

Міністерство освіти і науки України
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ДНІПРОВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»



АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

Методичні рекомендації
до виконання лабораторних робіт за темою
«Інструментальні методи аналізу»
з дисципліни студентами спеціальності
161 «Хімічні технології та інженерія»

Дніпро
НТУ
2021

**Міністерство освіти і науки України
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ДНІПРОВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**

**ФАКУЛЬТЕТ ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ І ТЕХНОЛОГІЙ
*Кафедра хімії***

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

Методичні рекомендації

до виконання лабораторних робіт за темою
«Інструментальні методи аналізу»
з дисципліни студентами спеціальності
161 «Хімічні технології та інженерія»

Дніпро
НТУ
2021
2

Светкіна О.Ю.

Аналітична хімія. Методичні рекомендації до виконання лабораторної робіт за темою «Інструментальні методи аналізу» з дисципліни студентами спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» Упоряд.: О.Ю. Светкіна, О.Б. Нетяга, Г.В. Тарасова. – Д.: НТУ «Дніпровська політехніка», 2021. – 50 с.

Упорядники:

О.Ю. Светкіна, проф. (Передмова. Розділ 1, 6);

О.Б. Нетяга, ст. викл. (Розділ 2, 3);

Г.В. Тарасова, асистент (Розділ 4, 5).

Затверджено редакційною радою (протокол № 9 від 10.09.21) за поданням науково-методичною комісією зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія (протокол № 1 від 30.08.2021 р.).

Методичні рекомендації покликані допомогти студентам у виконанні лабораторної робіт за темою «Інструментальні методи аналізу» з дисципліни «Аналітична хімія». Рекомендації відповідають вимогам освітньо-кваліфікаційної програми підготовки бакалавра спеціальностей 161 «Хімічні технології та інженерія».

Відповідальний за випуск завідувач кафедри хімії, проф. О.Ю. Светкіна

ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Передмова

Для визначення вмісту будь-якого компонента в досліджуваній речовині обирають оптимальний для того чи іншого випадку метод аналізу. Вибір залежить від концентрації та хімічних властивостей компонента, який визначають, від характеру роботи (окремих аналізів або серія дослідів), від необхідної точності аналізу.

Методи аналізу поділяються на **хімічні**, **фізико-хімічні** та **фізичні** залежно від того, який тип досліджень при цьому переважає – хімічні реакції чи фізичні процеси. Фізико-хімічні та фізичні методи об'єднують під назвою інструментальних, тому що вони зазвичай передбачають застосування приладів та вимірювальних інструментів.

Для проведення аналізу фізико-хімічним методом використовують найбільш характерні властивості речовин, утворених унаслідок хіміко-аналітичних реакцій, серед яких, наприклад, світлопоглинання забарвлених сполук. Завдяки таким властивостям можна отримати сигнали від фізичного приладу, за якими виявляють та вимірюють концентрацію певної речовини.

Зазвичай такий сигнал речовини виникає на тлі інших компонентів досліджуваної суміші. Отже, беруть до уваги сумарний сигнал: $X + X_{\text{ф}}$, де X – сигнал речовини, наявність якої визначають; $X_{\text{ф}}$ – сигнал фону, який іде від усіх супутніх речовин.

Під час роботи приладів спостерігаються шуми, тобто сигнали, породжувані самим приладом (перешкоди). Ці шуми здатні посилювати сигнал, який іде від фону. Щоб обчислити величину сигналу X , проводять «**холостий**» дослід, скориставшись розчином порівняння (фоновим розчином), який містить усі компоненти, крім аналізованої речовини. Сигнал X обчислюють за такою формулою:

$$X = (X + X_{\text{ф}}) - X_{\text{ф}}$$

До інструментальних методів аналізу відносять оптичні, електрохімічні, радіометричні, хроматографічні, мас-спектрометричні та ін.

Оптичні методи мають у своїй основі вимірювання **світлопоглинання** сполук. Це фотокolorиметрія, спектрофотометрія, абсорбційна спектроскопія або **світловипромінювання**, або спектральний аналіз, який передбачає вивчення спектрів, що випромінюються аналізованою речовиною під впливом полум'я, електричної дуги або іскри.

Електрохімічні методи. До цієї групи методів відносять кондуктометрію (вимірювання електропровідності розчинів), потенціометрію (визначення ЕРС гальванічного елемента), полярографію (вивчення залежності сили струму, який проходить через розчин, від зміни напруги), електроваговий аналіз (визначення маси речовини, виділеної на електроді під впливом електролізу розчину) та ін.

Радіометричні методи включають активаційний аналіз, радіометричне титрування, метод ізотопного розбавлення. Вони базуються на вимірюванні радіоактивності аналізованої речовини.

Хроматографічні методи мають у своїй основі явище адсорбції. Хроматографія характерна можливістю здійснювати розділення речовин. У кількісному аналізі використовують методи сорбційної, осадкової та розподільної хроматографії, кожен з них у свою чергу поділяється на ряд окремих методів аналізу.

Мас-спектрометричний аналіз базується на здатності газоподібних іонів розділятися у магнітному полі, що зумовлено відношенням величин m/e , де m – маса іона, e – заряд іона. Іонізація молекул у газі відбувається під дією потоку електронів.

Беручи до уваги величину відношення m/e визначають масове число іона, а, враховуючи інтенсивність відповідного сигналу, обчислюють концентрацію іонів у речовині.

Фізико-хімічні методи мають більш високу порівняно з класичними методами чутливість, тому в практиці їх застосування, як правило, обмежуються незначною кількістю аналізованої речовини, а вміст шуканого елемента в зразку може бути надзвичайно малим.

Завдяки високій вибірковості інструментальних методів у багатьох випадках відпадає необхідність відділяти шуканий компонент від інших складових частин аналізованої речовини.

Кожен окремий аналіз при застосуванні інструментального методу проводиться досить швидко (протягом кількох хвилин), у той час як гравіметричний аналіз триває кілька годин. Таким чином, інструментальні методи аналізу відзначаються експресивністю, вибірковістю та високою чутливістю. Застосування цих методів дає можливість автоматизувати аналітичні дослідження і тому вони набули поширення як засіб контролю виробничих процесів.

Інструментальні методи аналізу в цілому забезпечують не дуже високу точність результатів, похибка становить $\pm 5\%$. Набагато більшу точність показують хімічні методи (особливо гравіметрія), і тому їх використовують для

перевірки та калібрування приладів для виконання аналізу інструментальними методами.

1. ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Теоретичні положення

В основі потенціометричного методу лежить залежність величини рівноважного електродного потенціалу від активності потенціалвизначальних іонів у розчині. Ця залежність виражається рівнянням Нернста, тобто

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a(\text{Me}^{n+}),$$

де $a(\text{Me}^{n+})$ – активність іонів металу в розчині, моль/л; $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0$ – стандартний електродний потенціал, В.У

Вимірювання потенціалу окремого електрода практично неможливе, тому вимірюють ЕРС гальванічного елемента, який складається з індикаторного електрода й електрода порівняння, занурених в аналізований розчин.

Електрод, потенціал якого залежить від концентрації іонів, які перебувають у розчині, називається **індикаторним**.

Електрод, потенціал якого не залежить від складу аналізованого розчину, і тому має постійне значення, називають **електродом порівняння**.

Вимірювання величини ЕРС гальванічного елемента (різниці потенціалів катода φ_K й анода φ_A), тобто

$$EPC = \varphi_K - \varphi_A,$$

дає можливість обчислити потенціал індикаторного електрода, беручи до уваги сталу величину потенціалу електрода порівняння, взяту з довідкової літератури.

Індикаторними в потенціометрії найчастіше слугують електроди **першого роду** та **індиферентні електроди**.

Метал, занурений у розчин солі того самого металу, відносять до **електродів першого роду**.

Індиферентним називають платиновий або золотий електрод, занурений у розчин, котрий містить будь-яку окисно-відновну систему. Потенціал такого електрода залежить від природи окисно-відновної системи, а також від співвідношення активностей її окисненої (*Ox*) та відновленої (*Red*) форм.

Рівняння Нернста, яке описує цей випадок, ($T = 298 \text{ K}$), має такий вигляд:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(Ox)}{a(Red)},$$

де φ – рівноважний електродний потенціал окисно-відновної системи, В; φ^0 – стандартний електродний потенціал окисно-відновної системи, В; n – кількість електронів, прийнятих окисненою формою системи при переході до відновленої; $a(Ox)$ – активність окисненої форми системи, моль / л; $a(Red)$ – активність відновленої форми системи, моль / л.

Потенціали будь-яких електродів вимірюють відносно стандартного водневого електрода, потенціал якого умовно вважають рівним нулю. Разом з тим, використовувати стандартний водневий електрод як електрод порівняння незручно, бо через нього необхідно пропускати струм газоподібного водню під певним тиском. З цієї причини в потенціометрії найчастіше електродами порівняння слугують **каломельний і хлоросрібний**, потенціали яких по відношенню до стандартного водневого електрода точно відомі. Їх відносять до **електродів другого роду**.

Електрод другого роду являє собою метал, який перебуває в контакті з важкорозчинною сіллю того самого металу, занурений в розчин, що містить аніони, однойменні важкорозчинній солі.

Для прикладу розглянемо хлоросрібний електрод (рис.1). Хлоросрібний електрод складається з срібного дроту, покритого шаром важкорозчинної солі $AgCl$ і зануреного в насичений розчин калій хлориду. Електричний контакт між електродом та аналізованим розчином здійснюється через мікросцілину, тому змішування розчинів не відбувається і потенціал електрода залишається сталим. Він визначається полуреакцією, що протікає на поверхні срібного дроту:

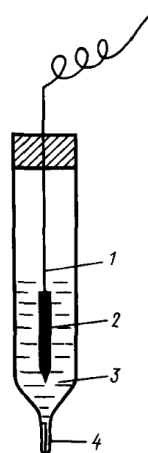
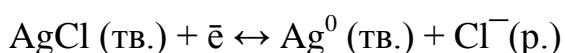


Рис. 1 Схема хлоросрібного електрода:
1 – срібний дріт; 2 – шар важкорозчинної солі $AgCl$;

3 – розчин KCl; 4 – мікрощілина

Залежність електродного потенціалу від активностей іонів аргентуму і хлорид іонів описується рівнянням Нернста, тобто

$$\varphi (\text{Ag}/\text{Ag}^+) = \varphi^0 (\text{Ag}/\text{Ag}^+) + 0,059 \cdot \lg a(\text{Ag}^+)$$

Активність Ag^+ в розчині визначають з добутку активностей $K_s^T(\text{AgCl})$ і розраховують наступним чином:

$$K_s^T (\text{AgCl}) = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)$$

$$a(\text{Ag}^+) = K_s^T (\text{AgCl}) / a(\text{Cl}^-)$$

Підставляємо активність катіонів аргентуму в рівняння Нернста, що наведене вище і обчислюємо рівноважний електродний потенціал хлоросрібного електрода наступним чином:

$$\varphi (\text{Ag}/\text{Ag}^+) = \varphi^0 (\text{Ag}/\text{Ag}^+) + 0,059 \cdot \lg K_s^T (\text{AgCl}) / a(\text{Cl}^-) =$$

$$\varphi^0 (\text{Ag}/\text{Ag}^+) + 0,059 \cdot \lg K_s^T (\text{AgCl}) - 0,059 \lg a(\text{Cl}^-).$$

$$\varphi (\text{Ag}/\text{Ag}^+) = \varphi^0 (\text{Ag}/\text{Ag}^+) - 0,059 \lg a(\text{Cl}^-).$$

Значення рівноважного електродного потенціалу електрода другого роду є величиною постійною і його можна знайти в довідковій літературі.

У кількісному аналізі застосовують методи прямої потенціометрії і потенціометричного титрування.

Пряма потенціометрія передбачає вимірювання *ЕРС* гальванічного елемента та обчислення за допомогою рівняння Нернста концентрації іонів, які визначають потенціал у розчині. Для цього необхідно точно визначити величину електродного потенціалу в умовах сталої температури, відсутності в розчині солей, що заважають та ін.

При **потенціометричному титруванні** в точці еквівалентності відбувається різка зміна величини потенціалу індикаторного електрода φ , так званий стрибок потенціалу (рис. 2), на якому знаходять точку еквівалентності.

Вимірювання *ЕРС* при цьому методі потребує меншої точності, тому що це тільки інструмент для визначення точки еквівалентності при титруванні аналізованого розчину будь-яким відповідним робочим розчином.

Потенціометричне титрування передбачає проведення реакцій нейтралізації, окиснення-відновлення, комплексоутворення та осадження із застосуванням майже всіх робочих розчинів, зазвичай відомих у практиці титриметричного аналізу.

