

**Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова**

Химический факультет

Кафедра аналитической химии

Т.Н. Шеховцова, И.А. Веселова

**МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**для студентов кафедры биофизики
биологического факультета МГУ**

Москва 2005

Настоящее методическое пособие составлено в соответствии с программой дисциплины «Аналитическая химия» для биологических факультетов государственных университетов и календарным планом учебных занятий по аналитической химии студентов 2 курса биологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, специальность «биофизика».

Пособие предназначено для ознакомления студентов с программой, структурой и содержанием курса аналитической химии. Оно включает:

- план учебных занятий;
- темы лекций, семинаров, коллоквиумов, контрольных работ, домашних заданий;
- программы коллоквиумов;
- типовые задачи для подготовки к контрольным работам;
- список рекомендуемой литературы;
- перечень позиций и баллов для рейтинговой оценки знаний студентов;
- описание практических работ по химическим (титриметрическим) и инструментальным (атомно-абсорбционному и атомно-эмиссионному) методам анализа.

Последний раздел подготовлен на основе учебного пособия для вузов «Основы аналитической химии. Практическое руководство» под ред. Ю.А. Золотова (М.: Высш. шк., 2001. 463 с.). Кроме того, в этот раздел включены некоторые новые практические задачи, выполнение которых полезно для студентов указанной специальности. Для лучшей подготовки студентов к выполнению практических задач и более глубокого усвоения ими теоретических основ методов в этом разделе приведены теоретические вопросы по соответствующим темам курса.

Все замечания и пожелания студентов и преподавателей по данному пособию будут приняты авторами с глубокой признательностью.

Часть I. ПЛАН ЗАНЯТИЙ

В учебный план курса аналитической химии входят 11 лекций, 7 семинаров, 3 коллоквиума, 2 контрольные работы и 12 практических занятий.

I.1. Темы лекций

1. Аналитическая химия, ее задачи и методы, значение для развития биологии.

Виды анализа. Этапы анализа. Основные характеристики методов анализа. Абсолютные и относительные методы. Выбор метода анализа. Способы повышения чувствительности и избирательности методов.

Основные типы реакций и процессов в аналитической химии. Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах. Термодинамическая, концентрационная и условная константы равновесия.

2, 3. Титриметрические методы анализа. Кислотно-основное равновесие. Кислотно-основное титрование.

Классификация титриметрических методов. Способы выражения концентраций растворов в титриметрии. Виды кривых титрования. Скачок титрования. Точка эквивалентности и конечная точка титрования.

Современные представления о кислотах и основаниях. Теория Бренстеда-Лоури. Равновесие в системе кислота - сопряженное основание - растворитель. Константы кислотности и основности. Кислотные и основные свойства растворителей. Буферные растворы и их свойства.

Построение кривых кислотно-основного титрования. Факторы, влияющие на характер кривых титрования. Кислотно-основные индикаторы. Погрешности титрования при определении сильных и слабых кислот и оснований, многоосновных кислот и оснований.

4,5. Комплексные соединения в аналитической химии. Органические реагенты. Комплексометрическое титрование.

Основные признаки и классификация комплексных соединений. Ступенчатое комплексообразование. Количественные характеристики реакций образования комплексных соединений. Скорость реакций комплексообразования.

Органические реагенты. Функционально-аналитические группы. Влияние структуры органических реагентов на их свойства.

Неорганические и органические титранты в комплексометрии. Использование аминополикарбоновых кислот в комплексометрии. Построение кривых комплексометрического титрования. Металлохромные индикаторы. Прямое, обратное, вытеснительное и косвенное титрование. Погрешность титрования.

6, 7. Равновесие в окислительно-восстановительных системах.

Окислительно-восстановительное титрование.

Окислительно-восстановительные реакции. Электродный потенциал. Уравнение Нернста. Стандартный и формальный потенциалы. Константы равновесия, направление и механизмы окислительно-восстановительных реакций.

Окислительно-восстановительное титрование. Построение кривых титрования. Факторы, влияющие на характер кривых титрования. Способы определения конечной точки титрования. Индикаторы. Погрешность титрования. Методы окислительно-восстановительного титрования.

8. Метрологические основы аналитической химии.

