

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» (СГАУ)

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет)» в качестве методических указаний

САМАРА
Издательство СГАУ
2015

УДК СГАУ: 5(075) + 543.5 (075)
ББК 24.4я7

Составители: *И.А. Платонов, Е.А. Новикова, Е.Н. Тупикова, И.Ю. Рощупкина*

Рецензент канд. техн. наук, доц. СГАУ Е.А. Н о с о в а

Инструментальные методы анализа веществ и материалов: метод. указания / сост. [И. А. Платонов и др.]. – Самара: СГАУ, 2015. – 36 с.

Приведены сведения по инструментальным методам анализа. Содержит указания по проведению лабораторных работ по анализу веществ и материалов спектрофотометрическим, потенциометрическим и хроматографическим методами.

Предназначены для студентов 4 факультета очного обучения направления подготовки 152200.62 «Наноинженерия», изучающих дисциплину «Методы анализа веществ и материалов» в третьем семестре.

Разработаны на кафедре химии.

УДК СГАУ: 5(075) + 543.5 (075)
ББК 24.4я7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы: ознакомление с оптическими методами анализа на примере определения концентрации ионов металлов в растворах фотометрическим методом.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

К оптическим (спектроскопическим или спектральным) методам анализа относят физико-химические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения.

Оптические методы анализа можно классифицировать по ряду признаков. По *объектам исследования* оптические методы делятся на *ядерную, атомную и молекулярную спектроскопию*. По *типу взаимодействия* излучения с веществом различают *спектроскопию испускания* (эмиссионная и люминесцентная спектроскопия), *поглощения* (абсорбционная спектроскопия) и *рассеяния* (нефелометрия и турбидиметрия). Также оптические методы делятся в соответствии с диапазонами энергии электромагнитного излучения (рис. 1).

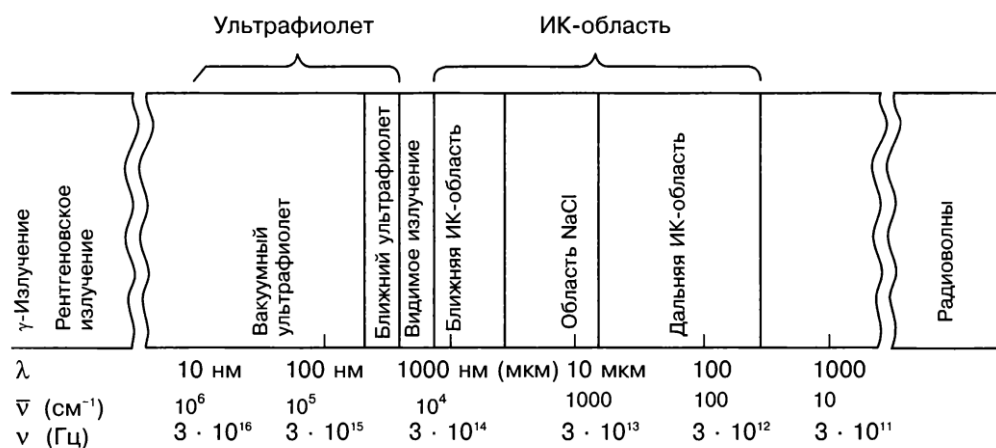


Рис. 1. Спектр электромагнитного излучения

Фотометрическими называют методы анализа, основанные на измерении поглощения излучения молекулярной средой в видимой (400–800 нм) и ближней ультрафиолетовой (200–400 нм) областях.

В зависимости от способа измерения и монохроматичности используемого света различают следующие виды фотометрии:

– **визуальная колориметрия** (основана на сравнении окраски анализируемых и стандартных растворов визуальным способом);

– **фотоколориметрия** (основана на измерении интенсивности электромагнитного излучения узкого участка спектра (шириной 10-100 нм), полученного с помощью узкополосных светофильтров);

– **спектрофотометрия** (основана на измерении интенсивности строго монохроматического света, полученного с помощью монохроматоров).

Фотометр состоит из следующих узлов:

- 1) источник излучения;
- 2) устройство для выделения нужного интервала длин волн (монохроматор или светофильтр);
- 3) кювета с образцом;
- 4) приемник для превращения энергии излучения в электрическую энергию (детектор и преобразователь сигнала) и устройство для регистрации электрического сигнала (индикатор сигнала – шкала или цифровой счетчик).

Количественной мерой способности поглощать свет служит **оптическая плотность** (A), величина которой является количественным аналитическим сигналом в данном методе:

$$A = \lg \frac{I_0}{I},$$

где I_0 – интенсивность падающего света; I – интенсивность света, прошедшего через раствор (рис. 2).

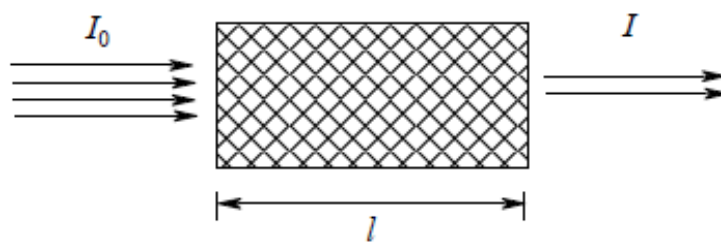


Рис. 2. Схема прохождения светового потока через слой раствора

Зависимость оптической плотности от концентрации исследуемого раствора выражается законом Бугера – Ламберта – Бера:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C,$$

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

Если в растворе находится смесь светопоглощающих веществ, то соблюдается закон аддитивности светопоглощения – оптическая плотность смеси веществ ($A_{\text{см}}$) равна сумме оптических плотностей компонентов (A_i):

$$A_{\text{см}} = \sum A_i.$$

Качественным аналитическим сигналом является длина волны, при которой проходит измерение. Зависимость оптической плотности от длины волны называется **спектром поглощения**. Оптимальной длиной волны света для анализа является та длина λ_{max} , при которой наблюдается максимальное светопоглощение A_{max} . При этом величина коэффициента поглощения будет наибольшей, поэтому возможны измерения при низких концентрациях.

В видимой области спектра свет поглощают только окрашенные растворы. Если анализируемое вещество не имеет интенсивной окраски, его предварительно переводят в окрашенное соединение – проводят *фотометрическую реакцию*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Определение марганца (II) в виде перманганат-ионов.