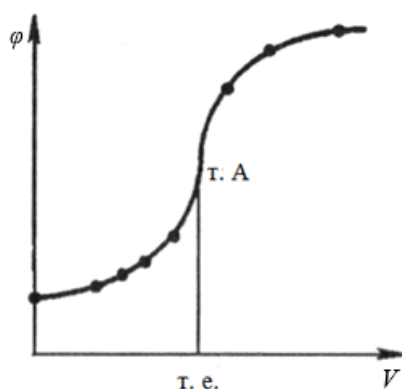


Рис. 2. Крива потенціометричного титрування:

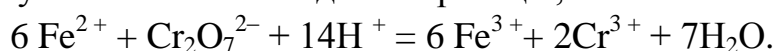
φ – потенціал індикаторного електрода, В; V – об'єм робочого розчину, мл; т. А – середина стрибка потенціалу; т. е. – точка еквівалентності

Лабораторна робота № 1

Потенціометричне визначення вмісту Fe^{2+} в розчині

Мета роботи: визначити вміст Fe^{2+} в аналізованому розчині.

Вміст феруму (II) визначають шляхом потенціометричного титрування аналізованого розчину робочим розчином $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у кислому середовищі. Під час титрування відбувається окисно-відновна реакція, тобто



Платиновий електрод виконує функцію індикаторного, електродом порівняння слугує хлоросрібний електрод.

Експериментальна частина

Прилади і реактиви: рН-метр, налаштований на режим вимірювання ЕРС гальванічних елементів. Платиновий електрод. Хлоросрібний електрод. Робочий розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Водний розчин сульфатної кислоти розведений 1:4. Склянка для робочого розчину. Бюретка на 25 мл. Скляна паличка. Склянка на 100 мл для потенціометричного титрування. Мийниця з дистильованою водою.

Розчин, отриманий студентом в якості задачі, кількісно переносять в потенціометричну комірку і доливають туди 5 мл водного розчину H_2SO_4 (1:4) і 40 мл дистильованої води. Перемішують розчин.

Занурюють електроди в приготований розчин і виконують перше вимірювання ЕРС гальванічного елемента.

Потім в потенціометричну комірку доливають розчин $K_2Cr_2O_7$ порціями по 0,5 мл і після додавання кожної порції та ретельного перемішування розчину вимірюють і записують значення ЕРС гальванічного елемента в табл. 1. За цими даними будують графік (рис.3).

Таблиця 1

Результати потенціометричного титрування

Vp-ну $K_2Cr_2O_7$, мл				
ЕРС, В				
ΔE , В				
$\Delta E/\Delta V$				

Вимірювання завершують у той момент, коли декілька останніх значень ЕРС будуть приблизно однаковими, тобто на кривій титрування закінчується стрибок.

За кривою титрування знаходять об'єм розчину $K_2Cr_2O_7$ (V_e), відповідний точці еквівалентності. Для цього проводять пряму АВ так, щоб на графіку площі S_1 та S_2 були однаковими. Перетин прямої АВ з кривою титрування дає точку еквівалентності (т. е.). Кількість Fe^{2+} в грамах обчислюють за такою формулою:

$$m(Fe^{2+}) = \frac{V_e \cdot N(K_2Cr_2O_7) \cdot m_e(Fe^{2+})}{1000},$$

де $N(K_2Cr_2O_7)$ – нормальність розчину $K_2Cr_2O_7$, моль/л; $m_e(Fe^{2+})$ – маса окисно-відновного еквівалента феруму, г/моль

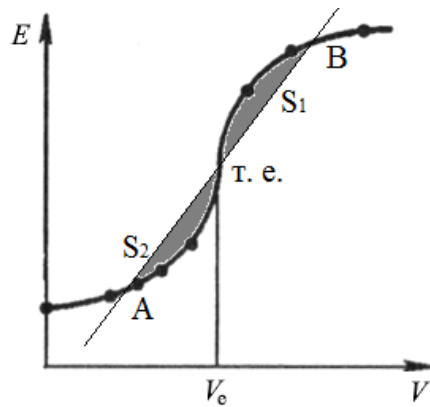


Рис. 3. Крива потенціометричного титрування розчину Fe^{2+} розчином $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Більш точно можна визначити точку еквівалентності, встановивши максимум **диференціальної кривої** потенціометричного титрування.

Для цього будують криву в координатах $V - \Delta E / \Delta V$, де ΔE і ΔV – відповідно різниця величин ЕРС та об'єму розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ між відмітками двох сусідніх точок титрування. Максимум на диференціальній кривій відповідає точці еквівалентності (рис. 4).

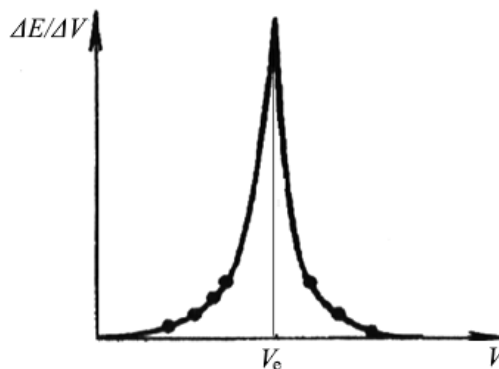


Рис. 4. Диференціальна крива потенціометричного титрування

Контрольні питання

1. Електроди яких типів використовуються в потенціометрії?
2. Що являє собою електрод порівняння?
3. Від якого показника залежить потенціал індикаторного електрода?
4. Який електрод називають електродом першого роду?
5. Від яких параметрів залежить потенціал індиферентного електрода?
6. У чому полягає різниця між прямою потенціометрією та потенціометричним титруванням

2. рН-МЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Теоретичні положення

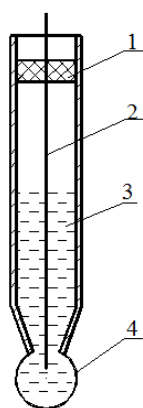
Один із досить поширених способів потенціометричного методу аналізу – рН-метрія, що передбачає вимірювання концентрація іонів водню в аналізованому розчині.

Найчастіше в якості індикаторного електрода в рН-метрії використовують **скляний електрод**. Цей електрод являє собою скляну трубку, яка закінчується тонкостінною кулькою, виготовлену із скла спеціального складу (рис. 5).

Усередину кульки наливають будь-який буферний розчин¹ і туди поміщають електрод, який слугує провідником електричного струму (наприклад, платиновий дріт).

Завдяки здатності скла обмінювати наявні в ньому іони натрію, на іони водню, які містяться в розчині, на внутрішній і зовнішній поверхнях скляної кульки встановлюється іонна рівновага, під впливом якої там створюється потенціал. Склад розчину всередині скляного електрода незмінний, тому його потенціал це функція потенціалу тільки зовнішньої поверхні скляної кульки.

Потенціал скляного електрода за певних значень рН (приблизно від 1 до 10) є лінійною функцією величини рН. рН-метрія має два різновиди застосування: точне вимірювання величини рН з подальшим обчисленням $[H^+]$ та рН-метричне титрування.



¹ Буферними системами називають розчини, які здатні зберігати постійну концентрацію йонів Гідрогену, тобто значення рН середовища, при додаванні до них невеликих кількостей кислоти чи лугу або при їх розбавлянні.

Рис. 5. Схема скляного електрода:

1– пробка; 2 – металевий електрод; 3 – буферний розчин; 4 – кулька із спеціального скла.

Визначення величини рН проводять за допомогою спеціальних приладів – рН-метрів. Вони включають блок живлення, електронний підсилювач сигналу та вимірювальну схему. Шкала приладу проградуїрована в одиницях рН.

Електронний підсилювач потрібний для того, аби, долаючи великий опір скла електрода, посилити сигнал, необхідний для вимірювання.

Лабораторна робота № 2

рН-метричне визначення вмісту сульфатної кислоти в розчині

Метою роботи є визначення вмісту сульфатної кислоти в аналізованому розчині методом його рН-метричного титрування робочим розчином NaOH.

Експериментальна частина

Прилади і реактиви: рН-метр. Скляний електрод. Хлоросрібний електрод. Робочий розчин NaOH. Буферні розчини. Бюретка на 25 мл. Склянка на 100 мл для титрування. Мийниця з дистильованою водою. Склянки для робочого розчину NaOH і буферних розчинів.

1. Налаштування рН-метру за допомогою двох буферних розчинів

1. Буферні розчини наливають у склянки об'ємом 100 мл приблизно на 1/3.
2. Промивають скляний і хлоросрібний електроди дистильованою водою, а залишки води видаляють з промитої поверхні фільтрувальним папером.
3. Занурюють електроди в перший буферний розчин.
4. Перемикають прилад на діапазон значень вимірювання рН, відповідних буферному розчину.
5. Ручкою «налаштування за буферним розчином» встановлюють стрілку приладу на значення рН відповідного буферного розчину.
6. Виймають електроди, промивають, обсушують фільтрувальним папером і занурюють у другий буферний розчин. Вмикають відповідний діапазон значень, вимірюють рН і записують результати в табл. 2.

Таблиця 2

Результати вимірювання рН за допомогою буферних розчинів

рН буферних розчинів	Виміряні значення рН				

7. Якщо виміряне значення не збігається з рН другого буферного розчину, то знову ручкою "налаштування за буферним розчином" встановлюють стрілку на його значення.

8. Виймають електроди, промивають, просушують фільтрувальним папером і поміщають у перший буферний розчин. Виміряне значення рН записують у таблицю. У разі розбіжності виміряного значення з рН цього буферного розчину повторюють дії, починаючи з пункту 6.

Коли зафіксовано збіг результату з номінальним значенням рН з точністю $\pm 0,05$ рН, то вважають рН-метр налаштованим і готовим до подальшої роботи.

2. Титрування сульфатної кислоти лугом

Розчин сульфатної кислоти, виданий в якості задачі, кількісно переносять в чисту склянку об'ємом 100 мл.

Скляний і хлоросрібний електроди занурюють у розчин.

Відлік проводять за шкалою приладу після того, як показ рН набуде сталого значення і записують результат у табл. 3

Бюретку заповнюють робочим розчином NaOH. Доливають розчин NaOH до розчину H_2SO_4 порціями по 0,5 мл. Після додавання кожної порції перемішують розчин склянкою паличкою, яку не виймають до закінчення досліду. Проводять відлік рН за шкалою приладу після того, як покази набудуть сталих значень.

Записують у таблицю об'єм робочого розчину NaOH, доданого до розчину H_2SO_4 , і відповідне йому значення рН в таблицю 3, наприклад:

Таблиця 3

Результати титриметричного визначення вмісту H_2SO_4 в розчині

V(NaOH),мл	0	5,0	9,0	9,5	10,5
рН	1,00	1,31	2,00	2,31	11,69

7. Будують криву титрування сульфатної кислоти розчином луку (рис.6).

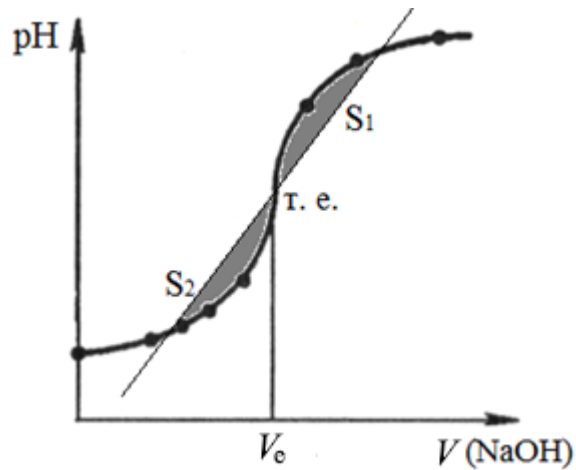


Рис. 6. Крива титрування сульфатної кислоти лугом.

Побудувавши графік титрування знаходять на кривій точку еквівалентності (проводять січну лінію так, щоб площі S_1 та S_2 приблизно дорівнювали одна одній), за якою визначають еквівалентний об'єм $V_e(\text{NaOH})$.

Обчислюють масу сульфатної кислоти за такою формулою:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{V_e \cdot N(\text{NaOH}) \cdot m_e(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000} \text{ г},$$

де $N(\text{NaOH})$ – нормальна концентрація робочого розчину натрій гідроксиду;
 $m_e(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – маса еквівалента сульфатної кислоти.

Контрольні питання

1. Які електроди використовують у рН-метрії?
2. Яку будову має скляний електрод?
3. Завдяки чому утворюється потенціал скляного електрода?
4. Скільки буферних розчинів потрібно для налаштування рН-метра?
5. Який параметр можна визначити за графіком титрування кислоти лугом?

3. КОНДУКТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Теоретичні положення

Кондуктометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні електричної провідності розчину L , яка є мірою здатності речовини проводити електричний струм під дією зовнішнього електричного поля:

$$W = I / U = 1 / R$$

де W - електропровідність розчину, См (сіменс); I - сила струму, що проходить через розчин, А; U -прикладена напруга, В; R - опір розчину, Ом.