Аналитический сигнал. Способы выражения зависимости аналитический сигнал - содержание. Соотношение аналитический сигнал/шум. Контрольный опыт. Способы определения концентрации веществ. Правильность и воспроизводимость. Классификация погрешностей. Систематические погрешности. Проверка правильности анализа. Стандартные образцы. Случайные погрешности. Статистическая обработка результатов измерений. Закон нормального распределения. t -Распределение. Сравнение дисперсий и средних двух методов анализа.

9,10. Спектроскопические методы анализа.

Основные принципы и понятия. Основные типы взаимодействия вещества с излучением. Спектры атомов и молекул. Основные законы испускания и поглощения электромагнитного излучения. Связь аналитического сигнала с концентрацией определяемого компонента. Основные способы определения концентрации в спектроскопических методах. Классификация методов. **Атомно-эмиссионные методы.** Источники атомизации и возбуждения. Метрологические характеристики и аналитические возможности. **Атомно-абсорбционные методы.** Атомизаторы (пламенные и непламенные). Источники излучения, их характеристики. Возможности, достоинства и недостатки метода, его сравнение с атомно-эмиссионным методом. Метрологические характеристики. **Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии (спектрофотометрия).** Связь химической структуры соединения с абсорбционным спектром. Способы получения окрашенных соединений. Способы определения концентрации веществ. Метрологические характеристики и аналитические возможности метода.

11. Электрохимические методы анализа.

Общая характеристика и классификация электрохимических методов. Электрохимические ячейки. Индикаторные электроды и электроды сравнения. Потенциометрические методы. **Ионометрия. Потенциометрическое титрование.** Способы обнаружения конечной точки потенциометрического титрования. Применение методов.

I.2. Темы семинарских занятий

1. Равновесие в гомогенных системах.
2. Кислотно-основное равновесие.
3. Кислотно-основное титрование.
4. Комплексные соединения. Органические реагенты. Комплексонометрическое титрование.
5. Равновесие в окислительно-восстановительных системах.
6. Окислительно-восстановительное титрование.
7. Методы анализа вод различной природы.

Темы коллоквиумов

- I. Равновесие в гомогенных системах. Кислотно-основное равновесие. Кислотно-основное титрование.
- II. Равновесия реакций комплексообразования и окисления-восстановления. Органические реагенты. Комплексонометрическое и окислительно-восстановительное титрование.
- III. Инструментальные (спектроскопические и электрохимические) методы анализа.

Контрольные работы

- I. Равновесие в гомогенных системах. Кислотно-основное равновесие. Кислотно-основное титрование.
- II. Равновесия реакций комплексообразования и окисления-восстановления. Комплексонометрическое и окислительно-восстановительное титрование.

Домашние задания

- ◆ Построение кривой титрования слабой кислоты сильным основанием (или слабого основания сильной кислотой), выбор индикатора, расчет погрешности титрования.
- ◆ Статистическая обработка результатов анализа.

I.3. Темы практических занятий

Кислотно-основное титрование.

Работа 1. Приготовление первичного стандартного раствора карбоната натрия; вторичных стандартных растворов соляной кислоты и гидроксида натрия и их стандартизация.

Работа 2. Определение соляной кислоты.

Работа 3. Определение солей аммония.

Комплексонометрическое титрование.

Работа 4. Определение кальция и магния при совместном присутствии в растворе.

Окислительно-восстановительное титрование.

Работа 5. Приготовление первичного (дихромата калия) и вторичного (тиосульфата натрия) стандартных растворов. Стандартизация раствора тиосульфата натрия.

Работа 6. Дихроматометрическое определение железа.

Работа 7. Иодометрическое определение меди (*тестовая задача*).

Работа 8. Разделение катионов **методом бумажной хроматографии**.

Работа 9. Хроматографическое разделение и идентификация аминокислот.

Работа 10. Определение примесей ионов металлов в водах **методом атомной абсорбции**.

Работа 11. Определение щелочных и щелочно-земельных металлов **атомно-эмиссионным методом**.

I.4. Рекомендуемая литература

1. Основы аналитической химии. В двух книгах (под ред. Ю.А. Золотова). М.: Высш. шк., 2004. 361, 503 с. Изд.3-е Серия «Классический университетский учебник».
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство (под ред. Ю.А. Золотова). М.: Высш.шк., 2001. 463 с.
3. Основы аналитической химии. Задачи и упражнения (под ред. Ю.А. Золотова). М.: Высш. шк., 2002. 412 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. В двух частях. М.: Высш. шк., 1989. 320, 384 с.
5. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Мир. 2001. 267 с.
6. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
7. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. М.: Мир, 1989. 608 с.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 446 с.

