализируемом растворе, с трилоном Б в присутствии аммонийной буферной смеси (рН ~ 9) по уравнению реакции:



Так как комплексопат кальция относительно малоустойчив ($\lg K = 10,7$), создание щелочной среды при анализе необходимо для сдвига реакции взаимодействия вправо. Для определения конечной точки титрования применяется металлоиндикатор – эриохром черный Т.

Оборудование: аналитические весы; бюретка на 25 см³; пипетка на 5, 10 см³; колба коническая на 100, 250 см³, 3 шт.; мерные колбы на 50, 100 см³; мерный цилиндр 50 см³.

Растворы: 0,05 н. раствор трилона Б; аммиачно-аммонийный буферный раствор (70 см³ 25%-ных растворов аммиака и 6,7 г хлорида аммония на 100 см³); анализируемый раствор соли кальция;

сухой индикатор эриохром черный Т в смеси с NaCl (1:100); $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 возьмите для анализа 25 см^3 раствора хлорида кальция, доведите объём дистиллированной водой до метки и хорошо перемешайте.

В каждую колбу для титрования внесите по 25 см^3 исследуемого раствора хлорида кальция, 5 см^3 аммиачно-аммонийного буфера и несколько кристалликов индикатора эриохрома черного Т до появления отчетливой (но не слишком интенсивной) окраски раствора и титруют его раствором трилона Б ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) при тщательном перемешивании до перехода винно-красной окраски в синюю с оттенком морской волны. Титрование повторяют не менее 3 раз.

Оформление работы.

1. Результаты титрования представьте в виде таблицы.

Титрование	$V(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}), \text{ см}^3$	$V(\text{трилон Б}), \text{ см}^3$
1	25	
2	25	
3	25	
Среднее	25	

2. Титр кальция в исследуемом растворе рассчитывается по формуле

$$T_{(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})/\text{Ca}^{2+}_{\text{теор}}} = \frac{C_{(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})_{\text{пр}}} \cdot M_{(\text{Ca}^{2+})}}{1000}, \text{ г/мл.}$$

4. Определите содержание кальция (в граммах) в объеме колбы:

$$m_{(\text{Ca}^{2+})} = T_{(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})/\text{Ca}^{2+}_{\text{теор}}} \cdot V_{\text{сп}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})} \cdot K_{(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})} \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{Ca}^{2+}}}, \text{ г.}$$

Контрольные вопросы

1. Стандартизация титрантов в комплексонометрии.
2. Понятие о комплексах и внутрикомплексных соединениях.
3. Классификация методов комплексонометрии.
4. Индикаторы комплексонометрии, принцип их действия.
5. Как готовят рабочий раствор трилона Б и определяют его точную концентрацию?

6. В чем заключается сущность прямого комплексонометрического титрования? Как выглядит уравнение материального баланса в этом случае?

7. Почему комплексонометрическое определение ионов Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} проводят в среде аммонийного буфера?

8. Приведите структурные формулы комплексонов и комплексонов металлов с ними. Каковы особенности протекания реакций комплексообразования при комплексонометрическом титровании?

9. Что лежит в основе комплексонометрического титрования:
а) образование трудно растворимого соединения? б) окислительно-восстановительный процесс? в) образование растворимой внутрикомплексной соли? г) образование нерастворимой внутрикомплексной соли?

10. Какие ионы определяют методом комплексонометрического титрования?

11. В мерной колбе емкостью 200 см^3 растворили хлорид алюминия. К 20 см^3 этого раствора добавили 25 см^3 трилона Б с молярной концентрацией эквивалентов $0,05 \text{ н}$. Избыток трилона Б оттитровали $10,50 \text{ см}^3$ сульфата магния с титром $= 0,001525 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте массу хлорида алюминия, взятую для приготовления раствора

Лабораторная работа 3

Перманганометрия. Определение массовой доли H_2O_2 в растворе

Цель работы: научиться проводить определение массовой доли пероксида водорода; научиться готовить растворы точных концентраций по ранее сделанным расчетам.

Выполнение работы.

Опыт 1. Приготовление 0,1 н. рабочего раствора перманганата калия

Оборудование: аналитические весы, мерная колба на 100 см^3 ; мерный цилиндр 100 см^3 .

Реактивы: KMnO_4 , дистиллированная вода

Титрованный раствор перманганата калия по точной навеске приготовить нельзя, так как в KMnO_4 всегда содержится некоторое количество MnO_2 и других продуктов разложения. Кроме того, он легко восстанавливается под влиянием органических веществ, присутствующих в воде. Вследствие этого концентрация раствора KMnO_4 первое время после приготовления несколько уменьшается. Поэтому раствор KMnO_4 готовят приблизительно нужной концентрации.

Эквивалентная масса KMnO_4 равна $158/5=31,6\text{ г/моль}$. Значит в 1 литре раствора содержится 31,6 г KMnO_4 . Делаем перерасчет на объем раствора в 100 см^3 . Поэтому для приготовления 0,1 н. раствора на технических весах берут 3,16 г KMnO_4 на 100 см^3 раствора. Приготовленный раствор помещают в склянку из темного стекла.

Так как KMnO_4 является сильным окислителем и изменяет свою концентрацию в присутствии различных восстановителей, то приготовленный раствор перманганата калия выдерживают 7-10 дней в темном месте для того, чтобы прошли все окислительно-восстановительные процессы с примесями, содержащимися в воде. Затем раствор фильтруют. Только после этого концентрация раствора становится постоянной и его можно стандартизировать по щавелевой кислоте. Растворы KMnO_4 следует хранить в бутылках из темного стекла. Приготовленный таким способом раствор перман-

ганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 н. не изменяет свой титр довольно продолжительное время.

Опыт 2. Приготовление раствора щавелевой кислоты

Оборудование: аналитические весы; мерная колба на 100 см³; часовое стекло, бюкс.

Реактивы: H₂C₂O₄·2H₂O; дистиллированная вода.

Исходным веществом является перекристаллизованная и высушенная над кристаллическим хлоридом кальция щавелевая кислота. Навеску щавелевой кислоты массой 0,6304 г отвешивают на аналитических весах в бюксе или на часовом стекле и аккуратно переносят в мерную колбу на 100 см³. После полного растворения навески доводят раствор водой до метки и перемешивают. Получают точно 0,1 н раствор щавелевой кислоты.

Оформление работы.

1. Вычисление теоретической навески щавелевой кислоты.
2. Взятие практической навески.

Масса кальки	$m_1 =$	г;
Масса кальки с навеской	$m_2 =$	г;
Масса практической навески	$m_{\text{пр}} =$	г.

3. Рассчитывают молярную концентрацию эквивалента и титр приготовленного раствора.

$$C_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{пр}}} = \frac{C_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{теор}}} \cdot m_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{пр}}}}{m_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{теор}}}} = \text{моль/л};$$

$$T_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{m_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \text{ пр}}}{V} = (\text{г/л});$$

Опыт 3. Установление титра и нормальности рабочего раствора калия перманганата по стандартному раствору щавелевой кислоты

Оборудование: аналитические весы; бюретка на 25 см³; пипетка на 10 см³; колба коническая на 250 см³, 3 шт.; электроплитка; термометр; мерный цилиндр 50 см³.

Реактивы: 0,1 н. раствор KMnO_4 ; 0,1 н. раствор щавелевой кислоты; 1 М H_2SO_4 ,

Заполните бюретку рабочим раствором KMnO_4 , точную концентрацию которого следует установить. Так как раствор KMnO_4 , имеет темную окраску, то нулевое деление по бюретке и отсчет объема при титровании устанавливают и определяют по верхнему краю мениска.

В колбу для титрования внесите 10 см^3 0,1 н. стандартного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и добавьте мерным цилиндром 15 см^3 1 М раствора серной кислоты. Содержимое колбы осторожно нагрейте на плитке до $70\text{--}80^\circ\text{C}$, то есть до начала запотевания внутренних стенок колбы для титрования (кипятить нельзя), и титруйте горячую смесь раствором KMnO_4 . В начале титрования каждую следующую каплю раствора KMnO_4 прибавляйте лишь после того, как полностью обесцветится окраска от предыдущей капли. Титрование заканчивают при появлении бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 секунд. Если кислоты будет недостаточно, то выпадет осадок MnO_2 .

Повторите титрование до получения двух сходящихся результатов.

Оформление работы.

1. Результаты титрования представьте в виде таблицы.

Титрование	$V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4), \text{ см}^3$	$V(\text{KMnO}_4), \text{ см}^3$
1	10	
2	10	
3		

2. По результатам титрования рассчитайте нормальность, поправочный коэффициент и титр раствора KMnO_4 , если известно, что $V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 10\text{ см}^3$, $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,1\text{ н.}$

$$C_{\text{KMnO}_4} = \frac{V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}},$$

$$K = \frac{C_{\text{пр}}}{C_{\text{теор}}};$$

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{1000}.$$

Эквивалентная масса KMnO_4 равна $158/5 = 31,6$ г/моль.

Опыт 4. Разведение исследуемого раствора H_2O_2 . Определение содержания H_2O_2 в исследуемом растворе

Оборудование: аналитические весы; мерная колба на 100 см^3 ; бюретка на 25 см^3 ; пипетка на 10 см^3 ; колба коническая на 250 см^3 , 3 шт.; электроплитка; термометр; мерный цилиндр 50 см^3 .

Реактивы: 0,1 н. раствор KMnO_4 , 0,1 н. раствор щавелевой кислоты, 1 М H_2SO_4 , раствор H_2O_2 .

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 пипеткой переносят 10 см^3 пероксида водорода, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Заполните бюретку рабочим раствором KMnO_4 . Так как раствор KMnO_4 имеет темную окраску, то нулевое деление по бюретке и отсчет объема при титровании устанавливают и определяют по верхнему краю мениска.

В колбу для титрования внесите 10 см^3 подготовленного раствора H_2O_2 и добавьте мерным цилиндром 5 см^3 1 М раствора серной кислоты. В начале титрования прибавляйте раствор KMnO_4 из бюретки по $0,5\text{ см}^3$, перемешивая раствор круговыми движениями. Титрование заканчивают при появлении бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 секунд.

Повторите титрование до получения двух сходящихся результатов.

1. Результаты титрования представьте в виде таблицы.

Титрование	$V(\text{H}_2\text{O}_2), \text{ см}^3$	$V(\text{KMnO}_4), \text{ см}^3$
1		
2		
3		
Среднее		

2. По результатам титрования рассчитайте содержание пероксида водорода (%) по формуле

$$X = \frac{V \cdot T \cdot K \cdot V_1}{a \cdot V_2} \cdot 100.$$

где V – объем раствора KMnO_4 ; K – поправочный коэффициент; T – 0,0017 г/мл; a – объем пероксида водорода, взятый для определения, см^3 ; V_1 – объем раствора пероксида водорода первого разведения, см^3 ; V_2 – объем аликвотной части разведения, см^3 .

Контрольные вопросы

1. В чем состоит сущность перманганатометрии?
2. Какая реакция лежит в основе количественных определений по методу перманганатометрии?
3. Назовите рабочий раствор перманганатометрии.
4. Как готовится рабочий раствор для перманганатометрии?
5. В какой среде проводятся перманганатометрические определения? Почему?
6. Как определяется точка эквивалентности в методе перманганатометрии?
7. Назовите исходное вещество для определения точной концентрации раствора перманганата калия.
8. Почему не нужен индикатор при перманганатометрических определениях?
9. Почему перманганатометрическое титрование целесообразно проводить в кислой среде? Вычислить окислительный потенциал перманганата при $\text{CMnO}_4^- = \text{CMn}^{2+}$ и молярной концентрации ионов водорода равной 10^{-5} моль/л.
10. Навеску технического железного купороса в 5,770 г растворили и довели объем раствора водой до 250 мл. На титрование 25,0 мл полученного раствора пошло в среднем 19,5 мл раствора KMnO_4 с титром 0,003100 г/мл. Вычислите массовую долю FeSO_4 в техническом продукте.