Тобто аналітичним сигналом є електропровідність розчину або його опір. Сигнал утворюється в міжелектродному просторі за рахунок дисоціації молекул на іони або міграції іонів під дією зовнішнього джерела напруги. Тому методом кондуктометрії можна аналізувати тільки розчини електролітів.

Опір R шару розчину електроліту між електродами прямо пропорційний відстані між електродами l , питомому опору розчину ρ і обернено пропорційний площі електродів S

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

Питомий опір ρ є характеристикою розчину, як провідника і представляє собою опір розчину при l і S , що дорівнюють 1. Величина, обернена до питомого опору, називається питомою електричною провідністю κ

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

Таким чином κ - це електрична провідність 1 см³ розчину, що знаходиться між електродами площею $S = 1$ см², відстань між якими $l = 1$ см. Одиницями вимірювання питомої електричної провідності є Ом⁻¹·см⁻¹ або См/см

Питома електрична провідність, віднесена до числа молів еквівалентів іонів в 1 см³ розчину, називається еквівалентною електричною провідністю або рухливістю іонів (λ):

$$\lambda = \kappa \cdot \frac{1000}{C} = \kappa \cdot V$$

де C - концентрація іонів, моль/дм³; V - розбавлення (об'єм розчину в см³, який за відстані між електродами 1 см містить 1 моль еквівалентів іонів).

Еквівалентна електропровідність λ залежить від природи електроліту:

$$\lambda = a (\lambda_+ + \lambda_-),$$

де a - ступінь дисоціації; λ_+ і λ_- рухливості катіонів та аніонів. Своєю чергою,

$$\lambda_{\pm} = F \cdot U_{\pm}$$

де F - число Фарадея (96 450 Кл/моль); U_{\pm} - швидкості руху іонів.

Питома та еквівалентна електричні провідності залежать від природи електроліту і його концентрації, температури, діелектричної провідності та в'язкості розчинника.

За низьких концентрацій електролітів зростання концентрації приводить до збільшення кількості носіїв заряду, що пропорційно збільшує питому електричну провідність та зменшує еквівалентну електричну провідність.

Гранична еквівалентна електрична провідність розчину електроліту λ_{∞} є адитивною величиною і складається з граничних рухливостей катіонів і аніонів (закон незалежного руху іонів, закон Кольрауша):

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty+} + \lambda_{\infty-}$$

Гранична еквівалентна електрична провідність – це фізико-хімічною константа іонів у певному розчиннику за певної температури, Вона наводиться у довідниках і є аналітичним сигналом методу.

Граничні рухливості більшості іонів у водних розчинах перебувають у межах 40-70 $\text{См}\cdot\text{см}^2$. Граничні рухливості іонів H^+ та OH^- мають значення 362 і 205 $\text{См}\cdot\text{см}^2$ відповідно, що сильно відрізняється від рухливості інших йонів.

Питома електрична провідність розчину, який містить кілька іонів визначається так:

$$\kappa = \frac{1}{1000} \sum C_i \cdot \lambda_i$$

Електрична провідність і рухливість збільшуються зі збільшенням температури, бо зменшується в'язкість розчинника і збільшується швидкість теплового руху іонів:

$$\lambda_t = \lambda_{25} [1 + a(1 - 25)],$$

де a - температурний коефіцієнт електричної провідності, який залежить від природи іонів і розчинника; t - температура розчину, $^{\circ}\text{C}$.

Для водних розчинів цей коефіцієнт має значення 0,02 – 0,025.

Електрична провідність і рухливість також залежать від природи розчинника. У неводних розчинах у більшості іонів рухливість менша, ніж у водних.

Для вимірювання використовують кондуктометричну комірку - скляну посудину з двома ідентичними електродами з однаковими функціями, між якими знаходиться розчин електроліту.

Найважливішою характеристикою кондуктометричної комірки є її константа θ :

$$\theta = l / S$$

де l – відстань між електродами, см; S – площа поверхні електродів, см². Вона пов'язана з опіром наступним чином

$$R = \theta / \kappa$$

За цією формулою визначають значення константи кондуктометричної комірки, необхідне для обчислення питомої електричної провідності, попередньо вимірявши опір розчину електроліту з відомим значенням питомої електричної провідності. Для точних вимірювань електролітичну комірку термостатують.

Електроди роблять із платини, платинованої платини (платина, вкрита платиновою черню) або нержавіючої сталі. Вони повинні бути однаковими, інертними, паралельно розміщеними, жорстко закріпленими і однакової площі поверхні. Як вимірювальні пристрої використовують кондуктометри (вимірювання електропровідності) чи мости змінного струму (вимірювання опору).

Залежно від частоти змінного струму буває низькочастотна (50 Гц) і високочастотна (> 1 МГц) кондуктометрія

Пряма кондуктометрія

Пряма кондуктометрія широко використовується

- для визначення вмісту індивідуальних електролітів в розчинах; визначення електроліта в суміші якщо концентрація домішків не змінюється;
- для контролю процесу очищення розчинника з низькою електричною провідністю (наприклад, дистильованої води);
- для контролю якості рідких харчових продуктів (молока, напоїв, вин);
- для визначення вмісту вологи в органічних розчинниках, твердих солях, тощо;
- для контролю якості технічної води, що використовується у промисловості - тонких хімічних технологіях, фармацевтичних, харчових та теплотехнічних виробництвах, технологіях водоочищення, оцінки забрудненості стічних вод;
- визначенні твердості води тощо.

Переваги методу прямої кондуктометрії відрізняється простотою, надійністю, достатньою точністю результатів (1 – 2 %), доступним обладнанням, але має ряд недоліків – обмеженість об'єктів аналізу, вплив на результати забруднення сторонніми електролітами; за високих концентрацій результати можуть бути неоднозначними.

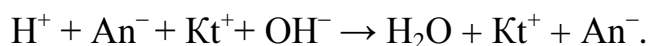
Кондуктометричне титрування

Метод кондуктометричного титрування полягає у побудові залежності електричної провідності розчину від об'єму титранту (кривої титрування), з якої за зломом кривої визначають об'єм титранту в точці еквівалентності та проводять розрахунок результатів аналізу за законом еквівалентів.

Для кондуктометричного титрування необхідно, щоб рухливості іонів, які вступають у реакцію, та іонів, що утворюються в її результаті, значно відрізнялись одна від одної.

Під час титрування електрична провідність буде помітно змінюватися, якщо вводити чи видаляти іони з високою рухливістю.

Найчастіше використовують ті реакції, де продуктом є слабкий електроліт (кисотно-основна взаємодія, комплексоутворення) чи малорозчинна сполука (реакція осадження) або відбувається перетворення іонів у молекулярну форму, і навпаки, в результаті чого спостерігається злам на кривій титрування. У кислотно-основному титруванні (наприклад, для сильної кислоти) таким малодисоційованим продуктом є вода:



До точки еквівалентності у розчині відбувається зменшення кількості рухливих іонів гідрогену та гідроксилу за рахунок утворення малорухливих молекул води, що призводить до зниження провідності та спадання частини кривої. Після досягнення точки еквівалентності провідність розчину підвищується за рахунок збільшення кількості рухливих іонів гідроксилу в перетитрованому розчині. Форма кривих титрування залежить від природи визначуваної речовини і може мати різний вигляд (рис. 14.2, а, б, в, г).

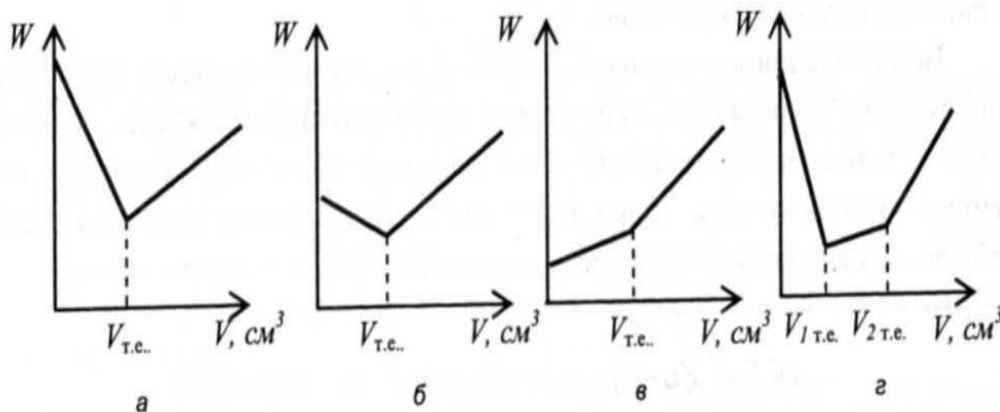


Рис. 7. Криві кондуктометричного титрування сильної кислоти (а); кислоти середньої сили (б); слабкої кислоти (в); суміші сильної і слабкої кислоти (г)

Титрування суміші сильної та слабкої кислот відбувається за умови, що різниця силових показників цих кислот (pK) є більшою, ніж 4 (рис. 7, г). Спочатку титрується сильна кислота, оскільки її присутність пригнічує дисоціацію слабкої сполуки. Після досягнення першої точки еквівалентності в реакцію вступає дисоційована слабка кислота, кількість якої визначається витратою титранту між першою та другою точками еквівалентності.

Лабораторна робота № 3

Визначення вмісту сильної кислоти методом кондуктометричного титрування

Мета роботи: Визначення вмісту сильної кислоти методом кондуктометричного титрування розчином лугу.

Сутність роботи. Криві титрування сильної кислоти (H_2SO_4 , HCl) сильними основами мають один різкий злам, що відповідає положенню точки еквівалентності.

Експериментальна частина

Прилади і реактиви: кондуктометр з вимірювальним датчиком; магнітна мішалка із стрижнем; мірна колба місткістю 100 см^3 ; бюретка; 2 склянки місткістю 100 і 200 мл; стандартний $0,1\text{ N}$ розчин $NaOH$.

Отримати пробу аналізованого розчину. Перенести її в мірну колбу місткістю 100 см^3 і додати дисцильовану воду до мітки.

Для проведення *кондуктометричного титрування* 20 см^3 цього розчину переносять в склянку об'ємом 100 см^3 , додають дистильовану воду на 2 – 3 мм вище рівня електродів і титрують стандартним розчином лугу, додаючи його порціями по $0,1 - 0,2\text{ см}^3$ і вимірюючи питому електропровідність розчину після додавання кожної порції титранта.

За результатами титрування будують криву титрування в координатах κ (мСм/см), – V , (Рис.7 а) і розраховують вміст кислоти за законом еквівалентів.

$$m (\text{кислоти}) = \frac{V_e \cdot N(\text{NaOH}) \cdot 100 \cdot m_e(\text{кислоти})}{1000 \cdot V(\text{кислоти})} \text{ Г,}$$

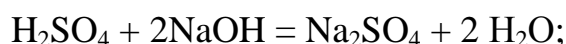
де $N(\text{NaOH})$ – нормальна концентрація робочого розчину натрій гідроксиду; $V(\text{кислоти})$ – об'єм розчину кислот; $m_e(\text{кислоти})$ – молярна маса еквівалента кислоти.

Лабораторна робота № 4

Визначення вмісту H_2SO_4 і NiSO_4 в суміші методом кондуктометричного титрування

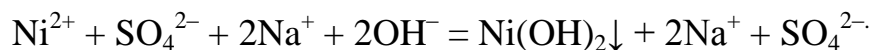
Мета роботи: визначити масу H_2SO_4 і $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (г) в суміші методом кондуктометричного титрування з використанням реакцій кислотно-основної взаємодії і осадження.

Сутність роботи. На кривій титрування суміші H_2SO_4 і $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ лугом спостерігаються два злами. Перший злам відповідає відтитруванню H_2SO_4 :



У процесі титрування високорухливі іони H^+ ($\lambda^0 = 362$) замінюються менш рухливими іонами Na^+ ($\lambda^0 = 52$), і електропровідність розчину за рахунок відтитрування сульфатної кислоти зменшується.

При подальшому додованні лугу відбувається осадження малорозчинного нікель гідроксиду :



Оскільки рухливості іонів Ni^{2+} ($\lambda^0 = 52$) і Na^+ ($\lambda^0 = 52$) однакові, то зміна електропровідність розчину при протіканні цієї реакції буде незначною.

Після досягнення точки еквівалентності (т. е.), що відповідає відтитруванню нікель сульфату, при подальшому додованні лугу збільшується концентрація високорухливих іонів OH^- ($\lambda^0 = 205$) і електропровідність розчину зростає.