I.5. Программы коллоквиумов

I коллоквиум

**Равновесие в гомогенных системах. Кислотно-основное равновесие.
Кислотно-основное титрование**

Идеальные и реальные системы. Электростатические и химические взаимодействия в реальных системах. Активность и коэффициент активности. Теория Дебая-Хюккеля. Равновесная и общая концентрации.

Термодинамическая, концентрационные (реальная, условная) константы равновесия. Факторы, влияющие на равновесие.

Кислотно-основное равновесие. Современные представления о кислотах и основаниях. Протолитическая теория Бренстеда-Лоури. Равновесие в системе кислота - сопряженное основание - растворитель. Константы кислотности и основности. Кислотные и основные свойства растворителей. Константа автопротолиза. Влияние природы растворителя на силу кислоты и основания. Нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителя.

Буферные растворы и их свойства. Буферная емкость. Вычисление pH растворов сильных и слабых кислот и оснований, амфолитов, буферных растворов. Графическое описание кислотно-основного равновесия (распределительные и концентрационно-логарифмические диаграммы).

Титриметрические методы. Сущность и классификация. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе. Прямое, обратное и косвенное титрование. Способы выражения концентраций растворов в титриметрии. Эквивалент. Молярная масса эквивалента. Первичные стандартные растворы, требования к ним. Фиксаналы. Вторичные стандартные растворы. Виды кривых титрования. Скачок титрования. Точка эквивалентности и конечная точка титрования.

Кислотно-основное титрование. Построение кривых титрования. Влияние величин констант кислотности или основности, концентрации кислот или оснований, температуры на характер кривых титрования. Кислотно-основное титрование в неводных средах. Кислотно-основные индикаторы. Погрешности титрования при определении сильных и слабых кислот и оснований.

Практическое применение. Первичные стандартные растворы для установления концентрации растворов кислот и оснований. Титрование кислот, оснований. Анализ смесей карбоната и гидрокарбоната натрия, карбоната и гидроксида натрия. Определение солей аммония и азота.

II коллоквиум

Равновесия реакций комплексообразования и окисления-восстановления. Комплексонометрическое и окислительно-восстановительное титрование

Комплексообразование. Основные признаки комплексных соединений. Координационное число. Дентатность. Классификация комплексных соединений по характеру взаимодействия металл-лиганд, по однородности лиганда и комплексообразователя: внутрисферные и внешнесферные, однороднолигандные и смешаннолигандные, полиядерные комплексы. Хелаты, внутрикомплексные соединения. Свойства комплексных соединений, имеющие аналитическое значение: устойчивость, растворимость, окраска, летучесть.

Ступенчатое комплексообразование. Количественные характеристики реакций образования комплексных соединений: константы устойчивости

(ступенчатые и общие). Скорость реакций комплексообразования. Факторы, влияющие на устойчивость комплексов. Хелатный эффект.

Использование комплексных соединений в различных методах анализа.

Органические реагенты. Понятие о функционально-аналитических группах. Взаимодействие ионов металлов с неорганическими и органическими реагентами. Важнейшие органические реагенты, применяемые в анализе.

Окислительно-восстановительные реакции. Электродный потенциал. Уравнение Нернста. Стандартный и формальный потенциалы. Влияние на потенциал электростатических и химических взаимодействий: ионной силы, рН, образования комплексных и малорастворимых соединений. Константы равновесия и направление окислительно-восстановительного процесса. Факторы, влияющие на направление окислительно-восстановительных реакций. Основные окислители и восстановители, применяемые в анализе.

Комплексометрическое титрование. Неорганические и органические титранты в комплексометрии. Использование аминополикарбоновых кислот в комплексометрии. Построение кривых титрования. Факторы, влияющие на величину скачка на кривой титрования. Металлохромные индикаторы и требования, предъявляемые к ним. Прямое, обратное, вытеснительное и косвенное титрование.

Практическое применение. Определение ионов металлов и анионов.

Окислительно-восстановительное титрование. Построение кривых титрования. Факторы, влияющие на характер кривых титрования. Способы определения конечной точки титрования. Окислительно-восстановительные и специфические индикаторы. Методы окислительно-восстановительного титрования.