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Важнейшее место среди физико-химических методов анализа занимает группа электрохимических методов. Их отличает доступность, специфичность – возможность определять концентрацию отдельных ионов в присутствии многих других. Электрохимические методы анализа включают в себя методы исследования и анализа, основанные на явлениях, которые протекают на электродах, находящихся в контакте с анализируемым раствором, а также в межэлектродном пространстве электрохимической ячейки.

Электрохимические методы можно классифицировать следующим образом:

- методы без протекания электродной реакции (кондуктометрия);
- методы, основанные на протекании электродных реакций в отсутствие тока (потенциометрия) или под током (кулонометрия, полярография).

Во всех случаях аналитическим сигналом является измеряемый электрический (сила тока, напряжение) или электрохимический параметр (электропроводимость раствора, поляризация электродов).

Электрохимические методы анализа позволяют определять концентрации веществ в широком интервале ($1-1 \cdot 10^{-9}$ моль/л) и могут быть легко автоматизированы.

Лабораторная работа 4

Потенциометрическое определение pH растворов и буферной емкости

Цель работы: измерение водородного показателя (pH) растворов при помощи потенциометрического метода; определение величины буферной емкости буферного раствора.

Определение количественного содержания серной и фосфорной кислот при их совместном присутствии в растворе основано на измерении pH этого раствора в процессе титрования щелочью в электрохимической ячейке, включающей электродные системы стеклянного индикаторного электрода и хлоридсеребряного электрода сравнения.

Ag/ AgCl; 0,1 М НСl/ стекло / H⁺(иссл. р-р)/ KCl (нас.); AgCl/ Ag
 (СтЭ) (раствор) (ХСЭ)

Потенциал СтЭ определяется уравнением:

$$E_{\text{СтЭ}} = \text{const} - 0,059 \cdot \text{pH}.$$

При определении pH измеряют ЭДС электрохимической ячейки как разность потенциалов между ХСЭ и СтЭ:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{ХСЭ}} - E_{\text{СтЭ}}.$$

Тогда pH раствора будет:

$$\text{pH} = \frac{\text{ЭДС} - E_{\text{ХСЭ}} + \text{const}}{0,059}.$$

Шкала универсального иономера ЭВ–74 градуирована в милливольтках (мВ) и единицах pH. Для обеспечения правильности измерения величины pH титруемого раствора перед началом работы производится настройка прибора по буферным растворам с точно известным значением pH.

Кривая титрования смеси серной и фосфорной кислот имеет два четких скачка титрования, соответствующие двум точкам эквивалентности (рис. 1, крив. 1).

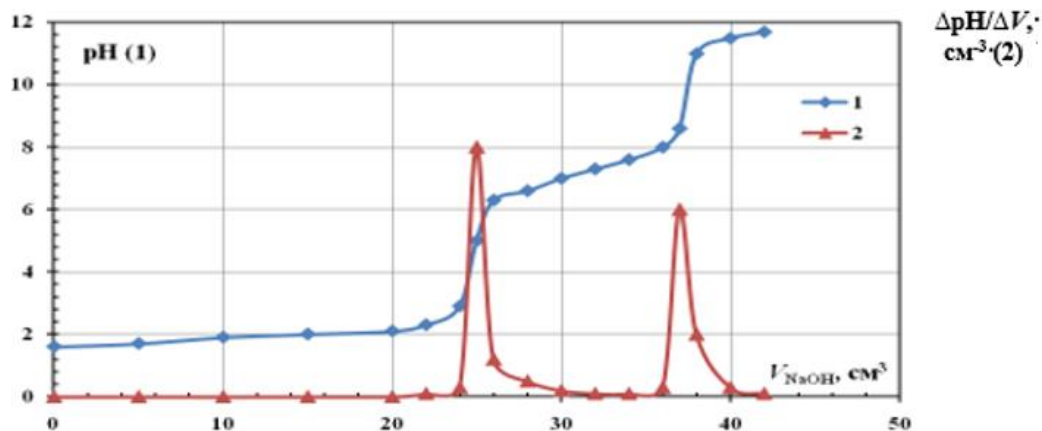
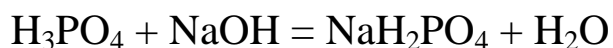
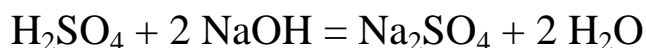


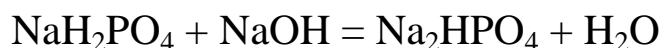
Рис. 1. Вид интегральной (1) и дифференциальной (2) кривых титрования смеси H₂SO₄ и H₃PO₄.

Первая точка эквивалентности (ТЭ) соответствует нейтрализации всей серной кислоты и фосфорной кислоты до дигидрофосфата натрия по реакциям:



Вторая ТЭ соответствует нейтрализации второго иона водоро-

да фосфорной кислоты с образованием гидрофосфата натрия:



Раздельное титрование первого и второго ионов водорода фосфорной кислоты возможно в связи с большой разницей в величинах констант ионизации фосфорной кислоты по первой и второй ступеням. Для H_3PO_4 : $K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 4,2 \cdot 10^{-13}$. Соответственно $\text{p}K_1 = 2,12$; $\text{p}K_2 = 7,21$ и $\text{p}K_3 = 12,38$. Так как в результате титрования получается однозамещенная, а затем – двузамещенная соль фосфата натрия, то значение pH в точках эквивалентности может быть определено по формулам:

$$\text{pH}_{1\text{тэ}} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = \frac{1}{2} \cdot (2,12 + 7,21) = 4,66;$$

$$\text{pH}_{2\text{тэ}} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_2 + \text{p}K_3) = \frac{1}{2} \cdot (7,21 + 12,38) = 9,79.$$

Замещение третьего иона водорода кислоты происходит без видимого скачка титрования из-за весьма малого значения константы ионизации.

Оборудование: бюретка; стаканы вместимостью 100–150 см³; pH -метр или иономер любой марки; индикаторный электрод – стеклянный; электрод сравнения – хлоридсеребряный; магнитная мешалка; стержень магнитной мешалки.

Растворы: стандартный 0,1 М (или другой) раствор щелочи (NaOH или KOH).

Объект анализа: раствор, содержащий от 5 до 15,0 г/дм³ серной и фосфорной кислот.

Подготовка прибора к работе.

Работу проводят на установке, схематично изображенной на рис. 2. Перед началом работы проверяют заземление прибора и магнитной мешалки, при необходимости устанавливают механический нуль показывающего прибора. Штеккера электродов должны быть вставлены до упора в соответствующие гнезда на задней стенке прибора. Во избежание сильного броска стрелки прибор включают в сеть только при нажатых кнопках « t » (в кнопках выбора рода работы) и «–1 – 19» (в кнопках выбора диапазона измерения) и прогревают в течение 30 мин. Электроды, предварительно промытые дистиллированной водой и протертые фильтровальной бумагой, погружают в титруемый раствор таким образом, чтобы не ка-

саться якоря магнитной мешалки при его вращении.

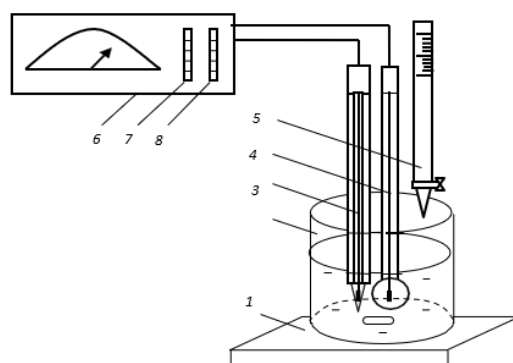


Рис. 2. Принципиальная схема установки для потенциометрического титрования: 1 – магнитная мешалка; 2 – электрохимическая ячейка; 3 – хлоридсеребряный электрод сравнения; 4 – стеклянный индикаторный электрод; 5 – бюретка с титрантом; 6 – высокоомный потенциометр (рН-метр); 7 – кнопки выбора рода работы; 8 – кнопки выбора диапазона измерения.

Значения рН в процессе титрования изменяются в пределах от 1 до 12, поэтому первоначально выбирается диапазон (–1 – 4). Титрант в бюретке должен быть налит точно до нулевой отметки. Воздушные пузыри в капиллярной трубке должны отсутствовать. При нажатии кнопки «рХ» прибор включается в работу, а стрелка прибора указывает на значение величины рН титруемого раствора.

Выполнение работы.

1. Проверить оснащение рабочего места.
2. Бюретку предварительно промыть раствором титранта, заполнить таким образом, чтобы в резиновой трубке наконечника не осталось пузырьков воздуха.

3. Подготовка иономера и электродов к работе. Включить рН-метр и прогреть в течение 10–15 минут.

Промыть электроды: для этого наполнить стакан дистиллированной водой, опустить в него стержень магнитной мешалки и погрузить электроды в воду на глубину не менее 1–1,5 см. Включить магнитную мешалку. Через 1–2 минуты отметить значение рН. Вынуть электроды из стакана и заменить дистиллированную воду в стакане. Повторять промывание электродов до показаний рН дистиллированной воды 5,0–5,5.

4. В электрохимическую ячейку внести 20 см³ исследуемого раствора. Объем электрохимической ячейки довести до 100 см³. По-

грузить в электрохимическую ячейку электроды, опустить магнитный якорь мешалки. Магнитный якорь при вращении не должен касаться электродов (погрузить электроды в раствор на глубину не менее 1–1,5 см). Включить магнитную мешалку. Дождаться установления постоянного значения рН (в этот момент на границе «электрод – раствор» устанавливается равновесие) и записать значение в рабочий журнал (табл. 1).

5. Зафиксировав первоначальное значение рН, приступить к титрованию. Добавить в анализируемый раствор 1 см³ стандартного раствора щелочи из бюретки, дождаться установления постоянного значения рН и записать значение в таблицу 1 с указанием добавленного объема титранта.

6. Объем добавленной порций титранта составляет 1 см³. В области 1-го скачка титрования, от четырех до шести рН, и 2-го скачка титрования, от 9 до 11 рН, объем добавленной порции титранта уменьшить до 0,2 миллилитров для того, чтобы точнее отследить объем NaOH, пошедший на титрование в 1-й и 2-й точках эквивалентности. При достижении рН от 11 с половиной до 12 единиц, титрование можно закончить.

Обычно время установления постоянного значения рН не превышает 1 минуты, но вблизи точек эквивалентности (в области скачков титрования) возможно более медленное установление равновесия, поэтому следует не спешить отмечать показания прибора, а ожидать установления постоянных значений в течение 2–3 минут.

7. После окончания титрования электроды промыть дистиллированной водой и погрузить в стакан с дистиллированной водой для хранения.

8. Для получения достоверных данных титрование повторяют три раза. Полученные данные заносят в таблицу 1 (получится 3 таблицы, для каждого опыта).

Расчет результатов.

1. Рассчитайте данные для построения дифференциальной кривой титрования: ΔV_T , см³; ΔpH ; $\Delta \text{pH}/\Delta V$. Результаты расчетов занести в таблицу 1.

Таблица 1

Результаты титрования смеси серной и
фосфорной кислот (Опыт 1)

$V(\text{NaOH}),$ см^3	pH	$\Delta V(\text{NaOH}),$ см^3	ΔpH	$\Delta \text{pH} / \Delta V$

2. Постройте интегральную $\Delta \text{pH}-\Delta V_T$ и дифференциальную $\Delta \text{pH}/\Delta V$ кривые титрования. Для построения интегральной и дифференциальной кривых можно использовать миллиметровую бумагу или любой софт (например, Microsoft Excel).

3. По дифференциальной кривой титрования определите, $\Delta V_{TЭ}$.

4. Рассчитайте массу кислот в анализируемом растворе.

5. Найденные значения впишите с точностью до 0,0001 в соответствующие ячейки таблицы 2.

6. Сформулировать выводы.

Таблица 2

Объемы титранта в 1 и 2 ТЭ по кривым титрования
и массы кислот

№ опыта	V_{NaOH} в 1 ТЭ, см^3	V_{NaOH} в 2 ТЭ, см^3	$m(\text{H}_2\text{SO}_4)$, г	$m(\text{H}_3\text{PO}_4)$, г
1				
2				
3				

Дополнение.