Таким чином, об'єм титранта в першій точці еквівалентності V_1 відповідає відтитруванню H_2SO_4 , а різниця об'ємів титранта в другій і першій точках еквівалентності ($V_2 - V_1$) відповідає відтитруванню $NiSO_4$

Експериментальна частина

Прилади і реактиви:: кондуктометр з вимірювальним датчиком; магнітна мішалка із стрижнем; бюретка; склянка місткістю 150 мл; 0,1 М стандартний розчин NaOH або KOH.

Отримати аналізований розчин в склянку для титрування, додати $\sim 70 - 100$ мл дистильованої води, занурити в склянку стрижень магнітної мішалки і вимірювальний датчик таким чином, щоб отвори на захисному корпусі датчика знаходилися в розчині (при необхідності долити дистильовану воду).

При постійному перемішуванні провести титрування, додаючи в аналізований розчин по 0,2 – 0,5 мл стандартного розчину луку із бюретки і фіксуючи значення питомої електропровідності κ (мСм/см). Титрування продовжувати до тих пір, доки не буде отримано 5 – 8 точок на висхідній ділянці кривої після другого зламу.

Розрахунок результатів. Побудувати криву титрування в координатах κ , мСм/см, – V , мл. Для знаходження об'ємів титранта в точках еквівалентності слід продовжити лінійні ділянки кривої до перетинів і визначити V_1 і V_2 .

На основі закону еквівалентів розрахувати масу (г) H_2SO_4 і $NiSO_4 \cdot 7H_2O$.

Лабораторна робота №5

Визначення вмісту HCl і H_3BO_3 в суміші з використанням двох методів аналізу

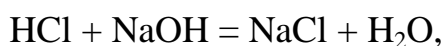
Мета роботи : 1) визначити масу HCl і H_3BO_3 (г) у виданій для аналізу пробі, використовуючи метод кислотно-основного кондуктометричного титрування;

2) визначити масу HCl і H_3BO_3 (г) у виданій для аналізу пробі, використовуючи метод кислотно-основного титрування (рН-метричного) потенціометра;

3) порівняти дані аналізу, отримані двома незалежними методами, з істинним значенням, розрахувати відносні похибки визначення в кожному

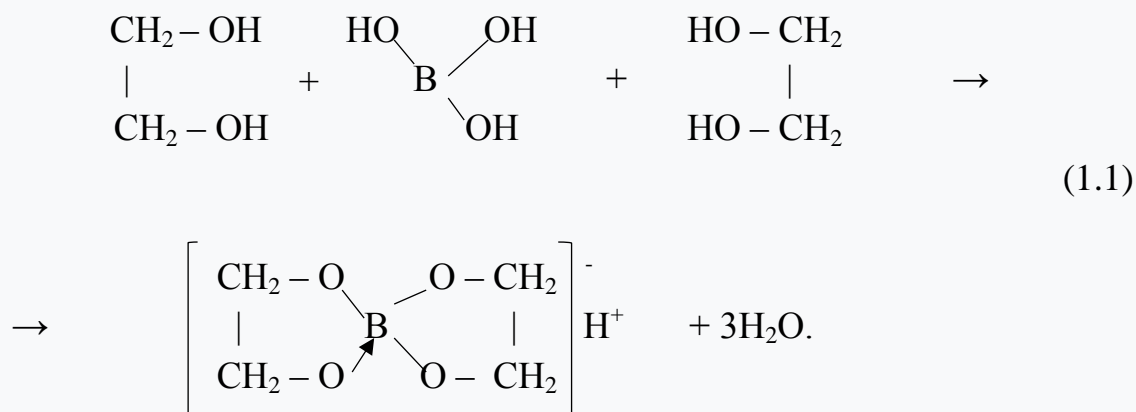
випадку і зробити висновки про порівняльну точність запропонованих методик аналізу.

Сутність роботи. Кисотно-основні реакції широко застосовуються як у кондуктометричному, так і в рН-метричному титруванні, на чому і ґрунтується визначення сильної і слабкої кислот в суміші. При титруванні суміші сильної кислоти HCl і слабкою H₃BO₃ (pK₁ = 9,15; pK₂ = 12,74; pK₃ = 13,80) стандартним розчином лугу спочатку буде відтитровуватися HCl:

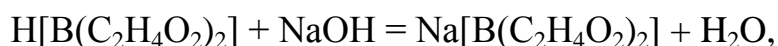


а потім – слабка борна кислота.

При рН-метричному титруванні неможливо отримати стрибок на кривій титрування, якщо pK_a > 8. Отже, борна кислота повинна титруватися без стрибка, що унеможливорює її визначення. Однак H₃BO₃ може утворювати сильніші комплексні кислоти з деякими багатоатомними спиртами (етиленгліколь, гліцерин, маніт та ін.). Тому після отримання стрибка, що відповідає відтитруванню HCl, в розчин вводять багатоатомний спирт і продовжують титрування до отримання другого стрибка. При цьому в розчині протікає реакція (на прикладі етиленгліколя) :

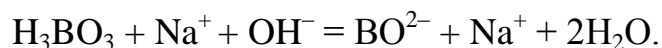


Комплексна кислота, що утворилася H[B(C₂H₄O₂)₂] має pK_a = 4,48, тому при титруванні її розчином лугу:



виходить явно виражений стрибок на кривій титрування. При такому титруванні 1 моль H₃BO₃ в реакції (1.1) відповідає 1 молю одноосновної комплексної кислоти H[B(C₂H₄O₂)₂]. При кондуктометричному титруванні злам на кривій титрування слабкої кислоти можна отримати навіть при pK_a = 10, що

дозволяє відтитрувати H_3BO_3 по першому ступеню у відсутність багатоатомних спиртів. Крива титрування суміші HCl і H_3BO_3 має 2 злами, що відповідають послідовному протіканню реакцій:



При титруванні HCl спостерігається різке зменшення електропровідності розчину, оскільки дуже рухливі іони H^+ ($\lambda^0 = 362$) замінюються менш рухливими іонами Na^+ ($\lambda^0 = 52$). При титруванні слабкої борної кислоти відбувається збільшення числа іонів в розчині за рахунок утворення сильного електроліту - солі NaBO_2 (натрій метаборату), тому крива піде вгору. Після досягнення другої т. е. за рахунок введення надлишку титранта NaOH крива піде вгору крутіше, оскільки в розчині з'являться іони OH^- з високою рухливістю ($\lambda^0 = 205$).

Експериментальна частина

Прилади і реактиви:: кондуктометр з вимірювальним датчиком; магнітна мішалка із стрижнем; бюретка; рН-метр або іономер із скляним і хлоридсрібним електродами; 2 склянки місткістю 150-200 мл; стандартний 0,1 N розчин NaOH ; маніт або гліцерин.

Отримати 2 однакових проби аналізованого розчину в 2 склянки місткістю 150-200 мл.

Для проведення *кондуктометричного титрування* пробу розбавити дистильованою водою і титрувати стандартним розчином лугу, додаючи його порціями по 0,2 – 0,5 мл і вимірюючи питому електропровідність розчину **æk** після додавання кожної порції титранта.

За отриманими даними побудувати криву титрування, визначити об'єми титранта, витрачені на досягнення обох т. е., і розрахувати маси кислот в суміші (г) за законом еквівалентів.

Для проведення *pH-метричного титрування* пробу розбавити дистильованою водою і титрувати стандартним розчином лугу, додаючи його порціями по 0,2 – 0,5 мл і вимірюючи значення рН розчину після додавання кожної порції титранта. Після досягнення першого стрибка додати приблизно 1 г маніту або приблизно 10 мл гліцерину і продовжувати титрування до отримання другого стрибка. За отриманими даними побудувати інтегральну ($\text{pH} - V$, мл) і диференціальну ($\Delta\text{pH} / \Delta V - V$, мл) криві титрування, визначити

по них об'єми титранта, витрачені на досягнення обох т. е., і розрахувати маси кислот в суміші (г) за законом еквівалентів.

Розрахувати відносні похибки визначення за даними кондуктометричного і рН-метричного титрування, зробити висновки про порівняльну точність запропонованих методик аналізу.

Контрольні питання

1. Які електроди використовують у кондуктометрії?
2. Які величини є аналітичними сигналами методу кондуктометрії?
3. За якою формулою визначається питома електрична провідність розчину, який містить кілька іонів?
4. Яку величину визначають за зломом кривої титрування при кондуктометричному титруванні?
5. Чи можна методом кондуктометрії аналізувати розчини неелектролітів?

4. ФОТОКОЛОРИМЕТРІЯ

Теоретичні положення

Будь-яка речовина здатна поглинати й відбивати електромагнітне випромінювання. Наприклад, забарвлені речовини поглинають випромінювання, довжина хвиль якого перебуває в межах 400 – 760 мкм (видиме світло). Характер і величина поглинання й відбиття світла залежать від природи речовини та її концентрації в розчині. Описані властивості використовують у кількісному аналізі **оптичними** методами, зокрема за до допомогою **колориметрії**.

Кількісний аналіз, в основі якого лежить явище світлопоглинання поділяють на два види – **колориметрію** і **спектрофотометрію**.

Колориметрія – аналіз, що базується на вимірюванні поглинання видимого світла без попереднього виділення монохроматичного випромінювання (це так зване «біле» світло або світло, пропущене через широкосмугові світлофільтри).

Спектрофотометрія – аналіз, у якому застосовують монохроматичне випромінювання як у видимій, так і в прилеглих до неї ультрафіолетовій та інфрачервоній ділянках спектра.

Якщо пропустити через шар речовини (зокрема розчину) пучок світла інтенсивністю I_0 , то після проходження через цей шар його

інтенсивність зменшиться до показника I_t , що зумовлено таким співвідношенням:

$$T = \frac{I_t}{I_0},$$

де T – **величина пропускання**, що змінюється в інтервалі від 0 до 1.

Якщо величина пропускання віднесена до шару розчину товщиною в 1 см, то її називають **коефіцієнтом пропускання**.

Поглинання випромінювання можна характеризувати величиною **оптичної густини**, вираженою таким чином:

$$D = -\lg T; \quad (1)$$

$$D = \lg \frac{I_0}{I_t}. \quad (2)$$

де D – оптична густина, яка може змінюватися в діапазоні від 0 до ∞ .

Оптична густина розчинів залежить від їх складу і товщини шару розчину, який поглинає світло. Ця залежність описується об'єднаним **законом Бугера – Ламберта – Бера**.

Основний закон колориметрії – **закон Бугера – Ламберта – Бера**, відображає залежність між поглинанням випромінювання розчином і концентрацією в ньому поглинальної речовини. Згідно з цим законом

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l C} \quad (3)$$

де l – товщина шару розчину, який поглинає світло, см; ε – молярний коефіцієнт поглинання (екстинкції), який дорівнює оптичній густині розчину речовини з концентрацією 1 моль/л у кюветі з товщиною шару рідини 1 см, л/(моль·см); C – концентрації речовини в розчині, моль/л.

Значення коефіцієнта ε залежить від природи речовини, що поглинає світло, від заданих величин довжини хвилі і температури розчину.

Використовуючи рівняння (2) та (3) отримуємо вираз для визначення оптичної густини D , (**об'єднаний закон Бугера – Ламберта – Бера**) а саме:

$$D = \varepsilon l C \quad (4)$$

За відсутності інших фізико-хімічних факторів оптична густина (D) розчину прямо пропорційна шляху (l), який проходить випромінювання, і концентрації (C) речовини в розчині.

Графік залежності оптичної густини D від концентрації C виражається прямою лінією, що йде від початку координат.

Фотоколориметричний метод пов'язаний з вимірюванням струму, що виникає в фотоелементі під дією світла, яке пройшло через досліджуваний розчин. Цей метод аналізу дає більш точні результати порівняно з візуальною колориметрією, а також полегшує роботу аналітика, усуваючи стомлюваність очей.

Користуючись методом колориметрії, належить брати до уваги появу таких помилок:

1. Забарвлені сполуки можуть дисоціювати або полімеризуватися, взаємодіяти з розчинником або з іншими речовинами, що містяться в розчині. За таких умов закон Бугера – Ламберта – Бера порушується.

У сумнівних випадках необхідно перевірити, чи підпорядковується світлопоглинання основному закону, побудувавши калібрувальну криву.

2. Забарвлені сполуки стійкі, як правило, тільки в разі дотримання певних значень параметрів (рН, концентрації реагентів, певного проміжку часу вимірювання, температури). Порушення однієї з умов може спричинити неточність результату.

3. На процес колориметрії можуть впливати домішки, які мають власне забарвлення або реагують з речовиною, яка додається в досліджуваний розчин. Часто для усунення цього впливу у розчин додають маскувальні реагенти.

Лабораторна робота № 6

Фотоколориметричне визначення вмісту феруму (II) і феруму (III) в розчині

Мета роботи. Визначення концентрації феруму (II) та феруму (III) у водному розчині фотоколориметричним методом.