Перманганатометрия. Первичные и вторичный стандартные растворы. Обнаружение конечной точки титрования. Факторы, влияющие на скорость реакции титрования. Понятие об автокаталитических и индуцированных реакциях. Определение железа(II), оксалатов, нитритов.

Иодометрия. Система иод-иодид как окислитель или восстановитель. Первичные и вторичные стандартные растворы. Обнаружение конечной точки титрования. Определение арсенитов, арсенатов, меди(II), галогенид-ионов, воды и функциональных групп органических соединений.

Дихроматометрия. Обнаружение конечной точки титрования. Определение железа(II).

III коллоквиум

Инструментальные методы анализа

Спектроскопические методы анализа.

Спектр электромагнитного излучения. Энергия фотонов, длина волны, частота, волновое число; связь между ними. Классификация спектроскопических методов по природе частиц, взаимодействующих с излучением (атомные, молекулярные); характеру процесса (абсорбционные, эмиссионные); диапазону электромагнитного излучения.

Спектры атомов. Основные и возбужденные состояния атомов, характеристики состояний. Энергетические переходы, правила отбора. Характеристики спектральных линий: положение в спектре, интенсивность, полуширина.

Спектры молекул; их особенности. Схемы электронных уровней молекулы. Электронные, колебательные и вращательные спектры молекул.

Основные законы испускания и поглощения электромагнитного излучения. Связь аналитического сигнала с концентрацией определяемого компонента.

Атомно-эмиссионный метод. Источники атомизации и возбуждения (атомизаторы): электрические разряды (дуговые, искровые, пониженного давления), пламена, плазменные источники (плазмотроны, индуктивно связанная плазма), лазеры.

Физические и химические процессы в атомизаторах. Спектральные и физико-химические помехи, способы их устранения. Качественный и количественный анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Метрологические характеристики и аналитические возможности.

Атомно-абсорбционный метод. Атомизаторы (пламенные и непламенные). Источники излучения (лампы с полым катодом, источники сплошного спектра, лазеры), их характеристики.

Спектральные и физико-химические помехи, способы их устранения. Возможности, достоинства и недостатки метода, его сравнение с атомно-эмиссионным методом. Метрологические характеристики.

Примеры практического применения атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного методов.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия). Сущность метода. Способы получения окрашенных соединений. Способы определения концентрации веществ. Причины отклонения от основного закона светопоглощения (инструментальные и физико-химические). Метрологические характеристики и аналитические возможности. Примеры практического применения.

Место и роль спектроскопических методов в аналитической химии и химическом анализе.

Электрохимические методы анализа.

Общая характеристика и классификация методов. Электрохимические ячейки. Индикаторный электрод и электрод сравнения.

Прямая потенциометрия. Измерение потенциала. Индикаторные электроды. Ионометрия. Электродная функция, коэффициент селективности, время отклика ионоселективных электродов.

Примеры практического применения ионометрии. Определение рН, ионов щелочных металлов, галогенид-ионов.

Потенциометрическое титрование. Изменение электродного потенциала в процессе титрования. Способы обнаружения конечной точки титрования; индикаторы. Использование реакций: кислотно-основных, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления. Примеры практического применения.

1.6. Типовые задачи для подготовки к контрольным работам

Химическое равновесие

1. Рассчитайте активности ионов калия и сульфата в 0,0200 М растворе сульфата калия.
2. Термодинамическая константа диссоциации азотистой кислоты равна $6,2 \cdot 10^{-4}$. Рассчитайте реальную константу диссоциации кислоты в растворе с ионной силой 0,10.
3. Рассчитайте равновесную концентрацию сульфит-иона в 0,0500 М растворе сульфита калия при рН 7,00. Для H_2SO_3 : $K_{a,1} = 1,4 \cdot 10^{-2}$, $K_{a,2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$
4. При каком рН равновесная концентрация карбонат-иона в 0,0100 М растворе карбоната натрия равна 0,0080 М? Для H_2CO_3 : $K_{a,1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_{a,2} = 4,8 \cdot 10^{-11}$.
5. Рассчитайте общую концентрацию оксалата натрия, обеспечивающую равновесную концентрацию оксалат-иона $2 \cdot 10^{-3}$ М при рН 3,00. Для $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: $K_{a,1} = 5,6 \cdot 10^{-2}$, $K_{a,2} = 5,4 \cdot 10^{-5}$