1. Построить кривые титрования: интегральную в координатах $\text{pH}-V$, мл, и дифференциальную в координатах $\Delta \text{pH}/\Delta V$ и V , мл. Для построения дифференциальной кривой следует рассчитать ΔV и ΔpH как разности двух соседних значений ($\Delta V = V_{i+1} - V_i$, $\Delta \text{pH} = \text{pH}_{i+1} - \text{pH}_i$) и затем рассчитать отношение $\Delta \text{pH} / \Delta V$, соответствующее каждому значению V , кроме $V = 0 \text{ см}^3$. Результаты расчетов занести в таблицу 1.

2. Для нахождения объемов титранта в точках эквивалентности по интегральной кривой следует определить точки перегибов кривой титрования. Для этого нужно продлить линейные участки кри-

вой (до скачка, в области скачка и после скачка) и найти середину отрезка между точками пересечения линейных участков (рис. 1).

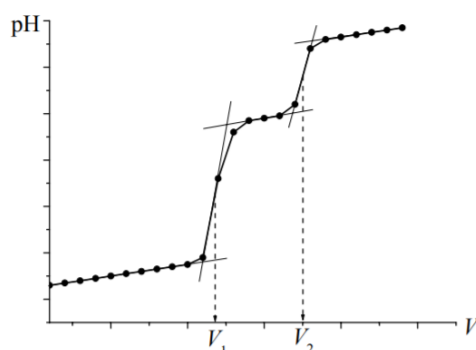


Рис. 1. Интегральная кривая потенциометрического титрования смеси серной и фосфорной кислот

3. Объемы титранта в точках эквивалентности на дифференциальной кривой следует определить по положениям максимумов (рис. 2).

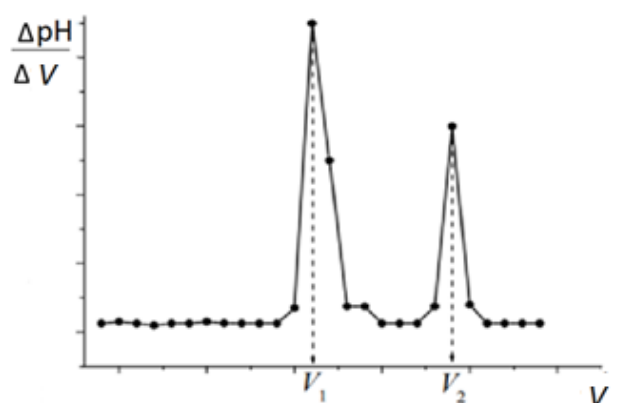


Рис. 2. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования смеси серной и фосфорной кислот

4. Используя закон эквивалентов $n(1/zX) = n(1\text{NaOH})$, по полученным значениям объемов титранта в точках эквивалентности рассчитать массу (г) каждого компонента в выданной для анализа пробе:

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = C(1\text{NaOH}) \cdot (V_2 - V_1) \cdot M(1\text{H}_3\text{PO}_4);$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C(1\text{NaOH}) \cdot (2V_1 - V_2) \cdot M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4).$$

Контрольные вопросы

1. Сущность потенциометрического метода.
2. Перечислите основные достоинства потенциометрических методов анализа. Какова точность и чувствительность потенциометрического анализа?
3. Назовите электрические параметры, используемые в качестве аналитических сигналов в потенциометрии.
4. Почему потенциометрические измерения проводятся в отсутствие тока?
5. Почему потенциометрические измерения проводятся в отсутствие тока?
6. Какие функции выполняют индикаторный электрод и электрод сравнения в электрохимической ячейке потенциометрической установки?
7. На чем основаны методы прямой потенциометрии?
8. На чем основан метод косвенной потенциометрии?

Лабораторная работа 5

Определение константы диссоциации уксусной кислоты

Цель работы: 1. Определить константу диссоциации уксусной кислоты кондуктометрическим методом;

2. Сравнить значения константы диссоциации, вычисленной с применением различных моделей.

К равновесию, которое устанавливается в растворе слабого электролита между ионами и молекулами, можно применить законы химического равновесия и записать выражение константы равновесия. Например, для диссоциации типичного слабого электролита уксусной кислоты



константа равновесия, выраженная через молярные концентрации реагентов (C_i) имеет вид:

$$K_c = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Константа равновесия процесса диссоциации слабого электролита называется константой диссоциации (K). Величина K зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры. Термодинамическая константа диссоциации, выраженная через активность ионов и молекул, не зависит от концентрации. Вычисленная практическая константа диссоциации (K) может изменяться с изменением концентрации. Поэтому, для сравнения ее значения со справочным при заданной температуре, рассчитанные для разных концентраций значения K усредняются. Константа диссоциации характеризует способность данного электролита распадаться на ионы в растворе. Чем больше K , тем полнее диссоциирует электролит в растворе

Выраженная через активности, константа равновесия данной реакции выражается как:

$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\alpha^2 \cdot C_A}{(1 - \alpha)c_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{\gamma_+ \cdot \gamma_-}{\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1)$$

где c_A – исходная концентрация кислоты, моль/л; α – степень диссоциации; $c_{\text{H}_2\text{O}}$ – концентрация воды; γ_i – ионные коэффициенты активности; $c_A \ll c_{\text{H}_2\text{O}}$.

Для разбавленных растворов ($C \rightarrow 0$), $\gamma_i \rightarrow 1$, тогда $a_i = C_i$, где C_i – равновесные концентрации компонентов. Уравнение примет вид:

$$K = \frac{C_M \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (2)$$

Решая уравнение относительно α , получим:

$$\alpha = \frac{K(\sqrt{1 + 4C_M/K} - 1)}{2C_M} \quad (3)$$

Уравнение (3) позволяет рассчитывать степень диссоциации (α) по известному значению константы диссоциации слабого электролита для различных концентраций. Для малых значений α , когда $(1 - \alpha) \approx 1$, уравнение (2) принимает вид $K \cong \alpha^2 \cdot C_M$.

То есть степень диссоциации уменьшается при возрастании концентрации раствора слабого электролита. Объясняется это тем, что разбавление раствора не препятствует прямому процессу в равновесии (распаду молекул), но затрудняет обратный процесс образования молекул из ионов при их столкновении. Значения констант диссоциации электролитов приводятся в справочниках. Например, для уксусной кислоты при 298K $K = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

В разбавленных растворах слабых электролитов электростатическое взаимодействие между ионами мало ($u^+ + u^- \approx u^+_{\infty} + u^-_{\infty}$), поэтому $f_{\lambda} = 1$. Для таких растворов из получаем

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}},$$

то есть степень диссоциации можно определить по значениям электропроводности, а так как λ_{∞} для электролита постоянна, то изменение электропроводности разбавленных растворов слабого электролита при изменении его концентрации определяется только зависимостью α от концентрации раствора.

Оборудование и реактивы: кондуктометр; раствор CH_3COOH известной концентрации; стакан для титрования; бюретка для титрования; мерные колбы на 100 см³ – 5 штук; резиновая груша.

Выполнение работы.

Опыт 1. Определить степень и константу диссоциации уксусной кислоты.

В мерных колбах на 100 см^3 необходимо приготовить рабочие растворы уксусной кислоты аналитическим разбавлением исходных растворов CH_3COOH дистиллированной водой.

Всего готовят 5 растворов: 0,01; 0,02; 0,04; 0,08; 0,16 моль/л. Для этого рассчитывают необходимый объем исходного концентрированного раствора кислоты для приготовления 100 см^3 раствора каждой из указанных концентраций. Наливают в подготовленную бюретку концентрированный раствор и в каждую мерную колбу отмеряют рассчитанный объем. После этого доливают дистиллированную воду до метки.

Ход работы.

Стакан, комбинированный электрод и термометр сначала промывают дистиллированной водой, затем — _____ N раствором уксусной кислоты. Наливают этот раствор в стакан до метки, аккуратно опускают электрод и термометр. Измеряют электрическую проводимость раствора уксусной кислоты.

Результаты занесите в таблицу 1 экспериментальных данных (не забываем, что $\text{Ом}^{-1} = \text{См}$).

Таблица 1

Результаты измерений

Исследуемый электролит					Температура T , °C			
№	C , моль/л	κ , мСм/см (с прибора)	κ , Ом ⁻¹ /см	λ_C , Ом ⁻¹ ·см ² ·см ⁻¹	λ_∞ , Ом ⁻¹ ·см ² ·моль ⁻¹	α	K	$K_{\text{ср}}$
1								
...								
5								

1. Рассчитайте эквивалентные электропроводности исследуемых растворов:

$$\lambda_i = 1000 \frac{(\kappa_i - \kappa_{\text{H}_2\text{O}})}{C_i},$$

где C_i – молярная концентрация эквивалента электролита (моль/л) в i -том растворе, κ_i – удельная электропроводность в i -том растворе, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; $\kappa(\text{H}_2\text{O})$ – удельная электропроводность дистиллированной воды.

2. Величину молярной электрической проводимости при бесконечном разбавлении (λ_m^0) для уксусной кислоты вычисляют по уравнению Кольрауша (значения подвижностей ионов H^+ и CH_3COO^- берут из табл. 2):

$$\lambda_m^0 = U(\text{H}^+) + U(\text{CH}_3\text{COO}^-) = ______ + ______ = ______ \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Таблица 2

Подвижность ионов H^+ и CH_3COO^- в зависимости от температуры

Температура, °С	Подвижность ионов U ($\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$)	
	H^+	CH_3COO^-
18	315,0	35,0
19	320,0	35,9
20	324,8	36,6
21	329,8	37,4
22	334,7	38,2
23	339,7	39,1
24	345,0	40,1
25	349,8	40,9

3. Рассчитайте степень диссоциации (ионизации) электролита в каждом растворе:

$$\alpha_i = \frac{\lambda_{C_i}}{\lambda_\infty}.$$

4. Рассчитайте значения констант диссоциации по закону разведения Освальда:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

и вычислите среднее значение константы диссоциации слабого электролита и доверительный интервал. Данные занести в табл. 1.

5. Постройте графики зависимости α , κ и λ от концентрации электролита в растворе. Проанализируйте, соответствует ли их характер теоретическим представлениям, изложенным выше.

6. Постройте график в координатах $1/\lambda = f(C \cdot \lambda)$. Определите из графика λ_∞ и K . Неидеальность растворов (отличие коэффициентов активности от единицы) и ион-ионные взаимодействия (электрофоретический и релаксационный эффекты) могут существенно искажать линейный ход этой зависимости. Наиболее сильно искажается значение λ_∞ , определяемое экстраполяцией линейной зависимости на ось ординат. Из тангенса угла наклона построенной зависимости определите концентрационную константу диссоциации K .

Анализируя значения K для каждой из концентраций раствора, решите вопрос о зависимости или независимости K от концентрации раствора. Сравните его среднее значение со справочным ($K_d(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{теор}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

В выводах по работе укажите результаты анализа построенных графиков и соответствие их теоретическим представлениям, обсудите возможные причины отклонения экспериментально найденного значения K от справочного.

Вопросы для обсуждения:

1. Какие факторы, помимо степени диссоциации, могут влиять на отношение между молярной электропроводностью раствора слабого электролита и его предельной молярной электропроводностью?

2. Следует ли учитывать в данной работе величину удельной электропроводности дистиллированной воды, достигающую $5,0 \cdot 10^{-5}$ См/см?

3. Почему при пропускании электрического тока через раствор электролита (во время кондуктометрии) не происходит электролиз?

Лабораторная работа 6

Определение серной кислоты и сульфата меди в их смеси

Цель работы: Определение количества серной кислоты и сульфата меди в растворе.

При титровании смеси H_2SO_4 и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ щелочью на кривой титрования наблюдается два излома (рис. 1).