Сутність роботи. Іони феруму (II), і феруму (III), реагуючи з сульфосаліциловою кислотою в аміачному середовищі, утворюють забарвлену в жовтий колір комплексну сполуку. Отже, в аміачному середовищі визначають сумарний вміст обох форм феруму.

У кислому середовищі сульфосаліцилова кислота утворює сполуку з ферумом (III) червоно-бурого кольору, тому в кислих розчинах визначають концентрацію тільки феруму (III). За різницею між результатами обох визначень знаходять вміст феруму (II).

Властивості отриманих внаслідок реакцій забарвлених розчинів відповідають закону Бугера – Ламберта – Бера і дуже стійкі.

Експериментальна частина

Прилади і реактиви: фотоелектричний колориметр типу КФК – 2ПМ; мірні колби на 100 мл (6 шт.); 1 N розчин HCl; 20 % розчин сульфосаліцилової кислоти; концентрована HNO₃; 25 % розчин аміаку; 4 мірних циліндри.

1. Побудова калібрувальних кривих

Щоб побудувати калібрувальну криву для визначення концентрації Fe (III), готують серію стандартних розчинів. У 6 мірних колб об'ємом 100 мл наливають 0, 1, 2, 3, 4, 5 мл вихідного стандартного розчину Fe (III). Розчин з нульовим вмістом Fe (III) призначено для "холостого досліду". У кожну мірну колбу додають по 10 мл 1 N розчину HCl і по 15 мл 20 %-ного розчину сульфосаліцилової кислоти. Доводять об'єм розчину дистильованою водою в кожній посудині до позначки і ретельно перемішують.

Концентрацію Fe (III) обчислюють у кожному стандартному розчині за такою формулою:

$$C(\text{Fe(III)}) = \frac{C_{\text{Fe(III)}}^{\text{вих}} \cdot V_{\text{ст}}}{V_{\text{м.к.}}},$$

де $C(\text{Fe(III)})$ – концентрація Fe (III) у мірній колбі, моль/л; $C_{\text{Fe(III)}}^{\text{вих}}$ – концентрація вихідного стандартного розчину Fe (III), моль/л; $V_{\text{ст}}$ – об'єм вихідного стандартного розчину, мл; $V_{\text{м.к.}}$ – об'єм мірної колби, мл.

На фотоколориметрі вимірюють оптичну густину D кожного стандартного розчину і будують калібрувальну криву в координатах $C(\text{Fe(III)}) - D$ (рис .8).

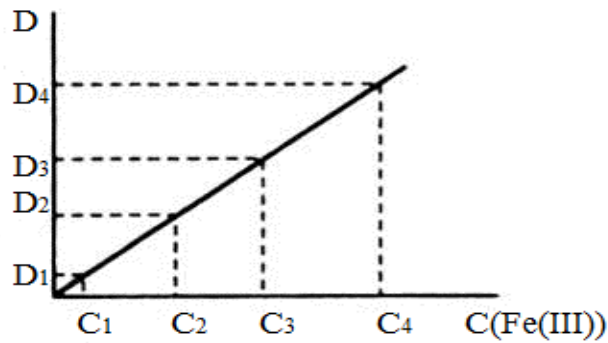


Рис. 8. Калібрувальна крива для фотоколориметрії

Побудова калібрувальної кривої для визначення суми вмісту Fe (II) і Fe (III) в розчині вимірювання відбувається за наведеною вище методикою з тією різницею, що вихідний стандартний розчин, що містить Fe (II) і Fe (III), а замість 10 мл 1 N розчину HCl, у кожну мірну колбу додають 1 мл концентрованої HNO₃ і 10 мл 25% -ного водного розчину аміаку.

2. Визначення вмісту феруму (III)

Кожен студент отримує в якості задачі розчин для аналізу в мірній колбі. У цей розчин за допомогою мірних циліндрів відміряють і наливають 10 мл 1 N розчину HCl і 15 мл 20 % розчину сульфосаліцилової кислоти. Об'єм розчину доводять до мітки, додаючи дистильовану воду і ретельно перемішують вміст.

Щоб приготувати розчин для "холостого досліду", у мірну колбу об'ємом 100 мл наливають розчини хлоридної і сульфосаліцилової кислот у зазначеній вище кількості, доводять об'єм розчину до мітки додаючи дистильовану воду і перемішують.

Через 10 хв після приготування досліджуваного розчину починають визначати його оптичну густину за допомогою фотоколориметра. Користуючись калібрувальною кривою (рис. 8), за результатами виміряної оптичної густини визначають концентрацію Fe (III) в розчині.

3. Визначення вмісту суми феруму (II) і феруму (III)

У мірну колбу з розчином, виданим в якості задачі, додають за допомогою мірних циліндрів 15 мл 20 % розчину сульфосаліцилової

кислоти, 1 мл концентрованої HNO_3 і 10 мл 25 % розчину аміаку. Доводять об'єм розчину до мітки, додаючи дистильовану воду і ретельно перемішують вміст.

Готуючи розчин для "холостого досліду", у мірну колбу об'ємом 100 мл наливають сульфосаліцилову й нітратну кислоти і розчин аміаку в зазначеній вище кількості, доводять об'єм розчину до мітки додаючи дистильовану воду і перемішують.

Через 10 хв після приготування досліджуваного розчину починають визначення його оптичної густини за допомогою фотоколориметра. Користуючись калібрувальною кривою, визначають суму концентрацій Fe (II) і Fe (III).

Концентрацію Fe (II) у розчині обчислюють як різницю між отриманими результатами, а саме:

$$C(\text{Fe (II)}) = [C(\text{Fe (II)} + C(\text{Fe (III)})] - C(\text{Fe (III)}).$$

Контрольні питання

1. Від яких параметрів залежить характер і величина поглинання та випромінювання світла?
2. У чому полягає різниця між колориметрією і фотоколориметрією?
3. Що являє собою величина пропускання, за якою формулою її розраховують та яких значень вона набуває?
4. Надати визначення оптичної щільності?
5. Сформулюйте закон Бугера – Ламберта – Бера.
6. Які помилки можливі при застосуванні методу колориметрії?

Лабораторна робота № 7

Фотоколориметричне визначення фосфатів

Мета роботи. Визначення вмісту фосфатів у водному розчині фотоколориметричним аналізом за допомогою методу градувального графіка,

методу одного стандарту та методу визначення концентрації по молярному коефіцієнту поглинання.

Сутність роботи полягає у гідролізі фосфорнокислих солей до ортофосфорної кислоти, отриманні забарвленої в жовтий колір розчинної комплексної сполуки цієї кислоти з молібдат-ванадатом амонію за реакцією



та визначенні оптичної густини отриманого забарвленого розчину з подальшим визначенням вмісту фосфатів за допомогою методу градувального графіка, методу одного стандарту та методу визначення концентрації по молярному коефіцієнту поглинання.

Умови фотометричного визначення. Для отримання оптимальних результатів при фотометричних вимірах попередньо проводять фотометричну реакцію (якщо це необхідно), підбирають аналітичну довжину хвилі, концентрацію вимірюваного розчину, товщину поглинаючого шару, розчин порівняння (нульовий розчин).

1) *Вибір аналітичної довжини хвилі.* Аналітична довжина хвилі – довжина хвилі, при якій проводять фотометричні вимірювання. Для вибору аналітичної довжини хвилі спочатку отримують спектр поглинання розчину визначуваної речовини в якомога ширшому спектральному діапазоні і вимірюють довжину хвилі, відповідну максимуму найінтенсивнішої смуги поглинання. При цій довжині хвилі і проводять наступні вимірювання. В табл.1 надається характеристика світлофільтрів.

Проводити фотометричні вимірювання на спаді смуги поглинання не рекомендується.

2) *Вибір концентрації вимірюваного розчину і товщини поглинаючого шару.* Фотометричні вимірювання доцільно проводити в інтервалі зміни оптичної густини D (або A) від 0, 2 до 0, 6, при цьому систематична помилка фотометричних вимірювань найменша. Мінімальна систематична помилка виходить при $D = 0,434$. Виходячи з цього, концентрацію розчину C і товщину

Таблиця 1

Характеристика світлофільтрів		
Забарвлення досліджуваного розчину	Колір потрібного світлофільтру	Довжина хвилі світла, що проходить через забарвлений розчин, нм

Жовте	синій	420 – 450
Помаранчеве	синій	430 – 460
Червоне	зелений	460 – 500
Пурпурне	зелений	490 – 530
Синє	помаранчевий	590
Синє-зелене	Червоний	600 – 650
Блакитне	Червоний	750
Синє-фіолетове	Червоний	750

поглинаючого шару l підбирають так, щоб значення $D = \varepsilon l C$ знаходилось в інтервалі від 0, 2 до 0, 6, де ε - молярний коефіцієнт поглинання визначуваної речовини в цьому розчині. Якщо прийняти $D = 0,434$ і $l = 1$ см, тоді концентрація C повинна приблизно дорівнює

$$C = 0,434 / \varepsilon$$

При такій концентрації відхилення від основного закону світлопоглинання не повинні спостерігатися.

Тому до початку проведення аналізу готують серію еталонних розчинів з різною відомою концентрацією досліджуваної речовини і знаходять межі зміни концентрацій і оптичної густини, в яких виконується основний закон світлопоглинання. Якщо величина $D = 0,434$ укладається в цей інтервал, то концентрацію аналізованого розчину підбирають таким чином, щоб його оптична густина була близька до зазначеної величині.

3) *Використання розчину порівняння.* Розчин порівняння (нульовий розчин) повинен являти собою або *чистий розчинник*, якщо вимірюваний розчин складається тільки з розчинника і розчиненої визначуваної речовини, або *розчинник*, що містить всі ті ж компоненти і в тих же кількостях, що й вимірюваний розчин, за винятком досліджуваної речовини.

Усі наступні вимірювання проводять по відношенню до розчину порівняння.

Фотометричні вимірювання краще проводити відразу ж після приготування розчинів (якщо методика не передбачає дотримання інших умов) і досить швидко, тому що при тривалому знаходженні в кюветному відділенні кювети з розчинами нагріваються; при цьому можлива поява дрібних пухирців повітря на стінках кювети, що спотворює результати фотометричних вимірювань і підвищує їхню помилку.

Знаходження концентрації визначуваної речовини. Концентрацію речовини в аналізованому розчині визначають на підставі результатів фотометричних вимірювань різними методами.

Метод градуувального графіка. (Метод калібрувальних кривих). За результатами вимірювання оптичної густини п'яти або шести еталонних розчинів з різною точно відомою концентрацією C при аналітичній довжині хвилі будують градууваний графік в координатах $D - C$ (рис. 1).

Вимірюють оптичну густину D_x аналізованого розчину в тих же умовах, в яких вимірювали оптичну густину еталонних розчинів (кювета, аналітична довжина хвилі, розчин порівняння). По знайденому значенням D_x знаходять концентрацію C_x визначуваної речовини на градуувальному графіку (рис. 1).

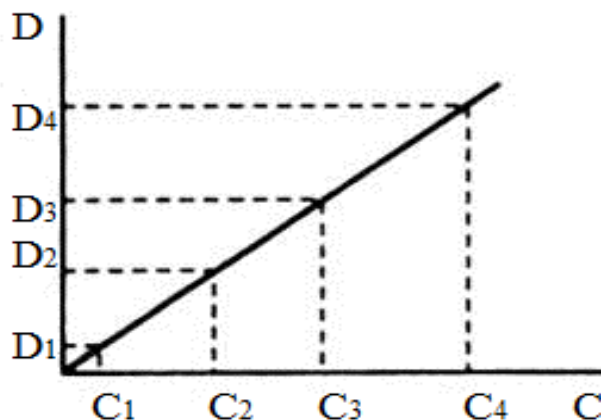


Рис. 1. Калібрувальна крива для фотоколориметрії

Графічний спосіб знаходження концентрації застосуюмо і тоді, коли спостерігаються уявні відхилення від основного закону світлопоглинання.

Метод одного стандарту. Даний метод можна застосовувати тоді, коли виконується закон світлопоглинання.

Сутність методу полягає в наступному. Готують стандарт (стандартний розчин) – розчин з точно відомою концентрацією визначуваної речовини $C_{ст}$ – і вимірюють його оптичну густину $D_{ст}$ при аналітичній довжині хвилі по відношенню до розчину порівняння. Потім в тій же кюветі і в тих же умовах вимірюють оптичну густину D_x аналізованого розчину з невідомою концентрацією C_x визначуваної речовини. За умови виконання основного закону світлопоглинання маємо:

$$D_x = \varepsilon C_x l, \quad D_{ст} = \varepsilon C_{ст} l,$$

звітки

$$\frac{D_x}{D_{ст}} = \frac{C_x}{C_{ст}}, \quad C_x = \frac{D_x}{D_{ст}} C_{ст}$$

Визначення концентрації за молярним коефіцієнтному поглинання ε . Метод застосовується за умови виконання основного закону світлопоглинання.