Содержание опыта. Для определения содержания ионов Mn^{2+} в растворе его подвергают окислению персульфатом аммония. В результате получается водный раствор перманганат-иона. Так как максимум поглощения этого раствора находится в видимой области спектрального диапазона, то можно проводить определение любым фотометрическим методом анализа и определение концентрации вещества можно выполнить по закону Бугера – Ламберта – Бера. При этом необходимо знать величину коэффициента молярного поглощения ϵ при длине волны максимального поглощения. Для расчета коэффициента молярного поглощения в лабораторной работе измеряют оптическую плотность стандартного раствора $KMnO_4$.

Ход работы

1. Прибор включить в сеть и прогреть в течение 30 мин.
2. Приготовление растворов.
 - 2.1. Для приготовления стандартного раствора в мерную колбу на 100,0 мл пипеткой внести 5,0 мл исходного 0,01 М раствора перманганата калия и с помощью мерного цилиндра добавить 10 мл 1 н. раствора серной кислоты. Объем раствора довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать. Рассчитать молярную концентрацию приготовленного стандартного раствора перманганата калия.
 - 2.2. Для приготовления анализируемого раствора навеску сухого перманганата калия (массу навески $m_{ист}$ уточнить у преподавателя) растворить в дистиллированной воде в мерной колбе на 100,0 мл.
 - 2.3. Для приготовления раствора сравнения в мерную колбу объемом 100,0 мл добавить 10 мл раствора 1 н. H_2SO_4 , довести объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать.

3. Подготовка кювет.

При выполнении фотометрического анализа используют специальные пластмассовые или стеклянные кюветы. Кювета, в которую помещают исследуемый раствор, называется *рабочей*, а кювета для раствора сравнения – *кюветой сравнения*. Обе кюветы должны быть по возможности идентичны. Основное требование к ним – прозрачность в области спектра, в которой ведется измерение оптической плотности. Для работы в видимой области кюветы изготавливают из стекла. В ультрафиолетовой области стекло непригодно: кюветы делают из кварца. По форме кюветы бывают прямоугольными и цилиндрическими. Для некоторых работ требуются кюветы специальной конструкции. Для исследования кинетики реакций применяют термостатированные кюветы (с «рубашкой» из стекла, через которую циркулирует вода с определенной температурой). В автоматических установках используют проточные кюветы.

Грани кювет, через которые будет проходить световой поток, называют рабочими гранями. На них указана длина кюветы (мм) и нанесена отметка уровня жидкости. Кюветы следует держать за боковые грани, через которые не будет проходить световой поток.

Перед работой кюветы необходимо тщательно вымыть и обязательно несколько раз ополоснуть дистиллированной водой.

Заполнить одну кювету раствором сравнения, вторую – приготовленным стандартным раствором KMnO_4 . Перед наполнением кювет их следует изнутри ополоснуть заливаемыми растворами, при этом удаляются остатки воды. Растворы в кюветы нужно наливать до специальной горизонтальной отметки на грани кюветы. Нельзя наливать растворы выше этого уровня, так как раствор может пролиться в кюветном отсеке.

Кюветы помещают в кюветное отделение прибора, крышку плотно закрывают. Перед помещением кювет в кюветодержатель рабочие грани следует протереть фильтровальной бумагой, на них не должно остаться капелек раствора, ворсинок, отпечатков пальцев.

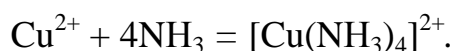
4. Пользуясь инструкцией к прибору или указаниями преподавателя, измеряют величину оптической плотности. Для предотвращения расплескивания растворов, находящихся в кюветах, перемещение каретки фотоколориметра или спектрофотометра должно осуществляться медленно и плавно. Результат измерения записывают в таблицу 1 (стр. 11). Рукояткой выбора длин волн устанавливают следующую длину волны и снова определяют величину оптической плотности. Аналогичным образом проводят измерения оптической плотности в диапазоне длин волн 400–600 нм.

5. По полученным данным строят график в координатах $A - \lambda$, нм (спектр поглощения). По графику выбирают длину волны, соответствующую максимальному поглощению λ_{\max} и рассчитывают значение молярного коэффициента поглощения ϵ при данной длине волны.

6. Аликвоту анализируемого раствора KMnO_4 (п. 2.2) объемом 10–50 мл переносят в колбу объемом 100 мл, добавляют 10 мл раствора H_2SO_4 и доводят до метки дистиллированной водой. Заполняют кювету анализируемым раствором и измеряют его оптическую плотность A_x при выбранной длине волны λ_{\max} относительно раствора сравнения. Используя измеренную величину оптической плотности и рассчитанное значение коэффициента поглощения, находят концентрацию перманганат-иона в анализируемом растворе.

Опыт 2. Определение меди (II) в виде аммиачного комплекса.

Содержание опыта. Водные растворы солей меди (II) окрашены в голубой цвет за счет образования аквакомплексов. Однако интенсивность окраски таких растворов недостаточна для проведения фотометрического анализа. Поэтому для аналитических целей следует проводить фотометрическую реакцию. Определение основано на получении интенсивно окрашенного комплексного соединения – аммиаката меди (II), интенсивность окраски которого находится в прямой зависимости от концентрации Cu^{2+} :



Определение неизвестной концентрации проводится методом градуировочного графика.

Ход работы

1. Приготовление растворов.

1.1. Исходный стандартный раствор CuSO_4 , содержащий 1 мг/мл меди (II) готовят из сухого вещества.

1.2. Для приготовления первого градуировочного раствора в мерную колбу (100 мл) отбирают пипеткой 3 мл исходного стандартного раствора CuSO_4 , добавляют 20 мл 5%-го водного раствора аммиака (отмеривают мерным цилиндром), объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Аналогичным образом готовят еще четыре градуировочных раствора. Для их приготовления надо отбирать в мерные колбы объемом 100 мл соответственно 5; 7; 10 и 15 мл стандартного раствора CuSO_4 . В каждую колбу добавляют 20 мл раствора аммиака и затем разбавляют водой до метки. Рассчитывают концентрацию (в мг/мл) каждого из полученных градуировочных растворов.

1.3. Для приготовления анализируемого раствора навеску сухого сульфата меди (II) (массу навески $m_{\text{ист}}$ уточнить у преподавателя) растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 100 мл.