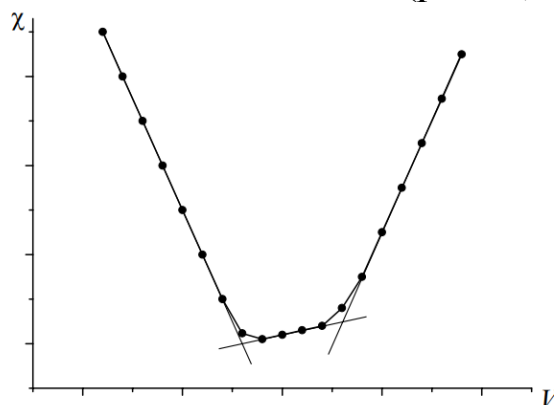
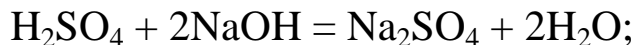


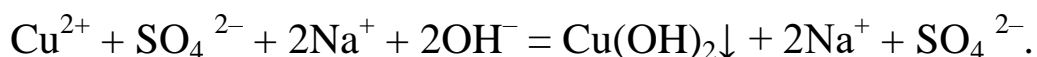
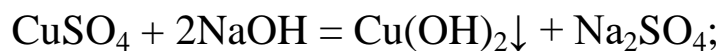
Рис. 1. Кривая кондуктометрического титрования H_2SO_4 и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Первый излом соответствует оттитровыванию H_2SO_4 :



Так как в ходе титрования ионы H^+ , характеризующиеся высокой подвижностью ($\lambda_0 = 362$), заменяются таким же количеством гораздо менее подвижных ионов Na^+ ($\lambda_0 = 52$), то электропроводность раствора по мере оттитровывания серной кислоты уменьшается до достижения точки эквивалентности.

При дальнейшем прибавлении щелочи происходит осаждение малорастворимого гидроксида меди:



Так как подвижности ионов Cu^{2+} ($\lambda_0 = 56,6$) и Na^+ ($\lambda_0 = 52$) одинаковы, то изменение электропроводности раствора может происходить только за счет изменения концентрации ионов в растворе. Поскольку в ходе титрования 1 ион Cu^{2+} заменяется 2 ионами Na^+ , но в целом число зарядов не изменяется, то увеличение электропро-

водности раствора по мере оттитровывания сульфата меди невелико.

После достижения точки эквивалентности, соответствующей оттитровыванию сульфата меди, при дальнейшем добавлении щелочи электропроводность раствора значительно возрастает за счет увеличения концентрации высокоподвижных ионов OH^- ($\lambda_0 = 205$).

Таким образом, объем титранта в первой точке эквивалентности V_1 соответствует оттитровыванию H_2SO_4 , а разность объемов титранта во второй и первой точках эквивалентности $V_2 - V_1$ соответствует оттитровыванию CuSO_4 .

Оборудование: кондуктометр МУЛЬТИТЕСТ КСЛ-101; магнитная мешалка; ячейка для титрования (стакан на 150 см^3); три бюретки (для растворов H_2SO_4 , CuSO_4 и NaOH), вместимостью 25 см^3 ; цилиндр на 150 см^3 – 2 шт.; промывалка; кристаллизатор; штатив для бюреток.

Реактивы: 0,01 н. раствор гидроксида натрия; 0,01 н. раствор сульфата меди; 0,01 н. раствор серной кислоты (из фиксанала).

Подготовка кондуктометра и измерительного датчика к работе. Ознакомиться с устройством и правилами работы на кондуктометре МУЛЬТИТЕСТ КСЛ-101 согласно инструкции по эксплуатации (на рабочем месте) при проведении кондуктометрических титрований.

Опыт 1. Стандартизация раствора гидроксида натрия

В ячейку отмеряют пипеткой 5 см^3 0,01 н. раствора H_2SO_4 , доливают дистиллированную воду, чтобы отверстия на электроде были погружены в раствор. Включают магнитную мешалку и через 1–2 мин проводят измерение начальной электропроводности раствора. Содержимое ячейки титруют раствором NaOH порциями по $0,5 \text{ см}^3$. После прибавления каждой порции перед измерением электропроводности следует выждать 1–2 мин. Первое титрование можно провести с повышенной скоростью, приливая по 1 см^3 титранта. При последующих титрованиях вблизи точки эквивалентности порции титранта уменьшают до $0,5 \text{ см}^3$. После точки излома определяют электропроводность еще в 4–5 точках. Титрование повторяют до получения трех сходящихся (т. е. отличающихся не более чем на $0,1 \text{ см}^3$) результатов. Полученные данные заносят в табл. 1.

Таблица 1

Титрование раствора серной кислоты кондуктометрическим методом ($V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5,00 \text{ см}^3$; $C_{\text{H}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0100 \text{ моль/дм}^3$)

Титрование 1		Титрование 2		Титрование 3	
$V(\text{NaOH}),$ см^3	$1/R,$ Ом^{-1}	$V(\text{NaOH}),$ см^3	$1/R,$ Ом^{-1}	$V(\text{NaOH}),$ см^3	$1/R,$ Ом^{-1}

Строят график зависимости электропроводности от объема раствора NaOH (рис. 2). По резкому перегибу на кривой находят точку эквивалентности, определяют эквивалентный объем титранта $V_{\text{экв}}(\text{NaOH})$.

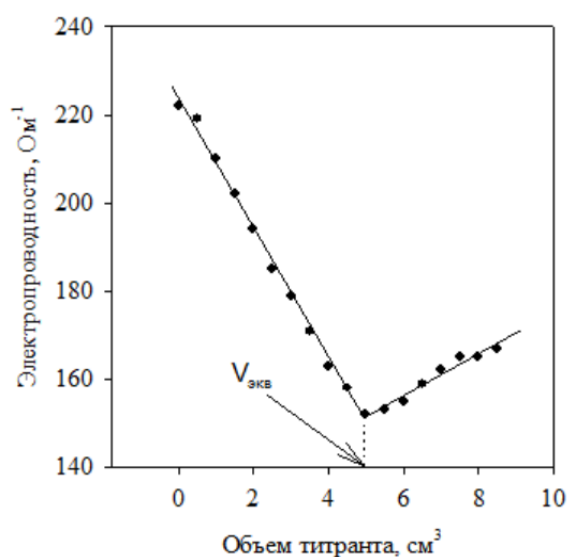


Рис. 2. Зависимость электропроводности раствора серной кислоты от объема прилитого раствора гидроксида натрия

Из трех параллельных определений находят среднее значение эквивалентного объема раствора гидроксида натрия $V_{\text{экв}}(\text{NaOH})$ и рассчитывают концентрацию NaOH с точностью до четырех значащих цифр:

$$C_{\text{H}}(\text{NaOH}) = V(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot C_{\text{H}}(\text{H}_2\text{SO}_4) / V_{\text{экв}}(\text{NaOH}).$$

Опыт 2. Определение концентрации раствора сульфата меди

В ячейку отмеряют из бюретки 5 см^3 раствора сульфата меди и доливают дистиллированную воду до полного погружения отверстий на электроде в раствор. Содержимое ячейки титруют раствором гидроксида натрия, концентрация которого теперь известна,

порциями по $0,5 \text{ см}^3$. Анализ выполняется так же, как титрование раствора серной кислоты. Определение повторяют до получения трех сходящихся результатов. Полученные данные заносят в таблицу, аналогичную табл. 1. Вычерчивают кривую кондуктометрического титрования (рис. 3), по графику определяют точку эквивалентности. По трем параллельным определениям находят среднее значение эквивалентного объема раствора гидроксида натрия $V_{\text{экв}}(\text{NaOH})$ и концентрацию раствора сульфата меди с точностью до четырех значащих цифр:

$$C_{\text{H}}(\text{CuSO}_4) = V_{\text{экв}}(\text{NaOH}) \cdot C_{\text{H}}(\text{NaOH}) / V(\text{CuSO}_4).$$

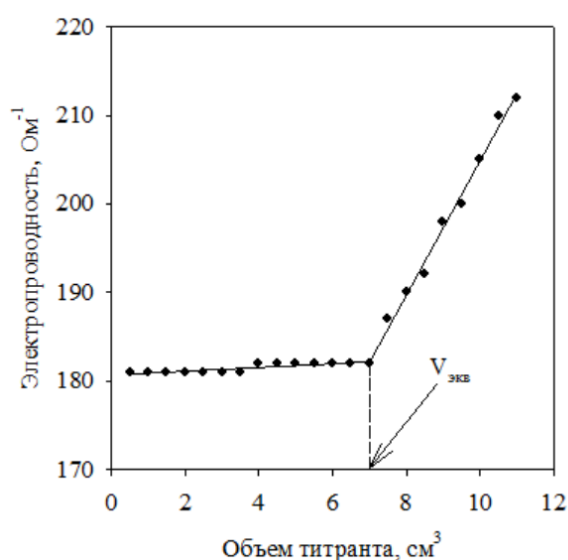


Рис. 3. Зависимость электропроводности раствора сульфата меди от объема прилитого раствора гидроксида натрия

Опыт 3. Титрование смеси H_2SO_4 и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ известного состава

Для проверки правильности работы выполнить титрование смеси известного состава. В ячейку отбирают из бюретки произвольные объемы растворов серной кислоты и сульфата меди. Значения записывают в тетрадь (например, $4,30 \text{ см}^3$ раствора H_2SO_4 и $6,50 \text{ см}^3$ раствора CuSO_4). Приготовленную смесь титруют раствором NaOH до получения трех сходящихся результатов. Полученные данные заносят в табл. 2.

Вычерчивают кривую кондуктометрического титрования (рис. 4). По графику определяют две точки эквивалентности. По трем параллельным определениям находят средние значения экви-

валентных объемов раствора гидроксида натрия, израсходованные на титрование соответственно H_2SO_4 $V_1(NaOH)$ и $CuSO_4$ $V_2(NaOH)$.

Таблица 2

Титрование раствора серной кислоты и сульфата меди кондуктометрическим методом ($V(H_2SO_4) = 4,30 \text{ см}^3$; $V(CuSO_4) = 6,50 \text{ см}^3$;
 $C_H(H_2SO_4) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$; $C_H(CuSO_4) = \dots \text{ моль/дм}^3$)

Титрование 1		Титрование 2		Титрование 3	
$V(NaOH), \text{ см}^3$	$1/R, \text{ Ом}^{-1}$	$V(NaOH), \text{ см}^3$	$1/R, \text{ Ом}^{-1}$	$V(NaOH), \text{ см}^3$	$1/R, \text{ Ом}^{-1}$

Поскольку до первой точки эквивалентности титруется только серная кислота, то $V_1(NaOH) = V_{\text{эKB1}}$.

После первой точки эквивалентности с гидроксидом натрия реагирует сульфат меди, поэтому $V_2(NaOH) = V_{\text{эKB2}} - V_{\text{эKB1}}$.

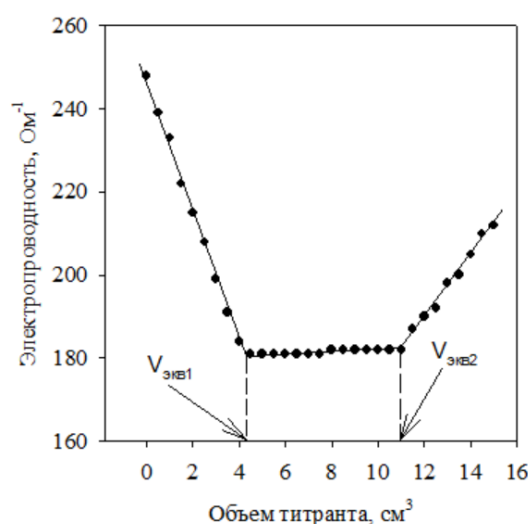


Рис. 4. Кривая кондуктометрического титрования раствора серной кислоты и сульфата меди

Рассчитывают исходные объемы растворов серной кислоты и сульфата меди с точностью до четырех значащих цифр:

$$V(H_2SO_4) = \frac{C_H(NaOH) \cdot V_1(NaOH)}{C_H(H_2SO_4)},$$

$$V(CuSO_4) = \frac{C_H(NaOH) \cdot V_2(NaOH)}{C_H(CuSO_4)}.$$

Если экспериментально найденные значения объемов растворов H_2SO_4 и CuSO_4 совпадают с исходными (допустима относительная ошибка 0,2–0,3 %), то можно приступить к контрольной задаче.