Чисельне значення молярного коефіцієнта поглинання повинно бути відомо. Якщо воно невідоме, то визначають середнє значення ε експериментально, провівши фотометричні вимірювання оптичної густини еталонних розчинів з точно відомою концентрацією визначуваної речовини при аналітичній довжині хвилі.

Далі вимірюють оптичну густину D_x аналізованого розчину з невідомою концентрацією C_x визначуваної речовини при аналітичній довжині хвилі в кюветі з товщиною поглинаючого шару l . За виміряними значеннями D_x розраховують концентрацію C_x , виходячи з основного закону світлопоглинання:

$$D_x = \varepsilon C_x l, \quad C_x = \frac{D_x}{\varepsilon \cdot l}$$

де концентрація C_x , виражена в одиницях моль / л,

Експериментальна частина

Прилади і реактиви: ваги аналітичні, фотоелектричний колориметр типу КФК – 2ПМ; мірна піпетка на 10 см³; мірні колби на 1000 (1 шт.) та 100 см³ (6 шт.) ; склянки об'ємом 200 та 500 см³; бюретка на 25 см³; мірні циліндри; хлороформ; калій дигідрофосфат, кваліфікації х.ч.; амоній молібдат, кваліфікації ч.д.а.; амоній ванадат, кваліфікації ч.д.а.; нітратна кислота, концентрована.

1. Приготування стандартного розчину калій дигідрофосфату

Для готування стандартного розчину використовують попередньо висушений у сушильній шафі протягом 2 год за температури (105 ± 2) °С калій дигідрофосфат. Наважку масою 0,1917 г (результат зважування записують з урахуванням четвертого десяткового знака), поміщають у мірну колбу місткістю 1000 см³ і розчиняють у невеликій кількості води. Потім додають 2 см³ хромоформу і доводять водою об'єм розчину до позначки (1 см³ отриманого стандартного розчину містить 0,1 мг Р₂О₅, тобто концентрація розчину становить $C_{ст}(P_2O_5) = 0,1 \text{ мг/ см}^3$). Розчин зберігають у поліетиленовій тарі.

2. Приготування розчину молібдат-ванадату амонію

Наважку амоній молібдату масою ($20,00 \pm 0,05$) г поміщають у хімічну склянку і розчиняють у 200 см^3 води, нагрітої до температури $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Отриманий розчин охолоджують до температури (20 ± 5) $^\circ\text{C}$. В іншу склянку поміщають наважку амоній ванадату масою ($1,00 \pm 0,05$) г, розчиняють у 100 см^3 води та додають піпеткою 10 см^3 нітратної кислоти. У мірну колбу місткістю 1000 см^3 доливають 500 см^3 води, 130 см^3 нітратної кислоти, після чого додають, перемішуючи, розчини амоній молібдату та амоній ванадату. Отриманий розчин ретельно перемішують та доводять водою до позначки. Термін придатності розчину молібдат-ванадату амонію не більше ніж 15 діб.

3. Побудова градувального графіка

Щоб побудувати калібрувальну криву для визначення концентрації фосфатів готують серію стандартних розчинів. Для цього у мірні колби місткістю 100 см^3 піпеткою на 10 см^3 наливають $1,0$; $2,0$; $3,0$; $4,0$; $5,0$; $6,0 \text{ см}^3$ вихідного стандартного розчину фосфатів. В кожну колбу додають по 50 см^3 води і піпеткою чи бюреткою додають 25 см^3 розчину молібдат-ванадату амонію, доводять водою об'єм розчину до позначки, ретельно перемішують і залишають стояти на 10 хв.

Визначають концентрацію кожного розчину з а формулою:

$$C(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{C_{\text{ст}}(\text{P}_2\text{O}_5) \cdot V_{\text{ст}}}{V_{\text{м.к.}}}$$

де $C(\text{P}_2\text{O}_5)$ – концентрація фосфатів в перерахунку на P_2O_5 у мірній колбі, $\text{мг}/\text{см}^3$; $C_{\text{ст}}(\text{P}_2\text{O}_5)$ – концентрація вихідного стандартного розчину фосфатів в перерахунку на P_2O_5 , $\text{мг}/\text{см}^3$; $V_{\text{ст}}$ – об'єм вихідного стандартного розчину, см^3 ; $V_{\text{м.к.}}$ – об'єм мірної колби, см^3 .

Паралельно готують контрольний розчин, що не містить P_2O_5 . У мірну колбу місткістю 100 см^3 наливають 50 см^3 води, піпеткою чи бюреткою додають 25 см^3 розчину молібдат-ванадату амонію та доводять водою об'єм до позначки.

Оптичну густину розчинів вимірюють на фотоелектроколориметрі з синім світлофільтром за довжини хвилі $413\text{—}453 \text{ нм}$ у кюветах з товщиною шару, що поглинає світло, 50 мм . Вибір світлофільтрів відбувається згідно табл.1

Для вимірювання на фотоколориметрі ручкою вводу світлофільтрів в світловий пучок 6 (рис.2) налаштовують максимум світлопоглинання 453 нм ,

(ручка переключення фотоприймачів 3 налаштовується теж на 453 нм і визначають оптичну густину D кожного стандартного розчину відносно "холостого досліду" два рази (табл.2), знаходять середнє значення

Таблиця 2

V ст. розчину фосфатів	C (P_2O_5) мг/ cm^3	D_1	D_2	$D_{сер}$
1,0				
2,0				
3,0				
4,0				
5,0				

За отриманими даними будують градувальний графік залежності оптичної густини розчину від маси фосфорнокислих солей у перерахунку на P_2O_5 в координатах (C (P_2O_5) – $D_{сер}$) (рис .1).

Градувальний графік перевіряють у міру того, як готується новий розчин молібдат-ванадату амонію.

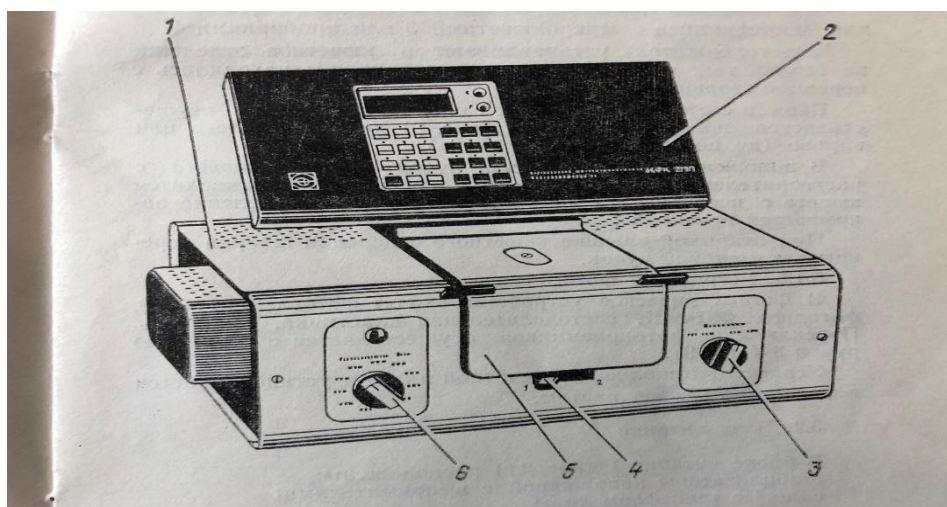


Рис. 2. Загальний вигляд колориметра з позначенням його складових частин: 1 – колориметричний блок; 2 – обчислювальний блок; 3 – ручка переключення фотоприймачів; 4 – ручка переведення кювети в світловий пучок; 5 – кришка кюветного відділення; 6 – ручка вводу світлофільтрів в світловий пучок.

4. Визначення вмісту фосфатів у аналізованому розчині

Кожен студент отримує в якості задачі аналізований розчин в 2 мірних колбах місткістю 100 см^3 . У ці розчини додають по 50 см^3 води і піпеткою чи бюреткою додають 25 см^3 розчину молібдат-ванадату амонію, доводять водою об'єм розчину до позначки, ретельно перемішують.

Через 10 хв після приготування досліджуваних розчинів починають визначати оптичну густину кожного з них за допомогою фотоколориметра. (результати для кожного студента дивись далі).

Концентрацію фосфатів визначають наступними методами:

а) Концентрацію фосфатів знаходять за *методом градувального графіку*.

Користуючись калібрувальною кривою, за результатами вимірної оптичної густини визначають концентрацію фосфатів в кожному розчині ($\text{мг}/\text{см}^3$) і розраховують вміст фосфатів в данній пробі за формулою:

$$m(\text{P}_2\text{O}_5) = C(\text{P}_2\text{O}_5) \cdot V_{a.p.}$$

де $m(\text{P}_2\text{O}_5)$ – маса фосфатів в аналізованому розчині; $C(\text{P}_2\text{O}_5)$ – концентрація фосфатів в перерахунку на P_2O_5 , визначена по оптичній густині за калібрувальним графіком, $\text{мг}/\text{см}^3$; см^3 ; $V_{a.p.}$ – об'єм аналізованого розчину, см^3 .

б) Концентрацію фосфатів знаходять *методом одного стандарту*, тобто порівняння оптичної густини стандартного та досліджуваного розчину.

Позначимо визначувану концентрацією i і масу фосфатів для методу б) відповідно $C_1(\text{P}_2\text{O}_5)$ і $m_1(\text{P}_2\text{O}_5)$

Для визначення беруть стандартний розчин досліджуваної речовини відомої концентрації $C_{ст}$, який має концентрацію, близьку до концентрації досліджуваного розчину. Визначають оптичну густину стандартного і досліджуваного розчину;

Концентрацію фосфатів у досліджуваному розчині визначають за формулою

$$\frac{D_x}{D_{ст}} = \frac{C_{1x}}{C_{ст}}$$

звідки:

$$C_{1x} = \frac{D_x}{D_{ст}} C_{ст}$$

де D_x – оптична густина досліджуваного розчину; $D_{ст}$ – оптична густина стандартного розчину; C_{1x} – концентрація досліджуваного розчину, $\text{мг}/\text{см}^3$; $C_{ст}$ – концентрація стандартного розчину, $\text{мг}/\text{см}^3$.

Вміст фосфатів в данній пробі визначають за формулою згідно (а):

$$C_{1x} = C_1(P_2O_5)$$

$$m(P_2O_5) = C_1(P_2O_5) \cdot V_{a.p.}$$

в) *Визначення концентрації за молярним коефіцієнтом поглинання.*

Позначимо визначувану концентрацією i масу фосфатів для методу в) відповідно $C_2(P_2O_5)$ і $m_2(P_2O_5)$

Визначають середнє значення ε експериментально, провівши фотометричні вимірювання оптичної густини еталонних розчинів (табл 2) з точно відомою концентрацією визначуваної речовини. (перерахувати концентрацію $C_{ст}$ (мг/см³) в $C_{ст}$ (моль/л))

Виходячи з основного закону світлопоглинання

$$D_{ст} = \varepsilon C_{ст} l,$$

для кожного значення $D_{ст}$ визначають молярний коефіцієнт поглинання ε (л/моль см) за формулою

$$\varepsilon = \frac{D_{ст}}{C_{ст} l}$$

і знаходять середнє.

За виміряними значеннями D_x розраховують концентрацію C_{2x} (моль/л), за формулою:

$$C_{2x} = \frac{D_x}{\varepsilon \cdot l}$$

Вміст фосфатів в данній пробі визначають за формулою:

$$C_{2x} = C_2(P_2O_5)$$

$$m_2(P_2O_5) = C_2(P_2O_5) \cdot V_{a.p.} \cdot M(P_2O_5)/1000$$

Результати обробляють статистично тільки для маси за методом а). Кінцевий результат подають як $X \pm \Delta$ при $P = 0,95$

Контрольні питання

1. Сутність фотоколориметричного методу аналізу. На чому заснована робота фотоелектроколориметра?
2. Для дослідження яких розчинів можна використовувати фотоколориметричний метод аналізу?
3. Як готують стандартні розчини для побудови градувального графіка?

4. Які способи визначення концентрації досліджуваної речовини у аналізованому розчині використовують у фотоколориметричного аналізі ?

5. Які оптимальні умови необхідно вибрати для фотоколориметричного визначення?

5. ТУРБІДИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Теоретичні положення

Турбідиметричний метод аналізу (турбідиметрія від лат. turbidus – каламутний) – метод кількісного аналізу, що ґрунтується на вимірюванні інтенсивності потоку світла, що пройшло крізь розчин, в якому містяться завислі частинки. Інтенсивність світла зменшується внаслідок поглинання і розсіювання світлового потоку. Турбідиметрія застосовується для аналізу суспензій, емульсій, каламутних розчинів. При турбідиметричних вимірах через світлорозсіювальне середовище пропускають світловий потік з інтенсивністю I_0 і потім вимірюють його інтенсивність I після проходження крізь світлорозсіювальне середовище. Джерело і приймач випромінювання знаходяться на одній лінії.