1.4. Для приготовления раствора сравнения в мерную колбу (100 мл) мерным цилиндром отбирают 20 мл раствора аммиака. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

2. Кюветы длиной 30,0–50,0 мм с самым концентрированным градуировочным раствором и раствором сравнения помещают в кюветный отсек прибора. В соответствии с указаниями, приведенными в предыдущем опыте, проводят выбор длины волны или подбирают светофильтр, который используют для анализа. Все дальнейшие измерения проводят, не меняя светофильтр.

3. Пользуясь инструкцией к прибору или указаниями преподавателя, последовательно определяют величину оптической плотности (A) для каждого градуировочного раствора относительно раствора сравнения. При этом раствор сравнения из кюветы выливать не следует. Результаты измерений записывают в табл. 2 (стр. 12). По полученным данным строят градуировочный график в координатах $A - C(\text{Cu}^{2+})$, мг/мл.

4. Переносят 10–50 мл анализируемого раствора Cu^{2+} в мерную колбу (100 мл), добавляют 20 мл раствора аммиака. Объем раствора доводят до метки колбы дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность анализируемого раствора A_x . Далее по градуировочному графику находят концентрацию анализируемого раствора $C(\text{Cu}^{2+})$, мг/мл, и рассчитывают массу меди в пробе $m(\text{Cu}^{2+})$, мг.

Оформление протокола лабораторной работы

Опыт 1. Определение марганца (II) в виде перманганат-ионов.

Содержание опыта:

Приготовление стандартного раствора перманганата калия¹

Дано $C_{M1} (\text{KMnO}_4) = 0,01$ моль/л

$V_2 (\text{KMnO}_4) = 100$ мл

$V_1 (\text{KMnO}_4) = 5$ мл

Расчеты: $C_{M2} (\text{KMnO}_4) = \underline{\hspace{2cm}}$ моль/л.

Приготовление анализируемого раствора перманганата калия

Дано $m_{\text{ист}} (\text{KMnO}_4) = \underline{\hspace{2cm}}$ г (уточнить у преподавателя)

$V (\text{KMnO}_4) = 100$ мл.

Выбор оптимальной длины волны

Таблица 1 – Данные для выбора оптимальной длины волны для определения KMnO_4

Длина волны λ , нм							
Оптическая плотность A							

Построить график в координатах $A - \lambda$, нм (спектр поглощения)

Оптимальная длина волны $\lambda_{\text{max}} = \underline{\hspace{2cm}}$ нм

Расчет: $\varepsilon = \underline{\hspace{2cm}}$ [размерность]

Анализ неизвестного раствора

Дано $V_{\text{исх}} (\text{KMnO}_4) = \underline{\hspace{2cm}}$ мл

$V_{\text{аликв}} (\text{KMnO}_4) = \underline{\hspace{2cm}}$ мл

$\varepsilon = \underline{\hspace{2cm}}$ [размерность]

Измерено: $A_x = \underline{\hspace{2cm}}$

Расчет: $C_M (\text{KMnO}_4) = \underline{\hspace{2cm}}$ моль/л

$m_{\text{аликв}} (\text{KMnO}_4) = \underline{\hspace{2cm}}$ г

$m_{\text{изм}} (\text{KMnO}_4) = \underline{\hspace{2cm}}$ г

¹ Индекс 1 относится к исходному (более концентрированному) раствору, индекс 2 – к раствору, который необходимо приготовить (разбавленному).

Опыт 2. Определение меди (II) в виде аммиачного комплекса.

Содержание опыта.

Приготовление исходного раствора сульфата меди (II)

Дано: $C(\text{Cu}^{2+}) = 1 \text{ мг/мл}$
 $V(\text{Cu}^{2+}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ мл}$
Расчет: $m(\text{Cu}^{2+}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ г}$
 $m(\text{CuSO}_4) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ г}$

Приготовление анализируемого раствора сульфата меди (II)

Дано $m_{\text{ист}}(\text{CuSO}_4) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ г}$ (уточнить у преподавателя)
 $V(\text{CuSO}_4) = 100 \text{ мл}$
 $m_{\text{ист}}(\text{Cu}^{2+}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ г.}$

Выбор оптимальной длины волны

Таблица 2 – Данные для выбора оптимальной длины волны для определения Cu^{2+}

Длина волны λ , нм							
Оптическая плотность A							

Оптимальная длина волны $\lambda_{\text{max}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ нм.}$

Построение градуировочного графика

Дано $C_1(\text{Cu}^{2+}) = 1 \text{ мг/мл}$
 $V_2(\text{Cu}^{2+}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ мл}$

Таблица 3 – Данные для построения градуировочного графика

№ раствора	1	2	3	4	5
$V_1(\text{Cu}^{2+})$, мл	3	5	7	10	15
$C_2(\text{Cu}^{2+})$, мг/мл					
Оптическая плотность A					

Построить график в координатах $A - C(\text{Cu}^{2+})$, мг/мл

Анализ неизвестного раствора

Дано $V_{\text{исх}}(\text{Cu}^{2+}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ мл}$
 $V_{\text{аликв}}(\text{Cu}^{2+}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ мл}$
Измерено: $A_x = \underline{\hspace{2cm}}$.
Расчет: $C(\text{Cu}^{2+}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ моль/л}$
 $m_{\text{аликв}}(\text{Cu}^{2+}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ г}$
 $m_{\text{изм}}(\text{Cu}^{2+}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ г}$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы: ознакомление с электрохимическими методами и изучение методов прямой потенциометрии и потенциометрического титрования на примере определения концентрации ионов металлов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимические методы анализа основаны на использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Аналитическим сигналом может служить любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией анализируемого раствора и поддающийся правильному измерению.

Потенциометрический метод основан на измерении разности потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения (т.е. электродвижущих сил (ЭДС) различных цепей).

Для проведения измерений в потенциометрии используются два электрода:

1 – индикаторный (измерительный или ионселективный) электрод, потенциал которого зависит от концентрации того или иного иона в растворе;

2 – дополнительный, или электрод сравнения, имеющий постоянную величину потенциала (в качестве электродов сравнения чаще всего используют каломельный или хлорсеребряный электроды).