Опыт 4. Титрование смеси H_2SO_4 и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

В стакан вместимостью 150 см^3 получить анализируемый раствор и добавить 100 см^3 дистиллированной воды.

В стакан с раствором опустить магнит и погрузить кондуктометрический датчик, предварительно промытый дистиллированной водой и протертый фильтровальной бумагой. Датчик с установленным колпачком погрузить таким образом, чтоб отверстие в колпачке было закрыто раствором.

Проведение титрования. Заполнить бюретку стандартным раствором щелочи (не забыть удалить пузырек воздуха из нижней части бюретки!).

Включить магнитную мешалку. Отрегулировать скорость вращения, при которой не образуется воронка в жидкости.

Включить прибор. (*Работать с прибором можно только чистыми и сухими руками!*). На дисплее высветится «ГЛАВНОЕ МЕНЮ». Выбрать пункт «ИЗМЕРЕНИЕ»,

Измеренное значение удельной электрической проводимости занести в рабочую таблицу, начиная с нулевого значения.

Далее прибавлять к анализируемому раствору из бюретки по $0,2 \text{ см}^3$ NaOH , занося в таблицу 3 значения электрической проводимости после добавления каждой порции титранта. Титрование продолжать до тех пор, пока не будет получено 10–12 точек после второго излома.

Таблица 3

Результаты кондуктометрического титрования

V, мл	0,2			
$1/R, \text{ Ом}^{-1}$				

В конце работы нажатием кнопки «ESC» выключить прибор.

Содержимое стакана вылить, кондуктометрический датчик промыть и осушить фильтровальной бумагой. Сдать рабочее место лаборанту.

Расчет результатов. Исследуемый раствор количественно переносят в ячейку, добавляют воду и титруют точно так же, как в

учебной задаче. Заполняют таблицу, аналогичную табл. 3. Строят график зависимости электропроводности от объема прилитого раствора гидроксида натрия. Находят точки эквивалентности и рассчитывают объемы растворов серной кислоты и сульфата меди, взятых для приготовления задачи.

Вычисляют массы серной кислоты и сульфата меди в задаче:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{C_{\text{H}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000},$$

$$m(\text{CuSO}_4) = \frac{C_{\text{H}}(\text{CuSO}_4) \cdot V(\text{CuSO}_4) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{CuSO}_4)}{1000}.$$

где $M_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ и $M_{\text{ЭКВ}}(\text{CuSO}_4)$ – молярные массы эквивалентов соответственно серной кислоты и сульфата меди, г/моль (фактор эквивалентности для каждого из веществ равен $\frac{1}{2}$).

По результатам трех параллельных определений рассчитать среднеквадратичную ошибку и доверительный интервал для полученных величин (доверительная вероятность 95 %).

Контрольные вопросы

1. Как классифицируются методы кондуктометрии в зависимости от условий проведения анализа?
2. Назовите аналитический сигнал, используемый в методах кондуктометрии.
3. Анализ каких систем целесообразно проводить с использованием методов кондуктометрии?
4. Дайте определение удельной электропроводности. В каких единицах измеряется эта величина?
5. Почему методы прямой кондуктометрии характеризуются низкой избирательностью?
6. Как зависит удельная электропроводность от концентрации раствора?
7. Опишите электрическую схему и принцип действия кондуктометрической установки для измерения электропроводности электролитов.
8. Назовите основные достоинства и недостатки методов прямой кондуктометрии.

4. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Фотометрический метод анализа основан на измерении светопоглощения (оптической плотности). Для измерений в видимой области спектра анализируемое вещество должно иметь интенсивную окраску, иначе его переводят в окрашенное соединение.

Определение анализируемых веществ в фотометрии проводится с использованием основного закона светопоглощения. Если на слой раствора толщиной l падает световой поток с интенсивностью I_0 , и в результате поглощения света веществом интенсивность прошедшего светового потока I уменьшается (рис. 1), то по закону Бугера – Ламберта – Бера:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon l C, \quad (1)$$

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

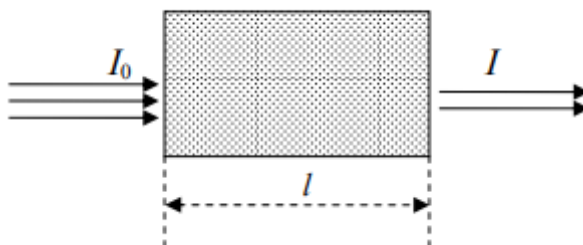


Рис. 1. Схема прохождения светового потока через слой раствора

Если в растворе находится смесь светопоглощающих веществ, то соблюдается *закон аддитивности светопоглощения*: оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей компонентов:

$$A_{\text{смеси}} = \sum A_i. \quad (2)$$

Для количественного анализа в прямой фотометрии применяются метод градуировочного графика, метод стандартов и метод добавок.

Метод градуировочного графика основывается на линейной зависимости (1) оптической плотности A от концентрации C . Для этого последовательно готовят серию стандартных растворов с точ-

ной концентрацией определяемого вещества и проводят измерения оптической плотности каждого раствора.

Используя полученные данные, строят градуировочный график в координатах $A - C$. Измерив оптическую плотность анализируемого раствора, по графику определяют неизвестную концентрацию определяемого вещества (рис. 2).

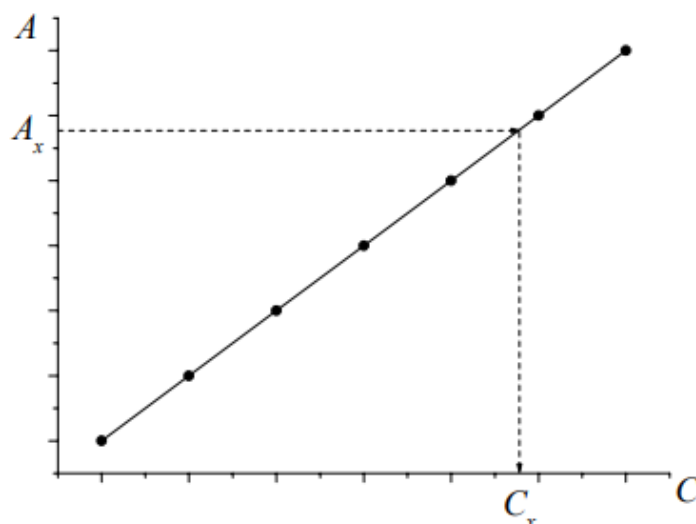


Рис. 2. Пример градуировочного графика в фотометрии

При спектрофотометрических измерениях используют свет высокой степени монохроматичности. Это позволяет проводить анализ двухкомпонентных смесей без предварительного разделения, используя закон Бугера – Ламберта – Бера и закон аддитивности светопоглощения.

Например, если в анализируемом растворе содержится два поглощающих вещества X и Y, то светопоглощение смеси при длинах волн λ_1 и λ_2 можно записать:

$$AA_{\lambda_1} = Ax, \lambda_1 + Ay, \lambda_1 = \varepsilon_{x, \lambda_1} \cdot l \cdot C_x + \varepsilon_{y, \lambda_1} \cdot l \cdot C_y, \quad (3)$$

$$AA_{\lambda_2} = Ax, \lambda_2 + Ay, \lambda_2 = \varepsilon_{x, \lambda_2} \cdot l \cdot C_x + \varepsilon_{y, \lambda_2} \cdot l \cdot C_y. \quad (4)$$

Если значения ε для каждого компонента при каждой длине волны определить предварительно, то уравнения (3) и (4) образуют систему с двумя неизвестными C_x и C_y . Решение этой системы позволяет определить концентрации обоих веществ в анализируемом растворе.

Лабораторная работа 7

Определение меди в виде аммиакатов фотометрическим методом

Цель работы: 1) Проверка применимости закона Бугера – Ламберта – Бера и выбор оптимальных условий измерений; 2) знакомство со способами нахождения концентраций компонента в растворе – методами градуировочного графика, сравнения и добавок; 3) оценка и сравнение погрешностей анализа при различных способах нахождения концентрации.

Характеристика метода фотометрического анализа

Метод основан на образовании комплексного соединения ионов меди с аммиаком, обладающего интенсивной сине-фиолетовой окраской.

Процесс взаимодействия ионов меди с аммиаком носит ступенчатый характер



Так как устойчивость комплексов различается мало, то в растворе будет находиться смесь нескольких аммиакатов.

Для аналитических целей необходимо выбрать такую концентрацию аммиака, при которой в растворе будет преобладать один комплекс. Молярный коэффициент светопоглощения комплекса при 640 нм равен 100. Низкое значение его позволяет определять достаточно высокие концентрации меди. Для повышения воспроизводимости определения используют метод дифференциальной фотометрии, когда раствор сравнения содержит точно известное количество меди в виде аммиаката.

Определению мешают ионы никеля, кобальта, трудно растворимые гидроксиды железа, свинца, алюминия. Их влияние устраняют маскирующими комплексообразователями.

Оборудование: колбы мерные (50, 100, 1000 см³), бюретка (25 см³), пипетка 10 см³, фотоэлектроколориметр.

Реактивы: сульфат меди CuSO₄·5H₂O; аммиак, 5%-й раствор; H₂SO₄ (1 М, концентрированная – ρ = 1,84 г/см³).

Раствор 1. 3,927 г химически чистого медного купороса CuSO₄·5H₂O переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и приливают воду до полного растворения соли. Затем добавляют 5 см³ концентрированной серной кислоты (ρ = 1,84 г/см³) и доводят водой до метки.

В 1 см³ этого раствора содержится 1 мг ионов Cu²⁺.

Раствор сравнения. 10 см³ 5%-го раствора аммиака переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 1 каплю концентрированной серной кислоты (ρ = 1,84 г/см³) и доводят дистиллированной водой до метки (нулевой раствор).

Выполнение работы.

1. Проверка применимости закона Бугера – Ламберта – Бера и выбор оптимальных условий измерений

1.1. Выбор светофильтра. В мерную колбу вместимостью 50 см³ отмеряют бюреткой 15 см³ стандартного раствора соли меди, добавляют 10 см³ 5%-ного раствора аммиака и доводят объем раствора до 50 см³ дистиллированной водой. Для выбора светофильтра раствор, фотометрируйте, со всеми светофильтрами поочередно, записывая результаты этих измерений в табл. 1.

Постройте график зависимости оптической плотности A от длины волны падающего светового потока λ , нм. Для дальнейшей работы выберите светофильтр, соответствующий максимальному значению оптической плотности, и для длины волны данного светофильтра рассчитайте молярный коэффициент светопоглощения.

Таблица 1

Зависимость оптической плотности
от длины волны падающего светового потока

λ , нм								
A								

1.2. Проверка закона Бугера – Ламберта. Измерьте оптическую плотность раствора аммиаката меди(II) (**раствор 1**) относительно раствора сравнения, при λ_{\max} поочередно в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см, 2 см, 5 см.

Полученные экспериментальные данные представьте в виде таблицы и графика зависимости оптической плотности от толщины поглощающего слоя при постоянной концентрации Cu^{+2} и длине волны.

Для определения содержания Cu^{+2} и построения градуировочного графика выбирается кювета с толщиной поглощающего слоя, соответствующая $A = 0,05\text{--}0,2$.

2. Проверка закона Бера и построение градуировочного графика

2.1. Метод абсолютной фотометрии

Приготовление стандартных растворов. В шесть мерных колб вместимостью по 50 см³ отмерьте бюреткой соответственно 2,5; 5,0; 7,5; 10; 12,5 и 15 см³ стандартного раствора соли меди (**раствор 1**). В каждую из колб добавьте 10 см³ 5%-ного раствора аммиака и доведите объем каждого раствора до 50 см³ дистиллированной водой. К измерениям приступают через 10-15 мин в кювете с толщиной слоя 2 см.

Измерение оптической плотности стандартных растворов и построение градуировочного графика. Приготовленные 6 стандартных растворов фотоколориметрируют при выбранном светофильтре (λ_{\max}) в кювете с толщиной слоя 2 см.