При наявності частинок, що розсіюють світло, вочевидь, що $I < I_0$. У такому випадку зниження інтенсивності світла, що пройшло крізь каламутний розчин, описується формулою аналогічною рівнянню Бугера-Ламберта-Бера:

$$S = -\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I} = k C l$$

де S – величина, що відіграє роль оптичної густини; іноді величину S називають каламутністю; k – коефіцієнт пропорційності, який залежить від розміру частинок дисперсійної фази, довжини хвилі падаючого світла; показників заломлення частинок і середовища, л/моль·см; C – концентрація частинок, що поглинають (розсіюють) світло, моль/л; l – товщина шару розчину, що поглинає (розсіює) світло, см.

Графічно залежність S від C має вигляд прямої, що проходить через початок координат. Отже, для визначення концентрації речовин у розчинах можна використовувати метод градуювального графіку.

Для турбідиметричних вимірювань придатні колориметри, фотоколориметри, спектрофотометри. Порядок вимірювань збігається з порядком фотоколориметричних вимірювань. Кількісні визначення проводять з використанням калібрувальної кривої.

Турбідиметричний метод має високу чутливість, але його застосування обмежене у зв'язку з тим, що на світлорозсіювання дуже впливає розмір часток, тому при порівнянні стандартів і проби необхідне суворе дотримання ідентичності умов. Метод має меншу чутливість і точність, ніж нефелометрія.

Похибка визначення концентрації турбідиметричним методом може бути більшою за 5%.

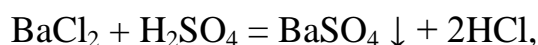
Лабораторна робота № 8

Турбідиметричне визначення сульфатів у воді

Мета роботи. Визначити масу сульфатів в розчині (в перерахунку на H_2SO_4) методом градувального графіка.

Сутність методу. Визначення ґрунтується на реакції утворення осаду барій сульфату і вимірі оптичної густини (каламутності) суспензії.

Використовується реакція осадження сульфат-іона барій хлоридом з утворенням грубодисперсної форми барій сульфату ($\text{DP} = 1,1 \cdot 10^{-10}$)



Для підвищення точності визначення виміри проводяться щодо розчину порівняння, який містить всі компоненти, крім аналізованого. У розведених розчинах сульфатів випадіння осаду відбувається повільно і утворюється досить стійка в часі суспензія. Для підвищення її стійкості додають стабілізатор – желатин.

Реактиви та обладнання. Фотоколориметр; барій хлорид, насичений розчин; сульфатна кислота, розчин з концентрацією сульфат - аніону $0,2 \text{ мг / см}^3$; желатин, $0,5 \%$ розчин; мірні колби на 100 см^3 ; мірна колба або піпетка Мора на 50 см^3 ; бюретка на 25 см^3 , піпетки на 2 і 5 см^3

Весь посуд перед роботою необхідно промити дистильованою водою!

Експериментальна частина

1. Побудова градувального графіка.

Перевірити дистильовану воду на наявність сульфатів пробою з BaCl_2 . Мірні колби на 100 см^3 вимити дистильованою водою, потім налити по 2 см^3 насиченого розчину BaCl_2 , розбавити водою (20 см^3) і додати по 3 см^3 $0,5 \%$ розчину желатину, перемішати.

Розчин в одній з мірних колб довести до мітки дистильованою водою і використовувати в якості розчину порівняння. Заповнити цим розчином кювету таким чином, щоб рівень рідини не був ніжче мітки на кюветі. Протерти фільтрувальним папером робочі грані кювети, щоб на них не залишалося крапель розчину, ворсинок, відбитків пальців.тощо. Кювети слід тримати за грані, через які не буде проходити світловий потік. Помістити кювету з розчином порівняння в кюветне відділення фотоелектроколориметра

Оскільки однією з умов проведення турбідиметричного аналізу є однаковий час витримки всіх суспензій, що готуються, то в даній роботі не можна спочатку приготувати все стандартні розчини, а потім проводити вимірювання. Кожен стандартний розчин слід готувати безпосередньо перед вимірюванням і витримувати однаковий інтервал часу між приготуванням суспензії і вимірюванням каламутності розчину S .

Для цього у мірну колбу № 1 піпеткою внести 1,0 мл вихідного стандартного розчину H_2SO_4 з концентрацією $C_0 (SO_4^{2-})$, швидко довести об'єм до мітки дистильованою водою, перемішати і відзначити час. Через 3 хвилини перемішати суспензію в колбі і заповнити другу кювету. Помістити кювету з стандартним розчином до кюветного відділення фотоелектроколориметра. Розчини фотометрирувати при $\lambda = 364$ (фіолетовий світлофільтр) по відношенню до розчину – фону, товщина кювети 2 см.

Таким чином виміряти каламутність розчину S для всіх стандартних розчинів (див. табл.1), які готуються при додаванні відповідно 1; 2; 3; 4; 5 cm^3 розчину сульфатної кислоти з концентрацією сульфат - аніону 0,2 мг / cm^3 . (Рис. 1).

Розрахувати концентрацію сульфат-іонів в кожному стандартному розчині в мг / dm^3 за формулою:

$$C_{ст} (SO_4^{2-}) = C_0 (SO_4^{2-}) \cdot V_{ст} \cdot 1000 / V_{м.к}$$

де $C_0 (SO_4^{2-})$ - концентрація вихідного стандартного розчину H_2SO_4 , мг/ cm^3 ; $V_{ст}$ - об'єм вихідного стандартного розчину, cm^3 ; $V_{м.к}$ – об'єм мірної колби, в якій готується розчин для фотометрування, cm^3 .

Побудувати градувальний графік в координатах (каламутність розчину S – концентрація сульфат-іона SO_4^{2-} , мг / dm^3).

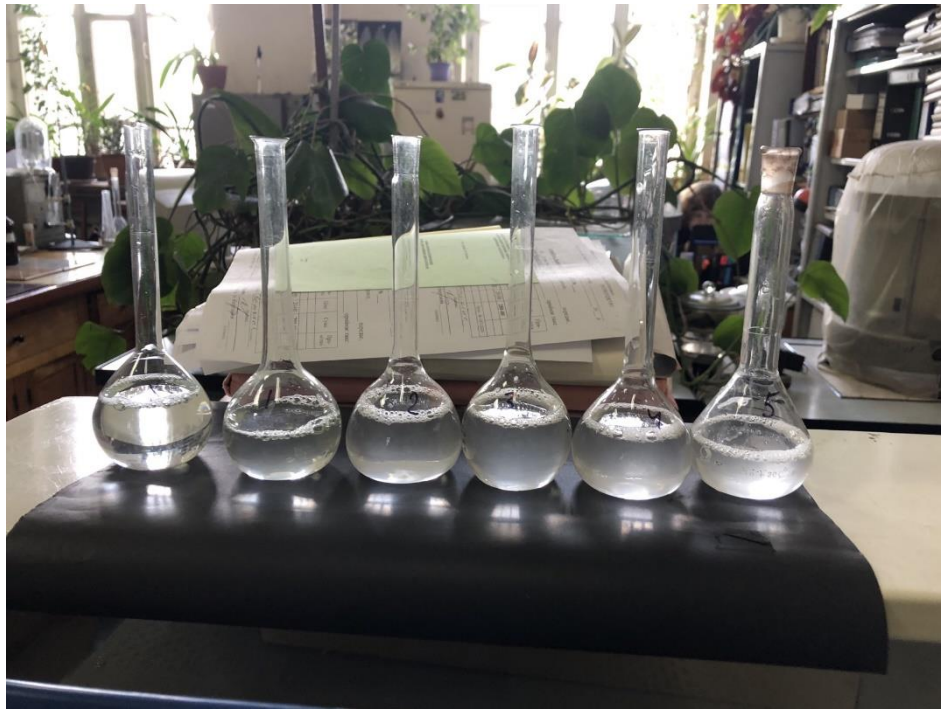


Рис.1. Серія стандартних розчинів для будування калібрувальної кривої при визначенні концентрації сульфатів у воді

Таблиця 1

Концентрація вихідного стандартного розчину $C_0 (\text{SO}_4^{2-}) = 0,2 \text{ мг / см}^3$

$V_{\text{ст. розчину}} \text{ см}^3$	сульфат-іонів.	$C_{\text{ст}} (\text{SO}_4^{2-}) \text{ мг/дм}^3$,	S_1	S_2	$S_{\text{сер}}$
1					
2					
3					
4					
5					

2. Визначення концентрації сульфатів у пробі аналізованої води.

У 3 мірні колби на 100 см^3 налити по 2 см^3 розчину BaCl_2 , розбавити дистильованою водою (приблизно 20 см^3), додати 3 см^3 розчину желатину і точно по 50 см^3 проби аналізованої води, що видана в якості задачі, перемішати. Довести об'єм у кожній колбі до мітки дистильованою водою, яка не містить сульфатів, перемішати. Виміряти каламутність розчину S через 3 хвилини при $\lambda = 364 \text{ нм}$ (фіолетовий світлофільтр) по відношенню до розчину – фону, товщина кювети 2 см . При необхідності пробу води зменшити.

Не забути, що кожний аналізований розчин слід готувати безпосередньо перед вимірюванням і витримувати однаковий інтервал часу між приготуванням суспензії і вимірюванням каламутності розчину S .

Користуючись калібрувальною кривою, за результатами вимірної каламутності розчинів $S_{\text{сер}}$ (див. далі) визначити концентрація (X) сульфат-іонів SO_4^{2-} в кожній пробі аналізованої води (мг/ дм³) за формулою:

$$X = (C \cdot V_{\text{МК}}) / V_{\text{проби}}$$

де C - концентрація аналізованого розчину, яка знайдена за графіком, мг / дм³;
 $V_{\text{проби}}$ – об'єм води, взятий для аналізу, см³; $V_{\text{МК}}$ – об'єм мірної колби, в якій готується розчин для фотометрування., см³.

№ досл.	1	2	3
$S_{\text{сер}}$			
C , мг/ дм ³			
X , мг/ дм ³			

Зробити статистичну обробку отриманих результатів X (визначити імовірну похибку аналізу і його довірчий інтервал)

Контрольні питання

1. На вимірюванні яких властивостей розчинів ґрунтується метод турбідиметрії?
2. Наведіть основне рівняння, яке використовується в турбідиметрії, і вкажіть величини, що входять в це рівняння.
3. Яких умов необхідно дотримуватися для забезпечення достатньої точності в турбідиметричних визначеннях?
4. Як пов'язана інтенсивність світла, що пройшло крізь суспензію, з концентрацією аналізованої речовини?
5. Вкажіть переваги і недоліки методу турбідиметрії.

6. ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Теоретичні положення

Хроматографія вивчає процеси, ґрунтовані на переміщенні зони речовини уздовж шару сорбенту в потоці рухомої фази і пов'язані з багатократним

повторенням сорбційних і десорбційних актів. нерухою (стаціонарною) фази (НФ) і рухою фази (РФ).

Рухома фаза (газ, рідина) в процесі хроматографування безперервно переміщується уздовж **нерухою** фази (тверде тіло, рідина), так що частки речовин, які переносяться разом з РФ, можуть багаторазово переходити з рухою фази в нерухому і навпаки. Розділення речовин за допомогою хроматографії ґрунтується на різній спорідненості речовин, що розділяються, до рухою і нерухою фазам. Відмінність в спорідненості призводить до відмінності в швидкостях руху часток речовин, що розділяються, разом з рухою фазою і в решті-решт до їх розділення.

Існують різні підходи до класифікації хроматографічних методів.

Класифікація за механізмом розділення речовин.

– **Адсорбційна хроматографія** ґрунтується на використанні неоднакової здатності компонентів, що розділяються, вступати в специфічну взаємодію з поверхнею адсорбенту – НФ – за рахунок адсорбції.

– **Розподільна хроматографія** ґрунтується на використанні відмінностей в коефіцієнтах розподілу компонентів, що розділяються, між РФ і НФ, що є рідиною. За коефіцієнт розподілу приймають відношення рівноважної концентрації речовини, що визначається в полярнішій фазі (з більшою діелектричною проникністю) до рівноважної концентрації тієї ж речовини в менш полярній рідкій фазі (з меншою діелектричною проникністю).