Ионселективный электрод состоит из контактного полуэлемента и корпуса, заполненного электродным раствором, содержащим определяемые ионы. На торцевую часть корпуса измерительного электрода приклеена мембрана. При погружении электрода в исследуемый раствор происходит обмен ионами между поверхностью ионселективной мембраны и раствором – возникает разность потенциалов, величина которой зависит от концентрации определяемых ионов в исследуемом растворе.

Равновесный потенциал индикаторного электрода связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]},$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · К); T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль); n – число электронов, принимающих участие в электродной реакции; $[Ox]$ и $[Red]$ – концентрации соответственно окисленной и восстановленной форм редокс-системы.

Методы *прямой потенциометрии* основаны на применении уравнения Нернста для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу электрода. Для проведения измерений строят градуировочный график по результатам анализа серии стандартных растворов. Косвенный метод (*потенциометрическое титрование*) основан на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода. Так же как и в других титриметрических методах, реакции потенциометрического титрования должны протекать строго стехиометрически, иметь высокую скорость и идти до конца.

Для нахождения точки эквивалентности строят интегральную кривую титрования в координатах $E-V$ (рис. 1а) или дифференциальную кривую в координатах $\Delta E/\Delta V - V$ (рис. 1б). На точку эквивалентности указывает скачок кривой или максимум полученной кривой, а отсчет по оси абсцисс, соответствующий этому максимуму, дает объем титранта, израсходованного на титрование до точки эквивалентности. Определение точки эквивалентности по дифференциальной кривой значительно точнее, чем по простой зависимости $E - V$.

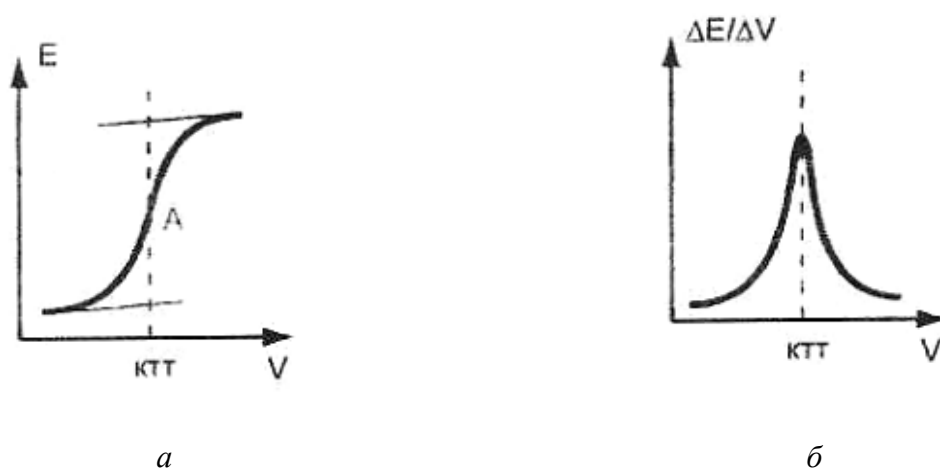


Рис. 1. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые
потенциометрического титрования

Основными достоинствами метода потенциометрического титрования являются высокая точность и возможность проводить определения в разбавленных растворах, в мутных и окрашенных средах, а также определять несколько веществ в одном растворе без предварительного разделения за счет использования ионселективных электродов.

В потенциометрическом анализе основными измерительными приборами являются потенциометры различных типов. Они предназначены для измерения ЭДС электродной системы. Так как ЭДС зависит от активности соответствующих ионов в растворе, многие потенциометры позволяют непосредственно измерять также величину pM^{n+} – отрицательный логарифм активности иона M^{n+} . Такие потенциометры в комплекте с соответствующим ионселективным электродом носят название иономеров. Если потенциометр и электродная система предназначены для измерения активности только водородных ионов, прибор называется рН-метром.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Определение содержания ионов металла M^{n+} методом прямой потенциометрии.

Содержание опыта.

Метод прямой потенциометрии заключается в построении градуировочной зависимости в координатах $E - pM^{n+}$, где $pM^{n+} = - \lg [M^{n+}]$, и нахождения неизвестной концентрации ионов M^{n+} с использованием построенного графика.

Ход работы.

1. Приготовление растворов.

1.1. Для приготовления градуировочных и анализируемого растворов готовят исходный стандартный раствор соли металла с концентрацией 1 моль/л.

1.2. Градуировочные растворы с концентрациями 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} моль/л готовят путем последовательного разбавления (табл. 1, стр. 20).

1.3. Для приготовления анализируемого раствора в мерную колбу с помощью градуированной пипетки вносят указанный преподавателем объем 1 М раствора, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Рассчитывают истинную молярную концентрацию анализируемого раствора $C_{\text{ист}} (M^{n+})$.

2. Построение градуировочной зависимости.

2.1. Электроды ополаскивают дистиллированной водой, промокают фильтровальной бумагой.

2.2. Измерения начинают с наиболее разбавленного раствора. Перед проведением измерения электроды ополаскивают исследуемым раствором.

2.3. Измерения разности потенциалов в растворе проводят путем погружения электродов в раствор, показания прибора снимают через 30 секунд после погружения электродов в исследуемый раствор и заносят в табл. 2 (стр. 20).

2.4. По результатам измерений, представленных в табл. 1 (стр. 20), строят градуировочный график в координатах $E - pM^{n+}$. Линейную зависимость $E = f(pM^{n+})$ проводят методом наименьших квадратов (как среднее между нанесенными на график точками).

3. Анализ неизвестной смеси.

Проводят измерение разности потенциалов в растворе путем погружения электродов в анализируемый раствор. По градуировочному графику находят значение pM^{n+} , по которому рассчитывают молярную концентрацию ионов M^{n+} в растворе $C_{\text{изм}} (M^{n+})$. Полученное значение необходимо сравнить с истинной концентрацией $C_{\text{ист}} (M^{n+})$, рассчитанное в п.1.3.

Опыт 2. Определение содержания ионов цинка методом потенциометрического титрования.

Содержание опыта.

Метод потенциометрического титрования заключается в построении кривой зависимости потенциала ионселективного электрода от объема раствора титранта. В точке эквивалентности на этой кривой будет наблюдаться скачок. В рамках данной работы потенциометрия выступает в качестве инструментального способа фиксации точки эквивалентности при комплексонометрическом титровании.