В абсолютном методе фотометрии раствором сравнения служит раствор, содержащий все реактивы, которые присутствуют в стандартных растворах, кроме меди.

Измерение оптической плотности каждого раствора повторите три раза. Полученные данные представьте в форме таблицы и графика зависимости оптической плотности от концентрации меди(II) (рис. 1), выполненного на миллиметровой бумаге в читаемом масштабе так, чтобы градуировочная прямая имела угол наклона $\approx 45^\circ$.

Приготовление раствора с неизвестной концентрацией (контрольный раствор). К анализируемому раствору, выданному преподавателем, прилейте из бюретки 10 см³ 5%-го раствора амми-

ака и доведите объем до 50 см³ дистиллированной водой, тщательно перемешайте.

Через 10–15 минут фотометрируйте раствор относительно раствора сравнения. Измерения повторите три раза.

Определение содержания меди(II) в анализируемом (контрольном) растворе с помощью градуировочного графика. По градуировочному графику находят молярную концентрацию меди(II) в анализируемом растворе (C_x , моль/л), которая соответствует оптической плотности A_x и рассчитывают массу меди(II) в анализируемом растворе по формуле

$$m(\text{Cu}) = C_x(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) \cdot V \cdot 10^3 / 1000, \text{ мг.}$$

Узнав у преподавателя истинное содержание меди, вычислите относительную ошибку определения в обоих случаях.

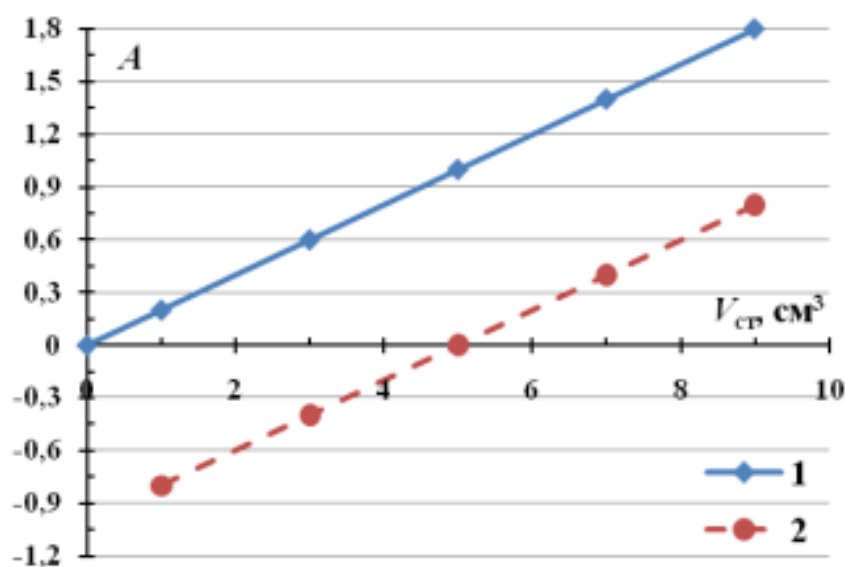


Рис. 1. Градуировочные графики при абсолютной (1) и дифференциальной (2) фотометрии

2.2. Метод дифференциальной фотометрии

Приготовление стандартных растворов. В шесть мерных колб вместимостью по 50 см³ отмерьте бюреткой соответственно 2,5; 5,0; 7,5; 10; 12,5 и 15 см³ стандартного раствора соли меди (**раствор 1**). В каждую из колб добавьте 10 см³ 5%-ного раствора аммиака и доведите объем каждого раствора до 50 см³ дистиллированной

водой. К измерениям приступают через 10–15 мин в кювете с толщиной слоя 2 см.

Измерение оптической плотности стандартных растворов и построение градировочного графика. Приготовленные 6 стандартных растворов фотоколориметрируют при выбранном светофилт্রে (λ_{\max}) в кювете с толщиной слоя 2 см.

В дифференциальном методе раствором сравнения служит раствор, содержащий 0,1 мг меди в 50 см³ раствора соли меди. Для растворов с концентрацией меньшей, чем у раствора сравнения, используйте обратный порядок измерения: данные растворы условно примите за растворы сравнения и по ним установите отсчет 100 ручкой «установка 100». По отношению к этим растворам измерьте оптическую плотность раствора сравнения, полученные значения оптической плотности возьмите со знаком «минус».

Измерение оптической плотности каждого раствора повторите три раза. Полученные данные представьте в форме таблицы и графика зависимости оптической плотности от концентрации меди(II) (рис. 1).

Приготовление раствора с неизвестной концентрацией (контрольный раствор). К анализируемому раствору, выданному преподавателем, прилейте из бюретки 10 см³ 5%-го раствора аммиака и доведите объем до 50 см³ дистиллированной водой, тщательно перемешайте.

Через 10–15 минут фотометрируйте раствор относительно раствора меди(II) содержащего 0,1 мг меди в 50 см³. Измерения повторите три раза.

Вычисление фактора пересчета (F). Вычисляют значение фактора пересчета для каждого измерения светопоглощения A по формуле

$$F = C_i - C_o / A_i.$$

Вычисляют среднее значение ($F_{\text{ср}}$) полученных результатов.

Определение содержания меди(II) в растворе с помощью фактора пересчета (F). Измеряют светопоглощение анализируемого раствора, используя в качестве раствора сравнения содержащего 5 мг меди в 50 см³.

Концентрацию рассчитывают по формуле

$$C_x = A_x \cdot F + C_o,$$

где C_x – неизвестная концентрация меди(II), мг/мл; A_x – светопоглощение анализируемого раствора; F – фактор пересчета (средний результат); C_o – концентрация меди(II) в растворе сравнения, мг/мл.

Содержание меди(II), мг, в анализируемом растворе рассчитывают по формуле

$$m(\text{Cu}) = C_x \cdot V = \text{_____ мг},$$

где V – общий объем анализируемого раствора, см³.

Определение содержания меди(II) в растворе с помощью градуировочного графика. По среднему значению оптической плотности, используя градуировочный график, найдите содержание меди в анализируемом растворе.

При соблюдении основного закона светопоглощения градуировочный график представляет прямую линию, начало которой по оси концентраций смещено от нулевого положения на C_o . Измеряют светопоглощение контрольного раствора (A_x) относительно стандартного раствора (0,1 мг в 50 см³) и по графику определяют неизвестную концентрацию железа (C_x , мг/мл).

Рассчитывают массу меди(II) в анализируемом растворе по формуле

$$m(\text{Cu}) = C_x \cdot V = \text{_____}; \text{ мг},$$

где V – общий объем анализируемого раствора, см³.

Сравните полученные результаты. Узнав у преподавателя истинное содержание меди, вычислите относительную ошибку определения в обоих случаях.

3. Определение содержания меди(II) в исследуемом растворе методом добавок.

В две мерные колбы емкостью 50 см³ поместите по 5 см³ исследуемого раствора. В одну из колб добавьте 1 см³ стандартного раствора соли меди(II) (**раствор 1**), содержащего 1 мг/мл Cu^{+2} . В обе колбы прилейте по 10 см³ 5%-ного раствора аммиака, доведите водой до метки, тщательно перемешайте и измерьте оптическую плотность в кюветах с толщиной поглощающего слоя 2 см при λ_{max} ,

относительно раствора сравнения. Каждое измерение повторите 2–3 раза. Полученные данные представьте в указанной форме.

C_x	A_x				Среднее значение A_x	
$C_{x+доб}$	$A_{x+доб}$				Среднее значение $A_{x+доб}$	

Расчет содержания Cu(II) осуществите как по формуле, так и графическим путем.

а) Расчетная формула:

$$C(\text{Cu}^{+2}_{\text{в исслед. р-ре}}) = n \cdot C_{\text{ст}} \cdot A_x / (A_{x+доб} - A_x),$$

где $C_{\text{ст}}$ – концентрация стандартного **раствора 1**, 1 мг/50 мл; A_x – оптическая плотность разбавленного исследуемого раствора; $A_{x+доб}$ – оптическая плотность разбавленного исследуемого раствора с добавкой стандартного раствора меди(II); n – разбавление исходного исследуемого раствора в результате приготовления окрашенного аммиачного комплекса меди(II).

$$N = V_{(\text{разб. окраш. исслед. р-ра})} / V_{(\text{аликвота исходн. исслед. р-ра})}$$

в данном случае $n = 50/5 = 10$ раз.

Рассчитайте относительную погрешность метода добавок выполненного расчетным методом.

б) Для нахождения концентрации Cu^{+2} графически в методе добавок постройте на миллиметровой бумаге график зависимости оптической плотности от концентрации, где по оси X вместо нулевой точки отложите C_x , а масштаб задайте, откладывая вправо по оси X концентрацию добавки (рис. 2). Нулевую точку на оси X найдите на пересечении оси X и линии, соединяющей точки, соответствующие $A_x = kC_x$ и $A_{x+доб} = kC_{x+доб}$. Значение C_x по графику найдите, исходя из заданного масштаба. Учитывая разбавление исследуемого раствора (n) в процессе приготовления аммиачного комплекса

$$C_{\text{исслед. р-ра}} = C_x \cdot n.$$

Рассчитайте концентрацию меди(II) в исследуемом растворе и найдите относительную погрешность определения при использовании графического варианта метода добавок.

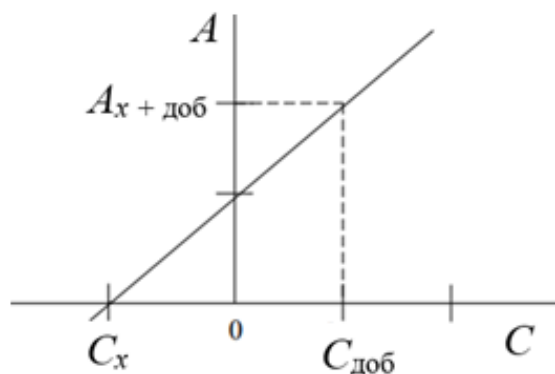


Рис. 2. Зависимость оптической плотности исследуемого раствора аммиаката меди(II) от концентрации добавки стандартного раствора Cu^{+2} (метод добавок)

4. Расчет концентрации меди(II) в исследуемом растворе методом сравнения. В основе метода сравнения лежит закон Бера и для расчетов используется отношение $A_x/C_x = A_{\text{ст}}/C_{\text{ст}}$. При этом, чем ближе будут значения A_x и $A_{\text{ст}}$, тем меньше будет погрешность определения. Для изучения влияния разницы концентраций A_x и $A_{\text{ст}}$ на величину погрешности в методе сравнения по результатам экспериментальных данных, полученных при построении градуировочного графика (п.2) сделайте соответствующие расчеты, составьте таблицу 3 по нижеприведенной форме и постройте график зависимости относительной погрешности анализа от разности концентраций $|C_x - C_{\text{ст}}|$. Сделайте вывод об оптимальной разнице концентраций стандартного и исследуемого растворов в методе сравнения.

Пример расчета: Согласно экспериментальным данным к градуировочному графику (п. 2), $C_{\text{ст}(1)}$ равной 0,05 мг/50 мл Cu^{+2} соответствует оптическая плотность $A_{\text{ст}(1)} = 0,05$. Оптическая плотность исследуемого раствора $A_x = 0,25$. Рассчитываем C_x по закону Бера относительно первого стандартного раствора $C_{x(1)} = A_x \cdot C_{\text{ст}(1)} / A_{\text{ст}(1)} = 0,25 \cdot 0,05 / 0,05 = 0,000625$ мг/50мл Cu^{+2} .

Далее рассматриваем C_x относительно второго ($C_{x(2)}$), третьего ($C_{x(3)}$) и т. д. стандартных растворов и вносим данные в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость относительной погрешности определения концентрации меди(II) методом сравнения от разницы концентраций исследуемого и стандартного растворов.

$C_{\text{ст}(1, 2, 3 \dots)},$ мг/50 мл	$C_{x(1, 2, 3 \dots)},$ мг/50 мл	$ C_x - C_{\text{ст}} $	% отн. $(C_x - C_{\text{ст}} / C_{\text{ст}}) \cdot 100$
0,05			
0,1			
и т.д.			