– **Іонообмінна хроматографія** ґрунтується на використанні різної здатності іонів визначуваних компонентів, що знаходяться в РФ (зазвичай – це рідкий розчин), до обміну з іонами НФ

– **Хеміхроматографія** ґрунтується на використанні різної здатності компонентів суміші, що розділяється, вступати в ті або інші хімічні реакції з реагентами, що входять до складу НФ. При цьому розрізняють такі види хеміхроматографії, як осадова (акт хімічної взаємодії з утворенням та розчиненням важкорозчинних сполук), окисно-відновна, лігандна (комплексоутворювальна), біоспецифічна хроматографія.

– **Проникна хроматографія** використовує різницю між розмірами (ефективними діаметрами) часток компонентів, що розділяються, і розмірами пор НФ, яка є сорбентом – пористою речовиною. Сорбенти тут виконують роль молекулярних сит, вони проникні тільки для часток певних розмірів. Дрібні частки проникають в пори сорбенту і утримуються там, а великі – відносяться разом з РФ, не утримуючись на сорбенті. Різновид – гель-хроматографія, в якій нерухома фаза є набряклим гелем з порами певного розміру.

– Інші хроматографічні методи, наприклад, **електрохроматографія** (електрофорез), заснована на використанні неоднакової здатності різних іонів в розчині переміщуватися під дією зовнішнього електричного поля.

Класифікація за агрегатним станом фаз.

РФ може бути газом або рідиною, а НФ - тверда речовина або рідина. Залежно від природи контактуючих РФ і НФ хроматографічні методи поділяються на газову та рідинну хроматографію.

Газова включає газо-рідинну (Г – Р) та газо-твердофазну (Г – Т) хроматографію. На першому місці в позначеннях типу хроматографії завжди знаходиться рухома фаза.

Рідинна хроматографія включає рідинно-рідинну (Р-Р), рідинно-твердофазну (Р – Т) та рідинно-газову (Р – Г).

Класифікація за технікою експерименту.

Зазвичай розрізняють колоночну, капілярну, площинну (тонкошарову, паперову) хроматографію. При площинній хроматографії нерухомою фазою служить або тонкий шар сорбенту, нанесений на плоску поверхню – скляну, алюмінієву, пластмасову пластинку (тонкошарова хроматографія, хроматографія в тонкому шарі сорбенту), або папір – найчастіше спеціальний хроматографічний папір, волокна якого покриті тонким шаром води або іншої рідини (паперова хроматографія або хроматографія на папері). Уздовж плоскої поверхні сорбенту (НФ) переміщається за рахунок капілярних сил рідка фаза – розчин, що містить суміш компонентів, що розділяються

Класифікація за способом відносного переміщення фаз (за способом отримання хроматограми).

Є три способи одержання хроматограм для повного чи часткового розподілу речовин – фронтальний, елюентний та витискувальний.

Розглянемо метод осадової хроматографії на папері У осадковій хроматографії використовують відмінності в розчинності осадів, утворених на хроматограмах. Утворення малорозчинних осадів відбувається у певному порядку, обумовленому їхньою розчинністю.

Для отримання осадової хроматограми на папері як носій використовують папір для хроматографування з однаковою щільністю по всій поверхні. Вибраний папір (смуги або круги) занурюють у розчин реагента-осаджувача і висушують на повітрі. Потім на нього наносять 1 – 2 краплі досліджуваного розчину і на папері утворюються осади малорозчинних сполук (первинна хроматограма). Після всмоктування розчину папером у середину первинної хроматограми капіляром наносять декілька крапель розчинника, в якому була розчинена суміш досліджуваних речовин. Розчинник мимоволі переміщується від центру паперу до периферії, захоплюючи осади, які переміщуються з різною швидкістю.

Зона речовини з більшою розчинністю переміщується швидше за зону менш розчинної речовини. На цьому етапі за рахунок відмінності в швидкостях переміщення зон відбувається їх чіткіше розділення. Таким чином отримують вторинну хроматограму.

Якщо утворені на хроматограмі сполуки безбарвні, їх обприскують за допомогою пульверизатора проявляючим реагентом для отримання забарвлення.

Розчини, розділені методом осадової хроматографії на папері, на хроматограмі мають вигляд концентричних зон, розташованих від центру до периферії відповідно до збільшення добудку розчинності утворених на папері малорозчинних сполук.

Лабораторна робота № 9

Ідентифікація та розділення катіонів металів за допомогою осадової хроматографії

Мета роботи: опанувати метод ідентифікація та розділення катіонів металів за допомогою осадової хроматографії

Постановка завдання: дослідити ідентифікацію та розділення катіонів Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} ; Нікелю, Феруму(III), Купруму(II); розділення катіонів Нікелю, Купруму(II), Цинку і Кадмію.

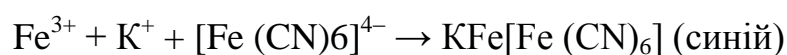
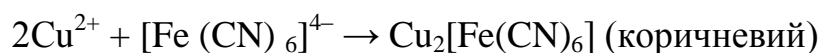
Експериментальна частина

Прилади і реактиви: розчин калій гексаціаноферату (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (3,5 г у 100 мл води), 2 М розчин аміака, розчин алізарину (насичений розчин в 95 % етанолі), розчин диметилгліоксиму (), розчин дитизону (5 г в 100мл бензену), фільтрувальний папір (синя стрічка)

1. Методика ідентифікація та розділення катіонів Cu^{2+} Fe^{3+} Al^{3+}

На просочений розчином осаджувача – калій гексаціаноферату (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (3,5 г у 100 мл води) і висушений на повітрі фільтрувальний папір марки "синя стрічка", капіляром наносять 1 краплю аналізованого водного розчину, потім додають 2 краплі води.

Іони Cu^{2+} і Fe^{3+} взаємодіють з фероціанід-іонами з утворенням малорозчинних осадів за реакціями :



Оскільки купрум (II) фероціанід менш розчинний, ніж ферум (III) фероціанід, то спочатку виділяється осад купрум (II) фероціанід $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, що утворює центральну коричневу зону. Потім утворюється синій осад ферум (III) фероціанід $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ що дає синю зону, а по периферії безбарвна зона сполуки Алюмінію. Таким шляхом отримують первинну хроматограму, на якій зони осадів частково перекриваються.

Пізніше ще 2 краплі води і 2 краплі 2 М розчину аміаку наносять капіляром в центр первинної хроматограми і отримують вторинну хроматограму. Розчинник мимоволі переміщується від центру паперу до периферії, захоплюючи і осад, які переміщуються з різною швидкістю: зона більше розчинного осадку ферум (III) фероціаніду переміщується швидше за зону менш розчинного осадку купрум (II) фероціаніду. На цьому етапі за рахунок відмінності в швидкостях переміщення зон відбувається їх більш чіткіше розділення.

Далі хроматограму обприскують розчином алізарину (насичений розчин в 95 % етанолі) – органічного реагенту, що утворює з іонами алюмінію продукт реакції червоного кольору (рис. 2), так званий «алюмінієвий лак», внаслідок чого на хроматограмі отримують зовнішнє червоне кільце.

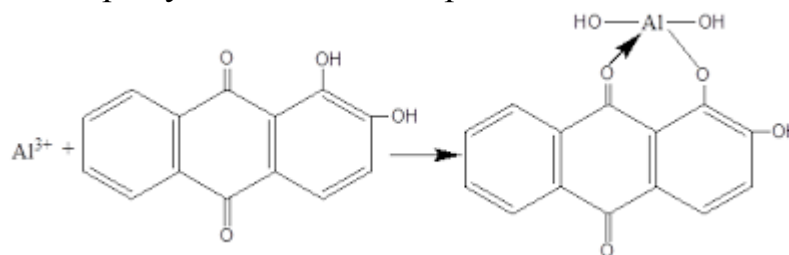
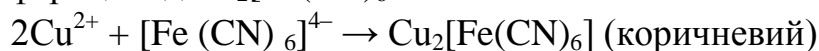


Рис.2. Дія алізарину на іони алюмінію

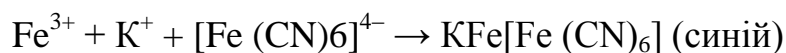
2. Методика ідентифікація та розділення катіонів Нікелю, Феруму(III), Купруму(II)

На фільтрувальний папір марки "синя стрічка", просочений розчином осаджувача, – калій гексаціаноферату (II) $K_4[Fe(CN)_6]$ (3,5 г у 100 мл води) і висушений на повітрі, капіляром наноситься 1 краплю аналізованого водного розчину солей Нікелю, Феруму(III), Купруму(II). Потім 2 краплі води, пізніше – 2 краплі води і 2 краплі 2 М розчину аміаку.

У середині кружка фільтрувального паперу утворюється коричнева зона осаду купрум (II) фероціанід $Cu_2[Fe(CN)_6]$



потім у вигляді концентричного кільці утворюється синя зона осаду сполуки Феруму $KFe[Fe(CN)_6]$



а по периферії – безбарвна зона сполуки Нікелю.

Далі хроматограму обприскують розчином диметилгліоксиму в 1 % розчині аміаку, який утворює з іонами Нікелю продукт червоного кольору. Отримують зовнішнє червоне кільце.

3. Методика розділення катіонів Нікелю, Купруму(II), Цинку і Кадмію.

На фільтрувальний папір марки "синя стрічка", просочений 5 %-ним розчином тіосечовини, і висушений на повітрі, капіляром наноситься 1 – 2 краплі аналізованого водного розчину суміші солей Нікелю, Купруму(II), Цинку і Кадмію. Потім туди додають 2 краплі води і 2 краплі 2 М розчину аміаку..

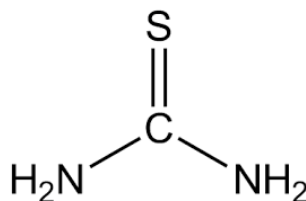


Рис.3 Формула тіосечовини

Хроматограму обприскують розчином дитизону (5 г в 100 мл бензену.)

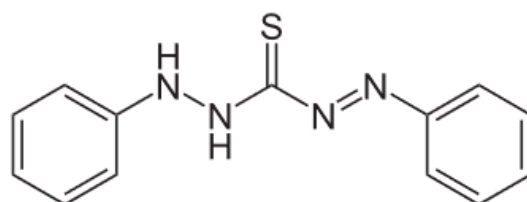


Рис.4 Формула дитизону

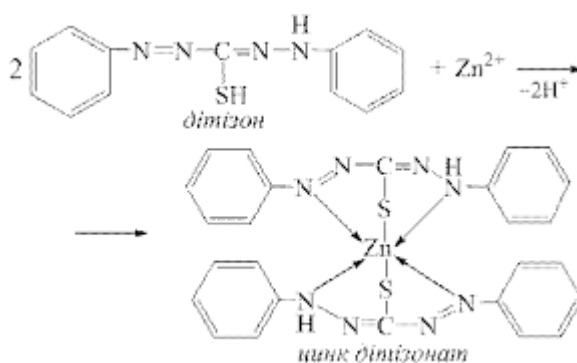


Рис.4 Дія дитизону на катіон Zn^{2+}

У центрі утворюється темно-сіра пляма сполуки Купруму, потім – бузкова зона сполуки Нікелю, а по периферії червона зона сполуки Цинку і жовта зона сполуки Кадмію.

Контрольні питання

1. Загальна характеристика методу осадкової хроматографії на папері.
2. Класифікація хроматографічних методів за механізмом розділення речовин.
3. Класифікація хроматографічних методів за агрегатним станом фаз.
4. Охарактеризуйте рухому і нерухому фазу у хроматографічному методі.
5. Отримання первинної і вторинної хроматограми
6. За рахунок чого відбувається чітке розділення зон відповідних сполук.

Рекомендовані джерела інформації

1. Ларук М. М Інструментальні методи аналізу: навч. посібн. / М. М. Ларук, П. Й. Шаповал, Р. Р. Гумінілович. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2019. 216 с.
2. Семенишин Д. І.. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу: навч. посібн. / Д. І. Семенишин, М. М. Ларук; Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2015. – 148с

3. Зінчук В.К. Фізико-хімічні методи аналізу: навч. посібн. / В.К. Зінчук, Г.Д. Левицька, Л.О. Дубенська – Львів.: Видавн. центр ЛНУ ім. І. Франка, – 2008 – 363 с.

4. Физико-химические методы анализа. Лабораторный практикум : учеб.-метод. пособие для студентов химико-технологических специальностей / Е. В. Радион [и др.]; под ред. Е. В. Радион. – Минск : БГТУ, 2010. – 110 с.

Светкіна Олена Юріївна

Нетяга Ольга Борисівна

Тарасова Ганна Володимирівна

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

Методичні рекомендації

до виконання лабораторних робіт за темою
«Інструментальні методи аналізу»
з дисципліни студентами спеціальності
спеціальностей 161 «Хімічні технології та інженерія»

У редакції авторів

НТУ «Дніпровська політехніка»
49005, м. Дніпро, просп. Д. Яворницького 19