Метод комплексонометрии, или комплексонометрическое титрование, основан на реакциях, которые сопровождаются образованием внутрикомплексных или хелатных комплексных соединений катионов с комплексонами. Комплексонами называют органические соединения, представляющие собой производные аминополикарбоновых кислот. Наиболее распространёнными комплексонами является этилендиаминтетрауксусная кислота (Комплексон II) или динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, сокращенно ЭДТА (Комплексон III или трилон B) (рис. 2). ЭДТА образует со многими катионами металлов устойчивые малодиссоциированные растворимые в воде внутрикомплексные соли (рис. 3).

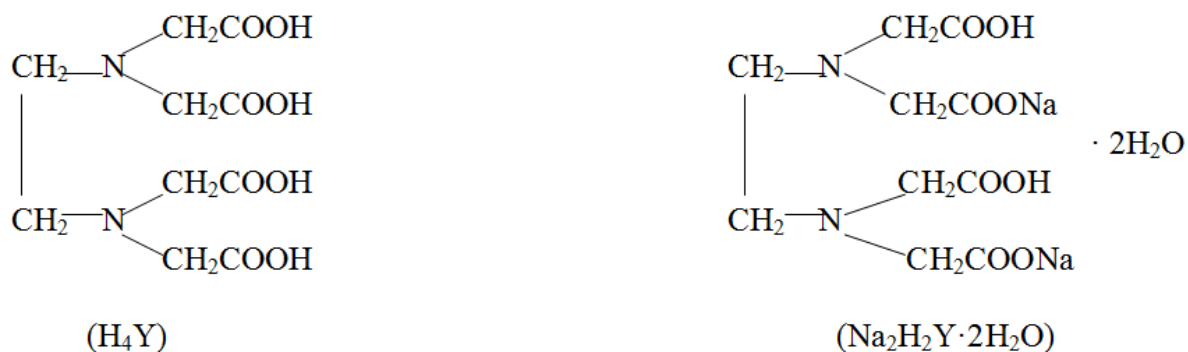


Рис. 2. Структурные формулы этилендиаминтетрауксусной кислоты (H₄Y) и динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (Na₂H₂Y)

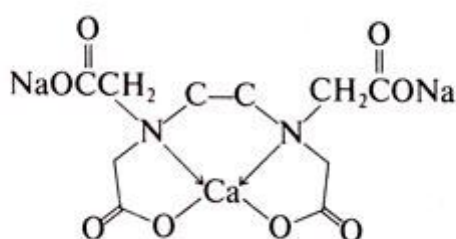
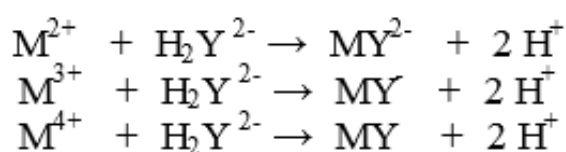


Рис. 3. Структурная формула внутрикомплексной соли кальция и динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (Na₂H₂Y)

В реакциях комплексообразования реакции между ЭДТА и ионами металлов протекают стехиометрически в соотношении 1 : 1 по следующим уравнениям:



Из приведенных реакций следует, что на 1 моль ионов металла, независимо от степени окисления металла, идет 1 моль ЭДТА и освобождается 2 моль ионов водорода. Образующиеся комплексные соединения различаются лишь по заряду. Ионы водорода понижают рН раствора, в результате повышения кислотности среды требуемого комплексного соединения может не получиться. Поэтому титрование ЭДТА проводится при строго определенных условиях, из которых наибольшее значение имеет рН титруемого раствора. В сильноокислых растворах образуются менее устойчивые комплексные соедине-

ния, а в сильнощелочных растворах образуются осадки гидроксидов металлов определяемых катионов. Поэтому для поддержания рН на определенном уровне титрование проводят в присутствии буферного раствора, отвечающего определенному значению рН. Необходимое для титрования значение $pH > 9$ обычно создают аммиачным буфером, однако при потенциометрическом титровании аммиак вредно влияет на мембрану ионселективного электрода, поэтому в данной задаче целесообразно использовать глициновый буфер ($pH=9,7$).

Ход работы.

1. Для проведения титрования необходимо подготовить бюретку, заполнив ее раствором 0,05 М ЭДТА и убедившись в отсутствии пузырей в носике бюретки.

2. Аликвоту анализируемого раствора, приготовленного в предыдущем опыте, объемом 10 мл переносят в мерную колбу объемом 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки. В конической колбе объемом 250 мл смешивают 100 мл полученного раствора и 5 мл буферного раствора.

3. Титрование проводят, добавляя титрант порциями по 0,5 мл, перемешивая и измеряя значение потенциала в растворе. Результаты записывают в табл. 3 (стр. 21).

4. Строят интегральную кривую титрования в координатах $E - V_T$ и дифференциальную кривую титрования в координатах $\Delta E/\Delta V - V_T$, по которым находят объем титранта, израсходованный на титрование до точки эквивалентности.

5. По найденному эквивалентному объему титранта находят концентрацию ионов цинка $C_{изм} (M^{n+})$. Полученное значение необходимо сравнить с истинной концентрацией $C_{ист} (M^{n+})$, рассчитанное в п. 1.3.

Оформление протокола лабораторной работы

Опыт 1. Определение содержания ионов металла методом прямой потенциометрии.

Содержание опыта.

Приготовление исходного стандартного раствора соли металла.

Дано $C_{M1} (M^{n+}) = 1$ моль/л
 $V_2 (M^{n+}) = 100$ мл
 M (соли) = _____ г/моль
Расчеты: m (моли) = _____ г

Таблица 1 – Приготовление градуировочных растворов соли металла¹

№ градуировочного раствора	1	2	3	4	5
C_1 , моль/л	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
C_2 , моль/л	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
V_2 , мл					
V_1 , мл					

Приготовление анализируемого раствора соли металла.

Дано $C_1 (M^{n+}) = 1$ моль/л
 $V_2 (M^{n+}) =$ _____ мл
 $V_1 (M^{n+}) =$ _____ мл (уточнить у преподавателя)
Расчеты: $C_{ист} (M^{n+}) = C_2 (M^{n+}) =$ _____ моль/л
.

Таблица 2 – Результаты измерения разницы потенциалов E , мВ градуировочных растворов соли металла

C , моль/л	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
pM^{n+}					
E , мВ					

¹ Индекс 1 относится к исходному (более концентрированному) раствору, индекс 2 – к раствору, который необходимо приготовить (разбавленному).