где C_x – концентрация исследуемого раствора, рассчитанная согласно закону Бера по значениям A_x , $A_{\text{ст}(1)}$, $A_{\text{ст}(2)}$, $A_{\text{ст}(3)}$ и т.д. (п. 3); $C_{\text{иссл}}$ – данные лаборанта.

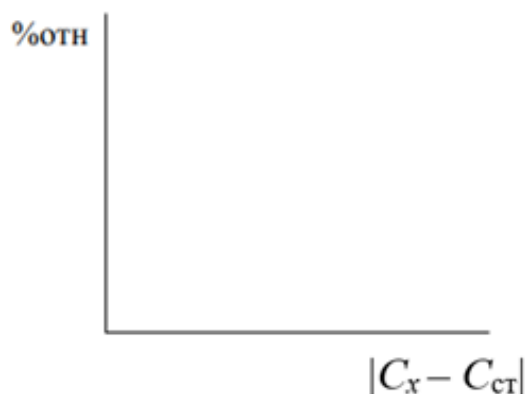


Рис. 2. Зависимость величины погрешности определения по методу сравнения от разницы концентраций стандартного и исследуемого растворов

5. Определение меди(II) в исследуемом растворе расчетным методом по закону Бугера – Ламберта – Бера. Молярный коэффициент поглощения аммиаката меди при длине волны 620 нм равен 120. Используя для расчетов закон Бугера – Ламберта – Бера $A_x = \epsilon l C_x$ рассчитайте концентрацию меди в моль/л, подставляя толщину слоя 2 см. Для пересчета C_x в [мг/50 мл] воспользуйтесь формулой

$$C_x(\text{мг/50 мл}) = C_x(\text{моль/л}) \cdot 50 \cdot M(\text{Cu}^{+2})$$

$$\text{или } C_x = A_x \cdot 50 \cdot M(\text{Cu}^{+2}) / \epsilon \cdot l.$$

Для расчета воспользуйтесь величиной A_x , полученной при определении меди методами градуировочного графика или добавок.

Рассчитайте погрешность определения меди расчетным путем с использованием молярного коэффициента поглощения.

В заключение работы составьте сводную таблицу погрешностей определения меди(II) различными способами.

Контрольные вопросы

1. Классификация методов молекулярно-абсорбционного анализа.
2. Классификация методов фотометрического анализа.
3. Фотоколориметрия. Сущность метода.
4. Сформулируйте основной закон светопоглощения и запишите его математическое выражение.
5. Как выбрать оптимальную длину волны для проведения фотометрического анализа?
6. Изложите способы определения концентрации в спектрофотометрии.
7. Приведите достоинства и недостатки метода градуировочного графика при определении концентрации вещества в анализируемых однотипных и разнотипных материалах.
8. Раскройте сущность метода сравнения при определении концентрации вещества в растворе.
9. Закон аддитивности светопоглощения и его использование для анализа двухкомпонентных смесей.
10. Что характеризует средний молярный коэффициент погашения и от каких факторов он зависит?

5. РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В основе рефрактометрического метода анализа лежит определение показателя преломления света на границе раздела различных сред. Преломление света на границе двух сред – это изменение направления и скорости распространения светового луча при переходе из одной среды в другую (рис. 1).

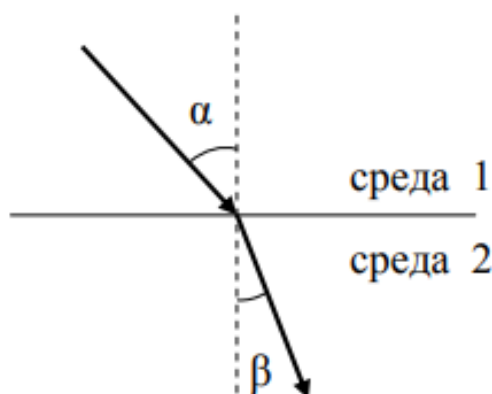


Рис. 1. Преломление светового луча на границе раздела сред

Если луч света переходит из вакуума или из воздуха в оптически более плотную среду (например, раствор), то угол падения всегда больше угла преломления, и наоборот.

Показатель преломления n среды 2 по отношению к среде 1 можно выразить как отношение скоростей света v в средах 1 и 2:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2}.$$

На величину показателя преломления влияют:

1) природа вещества, т. е. состав и строение его молекул;
 2) длина волны света (λ). В современных приборах измерение показателя преломления проводят при длине волны линии D спектра натрия при дневном свете ($\lambda = 589,3$ нм). Показатель преломления, определенный при 20°C и такой длине волны, обозначается индексом n_D^{20} ;

3) температура: при ее повышении показатель преломления уменьшается из-за уменьшения плотности исследуемого раствора, при ее понижении – увеличивается. Рекомендуемая температура для измерения $n - 20 \pm 0,3^\circ\text{C}$. Если измерения проводятся при другой температуре, то вносится поправка:

$$n' = n^{20} + (20 - t) \cdot 0,0002,$$

где t – рабочая температура;

4) внешнее давление (незначительно для твердых и жидких веществ);

5) тип растворителя и концентрация (для растворов).

Измерения показателя преломления обычно проводят на рефрактометрах Аббе, основанных на явлении полного внутреннего отражения (ПВО) на границе раздела двух сред при прохождении света из оптически более плотной среды в оптически менее плотную (например, из стекла в раствор). Угол ПВО — наименьший угол падения, при котором луч падающего света полностью отражается от поверхности раздела. Зная угол ПВО, можно определить показатель преломления исследуемого раствора:

$$n = \frac{1}{\sin \alpha_{\text{ПВО}}}.$$

Рефрактометр Аббе позволяет при менять освещение не монохроматическим, а белым светом благодаря встроенному компенсатору, отрегулированному таким образом, чтобы n отсчитывался для желтой D-линии натрия.

Настройка рефрактометра. Перед проведением измерений проверяют калибровку шкалы рефрактометра по эталонной жидкости, в качестве которой используют дистиллированную воду. на измерительную призму наносят несколько капель воды, закрывают осветительной призмой. Между двумя поверхностями призм не должно быть пузырьков воздуха. смотрят в окуляр и добиваются четкого изображения окулярной шкалы (рис. 2, а) поворотом окуляра влево или вправо. регулятор шкалы поворачивают до значения n , равного 1,3330 (это показатель преломления дистиллированной воды).

Так как показатель преломления сильно зависит от температуры, то в случае отличия от 20 °C на шкале устанавливают значение n , соответствующее рабочей температуре (табл. 1). Затем устраняют окраску линии свет/тень при помощи компенсатора и устанавливают ее на точку пересечения сетки (рис. 2, б).

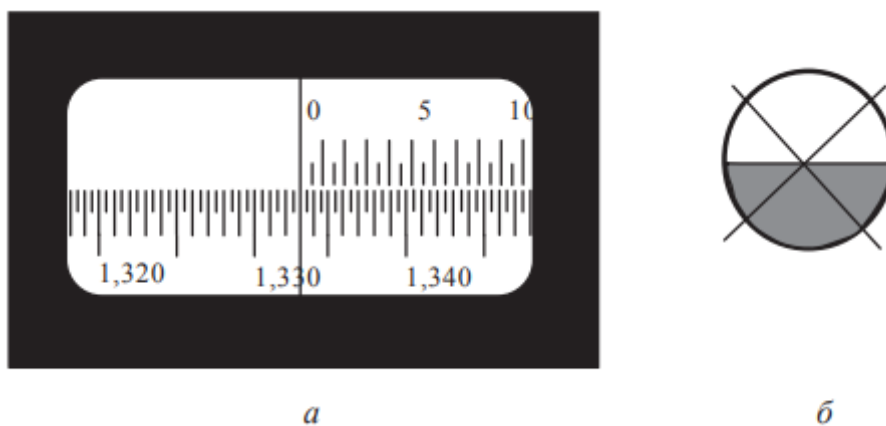


Рис. 2. Шкала окуляра (а) и вид в окуляре при совмещении границы свет/тень с точкой пересечения сетки (б)

Таблица 1

Показатель преломления дистиллированной воды
в зависимости от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	n	$t, ^\circ\text{C}$	n	$t, ^\circ\text{C}$	n
14	1,33346	19	1,33307	24	1,33261
15	1,33339	20	1,33299	25	1,33250
16	1,33331	21	1,33290	26	1,33240
17	1,33324	22	1,33280	27	1,33229
18	1,33316	23	0,33271	28	1,33217

При испытании на подлинность готовят раствор указанной в нормативных документах (НД) концентрации в определенном растворителе и далее поступают как при установлении n эталонной жидкости. Если исследуемое вещество представляет собой жидкость, на призму рефрактометра наносят 3–4 ее капли и поступают, как указано выше. Каждое измерение проводят не менее трех раз и вычисляют среднее значение n , которое сравнивают с интервалом значений показателя преломления, приведенным в НД; делают заключение о соответствии исследуемого вещества требованию НД по этому показателю. В табл. 2 приведены примеры веществ и соответствующие им значения показателя преломления. Для идентификации вещества необходимо определять показатель преломления с точностью до $\pm 0,001$ – $0,002$.

Критерием чистоты служит совпадение показателя преломления исследуемого препарата с надежно установленным и известным его значением. Чем больше разница между показателями основного

вещества и примеси, тем более чувствительным критерием чистоты служит показатель преломления.

Таблица 2

Показатели преломления 10 % растворов некоторых веществ при 20 °С (для желтой линии натрия)

Вещества	n	Вещества	n
Уксусная кислота	1,3402	Кодеина фосфат (1½ H ₂ O)	1,3510
Натрия тиосульфат (·5 H ₂ O)	1,3450	Аммония хлорид	1,3520
Калия йодид	1,3460	Натрия цитрат (5½ H ₂ O)	1,3480

В рефрактометрии используют два способа расчета концентрации вещества в растворе по измеренному показателю преломления: по рефрактометрическим таблицам и по фактору прироста показателя преломления (F).

1. Расчет концентрации по рефрактометрическим таблицам.

Между показателем преломления и концентрацией раствора существует определенная функциональная зависимость. Показатель преломления раствора складывается из показателей преломления растворителя и растворенного вещества. Если растворенное вещество – электролит, то имеет значение и степень электролитической диссоциации. Поэтому зависимость показателя преломления растворов от концентрации определяют для каждого отдельного вещества и составляют рефрактометрические таблицы, для чего готовят серию растворов с точной, постепенно возрастающей концентрацией. Количество растворов в серии зависит от используемой на практике концентрации. Определяют величину показателя преломления для каждого раствора не менее пяти раз. В таблицу вносят среднее значение из пяти определений. Измеряют показатель преломления испытуемого раствора и находят в таблице соответствующее ему значение концентрации. Если измеренный показатель преломления в таблице не приведен, проводится интерполирование.

Например, измеренный показатель преломления испытуемого раствора кальция хлорида 1,3442. Ближайшие табличные значения 1,3434 и 1,3445, соответствующие концентрациям 9 % и 10 %. Раз-

ность табличных показателей преломления ($1,3445 - 1,3434 = 0,0011$) соответствует 1 % концентрации. Разность найденного показателя преломления и одного из табличных значений (например, для 10 % раствора) $1,3445 - 1,3442 = 0,0003$ и соответствует x %. Отсюда

$$0,0011 - 1 \%$$

$$0,0003 - x$$

$$X = 0,0003 \cdot 1 : 0,0011 = 0,27 \%$$

Концентрация исследуемого раствора

$$C_x = 10 - 0,27 = 9,73 \%$$

Можно взять разность между табличным значением для 9 % раствора и найденным показателем преломления:

$$1,3442 - 1,3434 = 0,0008,$$

$$x = 0,0008 : 0,0011 = 0,73 \%$$

Конечный результат получается тот же самый:

$$C_x = 9 + 0,73 = 9,73 \%$$

2. Расчет концентрации растворов с помощью фактора F осуществляют по формуле (для одного растворенного вещества):

$$C_x = \frac{n_x - n_0}{F},$$

где n_x – показатель преломления раствора; n_0 – показатель преломления растворителя; F – фактор прироста показателя преломления, показывающий величину прироста n при увеличении концентрации раствора на 1 % (F определяется из рефрактометрических таблиц); C – концентрация раствора, %.

Например, анализируют раствор магния сульфата концентрации 25 %. На приборе получили значение показателя преломления $n = 1,3560$; показатель преломления растворителя $n_0 = 1,3330$. По справочной таблице находят $F = 0,00090$. Подставляют в вышеприведенную формулу и находят точное значение концентрации:

$$C = (1,3560 - 1,3330) : 0,00090 = 25,55 \%$$

Рассмотренные выше способы используют для расчета количественного содержания веществ в растворах, содержащих одно растворенное вещество.

Достоинства рефрактометрического метода: высокая точность, экспрессность, простота анализа.

Ограничение: невысокая чувствительность (концентрация не ниже 3–5 %).

Лабораторная работа 8

Количественный и качественный рефрактометрический анализ растворов, содержащих одно лекарственное средство

Цель работы: приобрести практический навык определения фактора показателя преломления и расчета содержания вещества в растворе. Усвоить технику выполнения качественного экспресс-анализа масел

Опыт 1. Определение фактора показателя преломления лекарственных препаратов

Оборудование: рефрактометр; аналитические весы; мерные колбы на 25 см³ – 6 шт.; пипетки; цилиндр на 50 см³ – 1 шт.

Реактивы: магний сернокислый 7-водный (MgSO₄·7H₂O) «х.ч.»; натрий хлористый (NaCl) «х.ч.»; натрий двууглекислый (NaHCO₃) «х.ч.»; вода деионизированная.

Объекты анализа (по выбору преподавателя):

растворы магния сульфата MgSO₄ концентраций 5 %, 10 %, 15 %, 20 %; растворы натрия хлорида NaCl концентраций 3 %, 4 %, 5 %, 6 %; растворы натрия гидрокарбоната NaHCO₃ концентраций 3 %, 4 %, 5 %, 6 %.

Ход анализа.

1. Приготовление испытуемых растворов

Готовят растворы MgSO₄, NaCl и NaHCO₃ указанных выше концентраций. Для этого рассчитывают и берут навески веществ на аналитических весах, количественно переносят в мерные колбы вместимостью 25 см³. Растворы доводят до метки деионизированной водой и перемешивают. Заполняют колонки 1–4 табл. 3.

Таблица 3

Результаты определения фактора показателя преломления ($n_0 = 1,3330$)

№ п/п	Препарат	C, %	$m_{\text{нав}}$, г	\bar{n} (из 3 измерений)	$F = \frac{\bar{n} - n_0}{C, \%}$
1	2	3	4	5	6
1	MgSO ₄	5			
2		10			
3		15			
4		20			

$\bar{F}(\text{MgSO}_4) =$					
5	NaCl				
6					
7					
8					
$\bar{F}(\text{NaCl}) =$					
9	NaHCO ₃				
10					
11					
12					
$\bar{F}(\text{NaHCO}_3) =$					

2. Измерения показателя преломления и вычисления

Измеряют показатели преломления растворов препаратов с использованием рефрактометра. Каждое измерение проводят не менее трех раз. Рассчитывают значения фактора показателя преломления для каждой концентрации, заполняют колонки 5–6 табл. 3. Рассчитывают среднее значение \bar{F} для каждого препарата. Если значения F сильно отличаются друг от друга, то для каждой концентрации приводится свой фактор показателя преломления.

Опыт 2. Анализ концентрированных растворов рефрактометрическим методом

Оборудование: рефрактометр; пипетки.

Реактивы: натрий хлористый (NaCl, «х.ч.»); гексаметиленetetрамин (уротропин), «х.ч.»; натрия тиосульфат (Na₂S₂O₃), «х.ч.»; глюкоза безводная, «х.ч.»; вода деионизированная.

Объекты анализа (по выбору преподавателя): 10 % раствор натрия хлористого NaCl; 40 % раствор гексаметилентетрамина (уротропина); 30 % раствор натрия тиосульфата Na₂S₂O₃; 5 % раствор глюкозы безводной

Ход анализа

1. Измерение показателей преломления

Измеряют показатели преломления двух концентрированных растворов с использованием рефрактометра. Каждое измерение проводят не менее трех раз, вычисляют среднее значение \bar{n} до тре-

тьего-четвертого знака после запятой. Заполняют колонки 1–5 табл. 4.

Таблица 4

Результаты анализа концентрированных растворов

Препарат	C, %	n (3 измерения)	\bar{n}	C, %	$C_{\text{табл}}$, %
1	2	3	4	5	6

2. Расчет концентрации

Рассчитывают концентрацию растворов двумя способами:

1) по формуле

$$C, \% = \frac{\bar{n} - n_0}{F},$$

где n_0 – показатель преломления растворителя ($n_0 = 1,3330$); значение F берется из рефрактометрических таблиц.

Результаты вычислений заносят в кол. 6 табл. 4.

2) по рефрактометрическим таблицам:

по измеренному показателю преломления в рефрактометрической таблице находят соответствующее ему значение концентрации для данного вещества. Если измеренный показатель преломления в таблице не приведен, проводится интерполирование (см. теоретическую часть по рефрактометрии). Заполняют колонку 7 табл. 4.

Делают заключение о качестве изготовления этих растворов, сравнивая полученные результаты с табличными величинами (табл. 5).

Таблица 5

Показатели преломления и рефрактометрические факторы
для некоторых концентрированных растворов

Раствор	Концентрация C , %	n	F
Глюкозы безводной	3,52	1,3380	Для 5 % раствора 0,00142
	4,23	1,3390	
	4,93	1,3400	
	5,63	1,3410	
	6,34	1,3420	
	7,04	1,3430	
	7,75	1,3440	
Натрия хлористого	8,51	1,3470	Для 10 % раствора 0,00164
	9,14	1,3480	
	9,78	1,3490	
	10,41	1,3500	
	11,05	1,3510	
	11,70	1,3520	
	12,35	1,3530	
Натрия тиосульфата	27,8	1,3660	Для 30 % раствора 0,00120
	28,2	1,3670	
	29,0	1,3680	
	30,0	1,3690	
	31,0	1,3700	
	32,0	1,3710	
	33,0	1,3720	
Гексаметилентетра- мина	36,68	1,3960	Для 40 % раствора 0,00172
	37,24	1,3970	
	37,81	1,3980	
	38,37	1,3990	
	38,94	1,4000	
	39,50	1,4010	
	40,07	1,4020	

3. Укрепление или разбавление растворов

В случае превышения отклонений проводят расчеты, соответствующие укреплению или разбавлению растворов до приведения их к соответствию с заявленными концентрациями по формулам:
Объем воды ($V_{\text{доб}}$, см³), необходимый для разбавления раствора:

$$V_{\text{доб}} = \frac{V_p \cdot (C, \%_{\text{факт}} - C, \%_{\text{заявл}})}{C, \%_{\text{заявл}}},$$

где V_p – объем исходного раствора, см^3 .

Масса вещества ($m_{\text{доб}}$, г) для укрепления раствора:

$$m_{\text{доб}} = \frac{V_p \cdot (C, \%_{\text{факт}} - C, \%_{\text{заявл}})}{100 \cdot \rho_{20} - C, \%_{\text{заявл}}},$$

где ρ_{20} – плотность раствора при 20°C , г/см^3 .

В соответствии с расчетами проводят необходимые действия – разбавляют или укрепляют растворы, после чего опять измеряют их показатели преломления и сравнивают с табличными. В выводах делают заключение о соответствии заявленной и действительной концентрации растворов.

Опыт 3. Экспресс-анализ подлинности и свежести масел, используемых в фармации

Критерием чистоты фармацевтического масла служит совпадение его показателя преломления с надежно установленным и известным значением $n_{\text{табл}}$ (табл. 6). По значению показателя преломления определяют подлинность масла и судят о его свежести, с порчей масла показатель преломления повышается.

Таблица 6

Показатели преломления и плотности масел

Масло	$n_{\text{табл}}$ (при 20°C)	ρ_{20} , г/дм^3
Кокосовое	1,4497	925
Пальмовое	1,4545	923
Горчичное	1,470–1,474	913–923
Рапсовое	1,472–1,476	908–915
Подсолнечное	1,470–1,475	917–920
Льняное	1,480–1,487	926–936
Пихтовое	1,469–1,472	897
Репейное	1,476–1,479	860

Оборудование: рефрактометр; пипетки.

Объекты анализа (по выбору преподавателя): подсолнечное масло; репейное масло; пихтовое масло.

Ход анализа.

Измеряют показатели преломления двух масел с использованием рефрактометра. Каждое измерение проводят не менее трех раз и вычисляют среднее значение \bar{n} до четвертого знака после запятой. Сравнивают полученное значение с табличным (табл. 3). Заполняют табл. 7.

Таблица 7

Результаты анализа фармацевтических масел

Масло	n (3 измерения)	\bar{n}	$n_{\text{табл}}$	Δn

В выводах делают заключение о подлинности и свежести исследованных масел

Контрольные вопросы

1. Какое явление называют рефракцией?
2. Чем объясняется поляризация молекул при прохождении света через среду?
3. Почему происходит преломление луча света на границе раздела сред?
4. От чего зависит величина показателя преломления?
5. Как зависит показатель преломления раствора от концентрации?
6. От каких факторов зависит удельная рефракция и зависимость ее от различных факторов?
7. Как можно вычислить молярную рефракцию, и для решения каких аналитических задач она применяется?
8. Как можно с помощью рефрактометрического анализа идентифицировать вещество?
9. Какие методы количественного анализа используют в рефрактометрии?
10. Какие типы рефрактометров используют для анализа?

6. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основная литература

1. Газенаур, Е. Г. Методы исследования материалов / Е. Г. Газенаур, Л. В. Кузьмина, В. И. Крашенинин. – Кемерово : Кемеровский государственный университет, 2013. – 336 с. – ISBN 9785835315789. – URL:

http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=232447

2. Ярышев Н. Г. Физические методы исследования и их практическое применение в химическом анализе / Н. Г. Ярышев, Ю. Н. Медведев, М. И. Токарев и др. – Издание второе, переработанное и дополненное. – Москва : Прометей, 2015. – 196 с. : схем., ил., табл. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=426720> (дата обращения: 11.06.2025). – ISBN 978-5-9906134-6-1. – Текст : электронный.

3. Луков, В. В. Физические методы исследования в химии / В. В. Луков, И. Н. Щербаков. – Ростов-на-Дону : Издательство Южного федерального университета, 2016. – 216 с. – ISBN 9785927520237. – URL:

http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=461932

4. Звеков, А. А. Спектральные методы исследования в химии / А. А. Звеков, В. А. Невоструев, А. В. Каленский ; Министерство образования и науки РФ ; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кемеровский государственный университет». – Кемерово : Кемеровский государственный университет, 2015. – 124 с. – ISBN 9785835318230. – URL:

http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=437497

2. Дополнительная литература

1. Величко, А. А. Методы исследования микроэлектронных и наноэлектронных материалов и структур. Ч. 2 : учебное пособие / А. А. Величко, Н. И. Филимонова ; Новосиб. гос. техн. ун-т. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2014. – 225, [1] сил с. – ISBN 9785778225343. – URL:

<http://library.kuzstu.ru/meto.php?n=208144.pdf&type=nstu:common>
(дата обращения: 11.06.2025). – Текст : электронный.

2. Хребтова, С. Б. Физические методы исследования вещества / С. Б. Хребтова, А. Т. Телешев, Н. Г. Ярышев ; Министерство образования и науки Российской Федерации ; Московский педагогический государственный университет. – Москва : МПГУ, 2015. – 20 с. – ISBN 9785426303294. – URL: http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=472856

3. Каныгина, О. Н. Физические методы исследования веществ / О. Н. Каныгина, А. Г. Четверикова, В. Л. Бердинский ; Министерство образования и науки Российской Федерации ; Кафедра общей физики. – Оренбург : ОГУ, 2014. – 141 с. – URL: http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=330539