Построить график в координатах E , мВ – pM^{n+}

Анализ неизвестного раствора

Измерено: $E = \underline{\hspace{2cm}}$ мВ

Расчет: $pM^{n+} = \underline{\hspace{2cm}}$

$C_{\text{изм}} (M^{n+}) = \underline{\hspace{2cm}}$ моль/л

Опыт 2. Определение содержания ионов металла методом потенциометрического титрования.

Содержание опыта.

Дано: C_M (ЭДТА) = 0,5 моль/л

$V (M^{n+}) = 10$ мл.

Таблица 3 – Результаты потенциометрического титрования

V_T , мл	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	...
E , мВ									
$\Delta E/\Delta V$									

Построить графики в координатах E , мВ – V_T , мл (интегральная кривая титрования) и в координатах $\Delta E/\Delta V$ – $V_{T,\text{сред}}$, мл (дифференциальная кривая титрования).

Расчет: $C_{\text{изм}} (M^{n+}) = \underline{\hspace{2cm}}$ моль/л.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Цель работы: ознакомление с хроматографическим методом анализа, определение массовой концентрации органических примесей в воде методом газо-жидкостной хроматографии

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Хроматографические методы анализа основаны на разделении смеси веществ с последующим определением отдельных компонентов.

Хроматографическими следует называть процессы, основанные на перемещении вещества (газа, жидкости или совокупности надмолекулярных структур) вдоль пористого слоя или внутри ограниченного пространства в потоке, вызванном действием движущих и тормозящих сил, из которых, по крайней мере, одна зависит от молекулярной структуры или физико-химических свойств вещества.

В хроматографии обычно в качестве движущей силы выступает подвижная фаза (например, в газовой хроматографии это газ-носитель). В качестве тормозящих сил могут выступать процессы сорбции (газо-адсорбционная хроматография), растворения сорбатов в неподвижной жидкой фазе (газо-жидкостная хроматография), проникновения молекул сорбата в поры сорбента различного размера (гель-проникающая или эксклюзионная хроматография) и др.

Современный газовый хроматограф состоит из следующих основных частей (рис. 1):

- источник подвижной фазы (включая блок подготовки подвижной фазы и систему регулирования ее скорости);
- узел ввода пробы;
- хроматографическая система разделения (хроматографическая колонка в термостате);
- система детектирования и обработки результатов измерения.

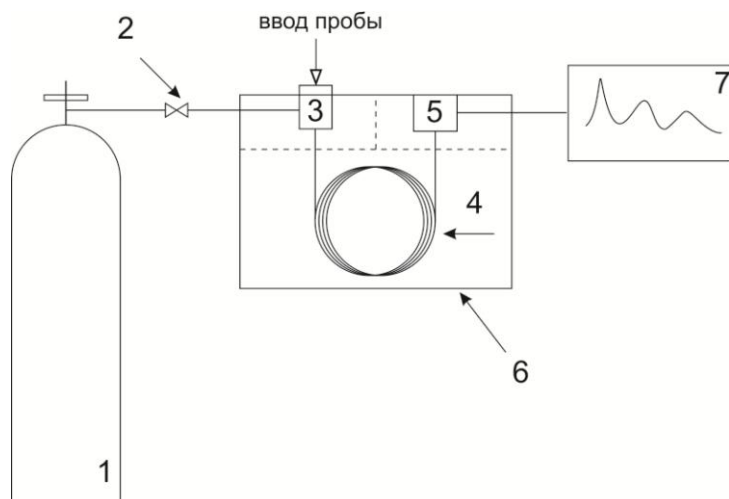


Рис. 1. Схема газового хроматографа: 1 – источник подвижной фазы (баллон с газом-носителем); 2 – блок подготовки подвижной фазы (регулятор расхода газа-носителя), 3 – система ввода пробы, 4 – хроматографическая колонка, 5 – детектор, 6 – термостат, 7 – система обработки сигнала детектора (регистратор, компьютер)

Дозаторы предназначены для ввода в хроматографическую колонку точно выбранного количества анализируемой пробы. Для ввода газообразных проб в современных хроматографах чаще всего применяются поворотные краны. Жидкие пробы вводятся в газовые хроматографы микрошприцами на 1, 5, 10, 50 мкл через термостойкое резиновое уплотнение в испаритель, где происходит их переход в газообразное состояние под действием высокой температуры.

Введенная проба захватывается потоком подвижной фазы и направляется в хроматографическую систему разделения, представляющую собой хроматографическую колонку в термостате. Основная задача хроматографической колонки состоит в разделении многокомпонентной смеси на отдельные компоненты, выходящие в потоке подвижной фазы.

В газовой хроматографии колонки могут быть заполнены либо *адсорбентом* (газо-адсорбционный вариант), либо твердым носителем с нанесенной на него малолетучей жидкостью, называемой также *неподвижной жидкой фазой* (газо-жидкостный вариант). Насадочные колонки заполняются сорбентами

в виде гранул, в капиллярных колонках сорбент находится на стенках капилляра.

Детектор – это прибор, позволяющий фиксировать какое-либо физико-химическое свойство бинарной смеси, определяемое ее составом. К наиболее широко используемым детекторам в газовой хроматографии относятся детектор по теплопроводности и пламенно-ионизационный.

Записанная во времени зависимость сигнала детектора от времени называется **хроматограммой**. Сигнал детектора определяется содержанием определяемых веществ (сорбатов) в подвижной фазе на выходе из колонки.

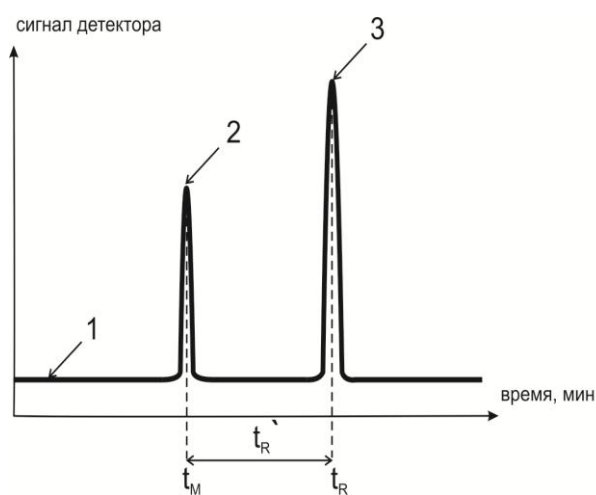


Рис. 2. Хроматограмма: 1 – нулевая линия, 2 – пик несорбирующегося вещества, 3 – пик исследуемого вещества (сорбата)

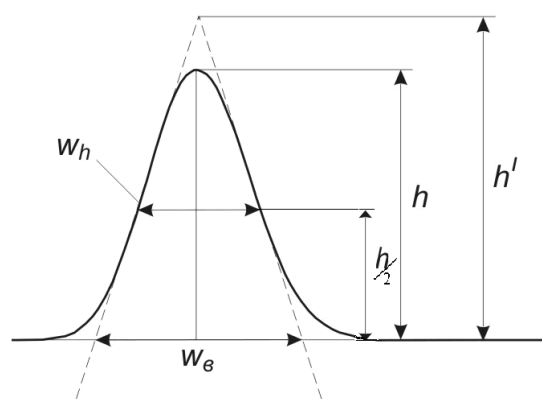


Рис. 3. Параметры хроматографического пика

Нулевая линия представляет собой участок хроматограммы, соответствующий нулевой концентрации анализируемых веществ в подвижной фазе. Хроматографический пик – участок хроматограммы, соответствующий выходу определяемого вещества из хроматографической колонки. Время от момента ввода пробы в колонку до выхода максимума пика называется **временем удерживания t_R** . Разделение в хроматографии основано на различной сорбируемости анализируемых соединений при движении их по слою сорбента в колонке. Если соединение не сорбируется, то оно не удерживается сорбентом в колонке и будет выходить из колонки со скоростью потока газа-носителя. Если

же вещества сорбируются, то они удержатся в колонке: чем сильнее сорбция соединения, тем дольше оно будет удерживаться в колонке и тем больше будет время удерживания. Различие в сорбируемости в конечном итоге определяется различием межмолекулярных взаимодействий вещество – сорбент, т.е. составом и структурой вещества, поэтому в хроматографических методах анализа время удерживания выступает качественным аналитическим сигналом.

Для определения количественного содержания анализируемого компонента в пробе используют следующие хроматографические сигналы: h – высота пика (перпендикуляр, опущенный из максимума пика на продолжение нулевой линии); Q – площадь пика, ограниченная его контуром и продолжением нулевой линии (рис. 3). Площадь пика либо интегрируется при помощи специализированных программ, либо определяется оператором по площади треугольника как произведение высоты пика на ширину пика на половине высоты.

Высота и площадь хроматографического пика являются количественной интерпретацией отклика детектора на содержание вещества в подвижной фазе, выходящей из колонки: чем больше концентрация анализируемого вещества, тем больше величина высоты или площади пика. Поскольку чувствительность детектора меняется в зависимости от соединения, для проведения количественного анализа предварительно строят градуировочные зависимости, которые отражают зависимость сигнала детектора (высоты или площади пика) от концентрации или массы определяемого вещества. В большинстве случаев зависимость имеет вид:

$$Q = K \cdot C,$$

где Q – площадь пика определяемого компонента, C – концентрация определяемого компонента в анализируемой смеси, K – градуировочный коэффициент (коэффициент чувствительности детектора к определяемому компоненту), который находят, хроматографируя ряд смесей с известным содержанием определяемого компонента (градуировочных смесей или растворов).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Приготовление исходного раствора толуола в изопропиловом спирте.

Исходный раствор толуола в изопропиловом спирте с массовой концентрацией примерно 1 мг/мл готовится в мерной колбе на 50 мл. Для этого в мерную колбу наливают 10-20 мл растворителя (изопропилового спирта), взвешивают (записывают m_1), вносят необходимый объем толуола (*самостоятельно рассчитать объем толуола ($V_{\text{расч}}$), соответствующий массе толуола ($m_{\text{расч}}$), содержащейся в 50 мл раствора с концентрацией 1 мг/мл*), взвешивают (записывают m_2) и перемешивают. Доливают изопропиловый спирт до метки и перемешивают. Точное значение массы толуола ($m_{\text{взвеш}}$), внесенного в мерную колбу, рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{взвеш}} = m_2 - m_1.$$

Рассчитывают точную концентрацию раствора $C_{\text{исх}}$, мг/дм³.

2. Приготовление анализируемого раствора толуола в воде.

Для проведения анализа готовят раствор объемом 250 мл с известной концентрацией толуола в диапазоне 0,02-10 мг/дм³ путем разбавления исходного раствора в воде. Записывают точную концентрацию аналита в пробе $C_{\text{пр}}^{\text{ист}}$, мг/дм³.

3. Проведение жидкостно-жидкостной экстракции.

- 3.1. Анализируемый раствор переливают в делительную воронку.
- 3.2. В раствор добавляют примерно 10 г хлорида натрия
- 3.3. Добавляют 10 мл гексана и закрывают пробкой. Активно встряхивают в течении 5 минут, периодически переворачивая и открывая кран на воронке, чтобы спустит воздух. Затем делительную воронку закрепляют в штативе и оставляют на некоторое время до расслоения водного и органического слоя. После этого осторожно сливают водный раствор и гексановый экстракт в отдельные емкости. Повторяют 3 раза.

3.4. Гексановые экстракты объединяют, помещают в колбу на 200 мл, и упаривают при температуре 60°C на ротационном испарителе до объема 3-4 мл.

3.5. Пробу количественно переносят в градуированную стеклянную коническую пробирку объемом 5 мл и разбавляют гексаном до объема 5 мл, герметично закрывают.

3.6. Рассчитывают коэффициент концентрирования по формуле

$$K_{\text{конц}} = \frac{m_{\text{конц}}}{V_{\text{конц}}} : \frac{m_{\text{пр}}}{V_{\text{пр}}},$$

где m – масса толуола в исходной пробе или концентрате;

V – объем исходной пробы или концентрата.

В случае полного выделения ($R = 100\%$) $m_{\text{пр}} = m_{\text{конц}}$ и формула преобразуется:

$$K_{\text{конц}} = \frac{V_{\text{пр}}}{V_{\text{конц}}}.$$

4. Подготовка хроматографа к выполнению измерений.

Подключение хроматографа к сети, проверка на герметичность и вывод на режим выполняют согласно инструкции по монтажу и эксплуатации хроматографа.

5. Приготовление градуировочных растворов.

Серию из пяти градуировочных растворов толуола в гексане с концентрациями, представленными в табл. 1 (стр. 29), готовят последовательным разбавлением исходного раствора толуола в изопропанолем.

6. Построение градуировочной зависимости.

Каждый градуировочный раствор хроматографируют 3 раза. Полученные результаты заносят в табл. 2 (стр. 30) и рассчитывают градуировочный коэффициент по формуле:

$$K_i = \frac{\bar{Q}_i}{C_i}.$$

Качество градуировки считают удовлетворительным при выполнении условия

$$\frac{K_{max}-K_{min}}{\bar{K}} \cdot 100 \leq 10\%.$$

Если условие не выполняется, то построение градуировочной зависимости повторяют.

7. Проведение анализа.

Для проведения анализа берут концентрат (экстракт, полученный в п.3), и хроматографируют 5 раз. Полученные результаты заносят в табл. 3 (стр. 30) и рассчитывают:

– концентрацию компонента в концентрате $C_{\text{конц}}$ по формуле

$$C_{\text{конц}} = \frac{Q_i}{\bar{K}};$$

– концентрацию компонента в исходной пробе воды $C_{\text{пр}}^{\text{изм}}$ по формуле:

$$C_{\text{пр}}^{\text{изм}} = \frac{C_{\text{конц}}}{K_{\text{конц}}},$$

где $K_{\text{конц}}$ – коэффициент концентрирования, рассчитанный в п. 3.6.

или

$$C_{\text{пр}}^{\text{изм}} = C_{\text{конц}} \cdot \frac{V_{\text{конц}}}{V_{\text{пр}}};$$

– относительное среднеквадратическое отклонение S_R ;

– доверительный интервал Δ ;

– истинную степень извлечения R :

$$R = \frac{C_{\text{конц}} \cdot V_{\text{конц}}}{C_{\text{пр}}^{\text{ист}} \cdot V_{\text{пр}}} \cdot 100\%,$$

где C – концентрация толуола в пробе (см. п. 2) или в концентрате (определенная методом газо-жидкостной хроматографии), V – объем исходной пробы или концентрата.

Результат анализа представить в виде $\bar{C}_i \pm \Delta$, мг/дм³ и сравнить с истинным значением концентрации, объяснить расхождение.

Оформление протокола лабораторной работы

Приготовление исходного раствора толуола

Дано: C (толуол) = 1 мг/мл (ориентировочно)

$$V_p = 50 \text{ мл.}$$

Расчет: $m_{\text{расч.}}$ (толуол) = _____ г

$$V_{\text{расч.}}$$
 (толуол) = _____ мл

Измерено: m_1 = _____ г

$$m_2 = \text{_____ г}$$

Расчет: $m_{\text{взвеш}}$ (толуол) = _____ г

$$C_{\text{исх}}$$
 (толуол) = _____ мг/дм³ (точно)

Приготовление анализируемого раствора толуола¹

Дано: C_1 = _____ мг/дм³ (точно)

$$V_2 = 250 \text{ мл}$$

$$C_{\text{пр}}^{\text{ист}} = C_2 = \text{_____ мг/дм}^3$$

Расчет: V_1 = _____ мл

Расчет коэффициента концентрирования

Дано: $C_{\text{пр}}^{\text{ист}} = \text{_____ мг/дм}^3$

$$V_{\text{пр}} = 250 \text{ мл}$$

$$V_{\text{конц}} = \text{_____ мл}$$

Расчет: $K_{\text{конц}} = \text{_____}$

Таблица 1 – Приготовление градуировочных растворов толуола в гексане²

№ градуировочного раствора	1	2	3	4	5
C_1 , мг/дм ³	10	50	100	500	
C_2 , мг/дм ³	1	10	50	100	500
V_2 , мл	50	50	50	50	50
V_1 , мл					

¹ Индекс 1 относится к исходному (более концентрированному) раствору, индекс 2 – к раствору, который необходимо приготовить (разбавленному).

² Индекс 1 относится к исходному (более концентрированному) раствору, индекс 2 – к раствору, который необходимо приготовить (разбавленному).

Таблица 2 – Результаты хроматографирования градуировочных растворов и расчета градуировочного коэффициента

№ градуировочного раствора	Концентрация компонента в градуировочном растворе C_i , мг/дм ³	Площадь пика Q_i , усл. ед.	Среднее значение площади пика \bar{Q}_i , усл. ед.	Градуировочный коэффициент K_i
1	1			
2	10			
3	50			
4	100			
5	500			

Расчет: Среднее значение градуировочного коэффициента $\bar{K}_i = \underline{\hspace{2cm}}$

Таблица 3 – Результаты хроматографирования анализируемого раствора

Площадь пика Q_i , усл. ед.	Концентрация анализируемого компонента в концентрате $C_{\text{конц}}$, мг/дм ³	Концентрация анализируемого компонента в пробе $C_{\text{пр}}^{\text{изм}}$, мг/дм ³

Дано: $K_{\text{конц}} = \underline{\hspace{2cm}}$

$C_{\text{пр}}^{\text{ист}} = \underline{\hspace{2cm}}$ мг/дм³

Расчет: Среднее значение концентрации $\bar{C} = \underline{\hspace{2cm}}$ мг/дм³

$R = \underline{\hspace{2cm}}$

$S_R = \underline{\hspace{2cm}}$

$\Delta = \underline{\hspace{2cm}}$

Учебное издание

**ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ
АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ**

Методические указания

Составители:

***Игорь Артемьевич Платонов,
Екатерина Анатольевна Новикова,
Елена Николаевна Тупикова,
Ирина Юрьевна Рощупкина***

Редактор И.И. Спиридонова
Доверстка И.И. Спиридонова

Подписано в печать 23.09.2015. Формат 60 x 84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Печ. л. 2,0.
Тираж 100 экз. Заказ . Арт. – 47/2015.

федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Самарский государственный аэрокосмический
университет имени академика С.П. Королева
(национальный исследовательский университет) (СГАУ)

443086 Самара, Московское шоссе, 34.
Изд-во СГАУ 443086 Самара, Московское шоссе, 34.