Кислотно-основное равновесие и кислотно-основное титрование

1. Каков состав карбонатного буфера, способного обеспечить постоянство рН = $10,00 \pm 0,05$ при добавлении к 200,0 мл его 0,0050 моль сильного основания или кислоты? Для H_2CO_3 : $K_{a,1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_{a,2} = 4,8 \cdot 10^{-11}$.
2. Сколько граммов твердого формиата натрия следует добавить к 0,200 л безводной муравьиной кислоты ($\text{p}K_{\text{SH}} = 6,7$), чтобы рН полученного раствора составил 5,0? Ионную силу не учитывать.
3. Напишите уравнение кислотно-основного равновесия для пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ в ледяной уксусной кислоте. Рассчитайте рН 0,0100 М раствора, приняв $\gamma_{\pm} = 1$. Для $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$: $K_b = 7,9 \cdot 10^{-7}$, для CH_3COOH : $K_{\text{SH}} = 3,5 \cdot 10^{-5}$.
4. Рассчитайте рН 1,000 М раствора мочевины. $K_b = 1,5 \cdot 10^{-14}$.

5. Навеску 0,1285 г Na_2CO_3 растворили в воде, добавив 25,00 мл 0,2034 М раствора HCl , избыток кислоты оттитровали 23,42 мл 0,1256 М раствора NaOH . Найти массовую долю примесей в соде. Мол.масса Na_2CO_3 - 106,0.
6. На титрование раствора NaOH , содержащего 4% Na_2CO_3 , в присутствии метилового оранжевого ($\text{pT}=4,0$) израсходовали 25,00 мл стандартного раствора HCl . Какой объем титранта пойдет на титрование этого же раствора NaOH в присутствии фенолфталеина ($\text{pT}=9,0$)? Для H_2CO_3 : $K_{a,1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_{a,2} = 4,8 \cdot 10^{-11}$.
7. При титровании 0,0100 М раствора HCl 0,0100 М NaOH использовали индикаторы фенолфталеин ($\text{pT}=9,0$) и метиловый оранжевый ($\text{pT}=4,0$). Покажите расчетами, какой из индикаторов использовать целесообразнее.
8. Какой индикатор даст возможность оттитровать 0,1000 М раствор NH_3 0,1000 М раствором HCl с меньшей погрешностью: метиловый оранжевый ($\text{pT}=4,0$) или метиловый красный ($\text{pT}=5,0$)? Подтвердите расчетами индикаторных погрешностей. Для NH_3 : $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Равновесие в реакциях комплексообразования, комплексометрическое титрование

1. Вычислите условную константу устойчивости для $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ в присутствии $3 \cdot 10^{-3}$ М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. $\beta_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} = 7,8 \cdot 10^{19}$, $\beta_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-} = 6,61 \cdot 10^8$, $\beta_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}} = 2,88 \cdot 10^{13}$.
2. Вычислите ориентировочно интервал перехода окраски металлоиндикатора при комплексометрическом титровании никеля при pH 5,0. Можно ли применять этот индикатор для титрования 0,01 М раствора никеля 0,01 М раствором ЭДТА? Ответ обоснуйте. $\beta_{\text{NiY}}^y = 10^{12}$.
3. 0,1 М раствор $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ в 0,5 М NH_3 оттитровали 0,1 М раствором ЭДТА. Вычислите условную константу устойчивости комплекса с подходящим индикатором, если известно, что изменение окраски раствора становится заметным при соотношении концентраций комплекса металл-индикатор и несвязанного индикатора 10:1.
 $\beta_{\text{CdY}^{2-}} = 10^{16,6}$, $\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 10^{-0,7}$,
 Для $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$: $k_1 = 3,24 \cdot 10^2$, $k_2 = 91,2$, $k_3 = 20,0$, $k_4 = 6,17$.
4. 0,01 М раствор кальция титруют 0,01 М раствором ЭДТА при pH 10,0 ($\beta_{\text{CaY}^{2-}}^y = 10^{10,2}$). Вычислите β_{CaInd}^y , при pH 10,0, если в точке эквивалентности CaInd и Ind присутствуют в равных концентрациях.
5. Раствор, полученный из навески феррита состава Fe_2O_3 - BaO массой 0,3822 г, пропустили через ионообменную колонку для отделения железа. Полученный раствор нейтрализовали до pH 10,0, добавили к нему 25,00 мл 0,025 М раствора ЭДТА, избыток которого оттитровали 0,0200 М раствором MgCl_2 с индикатором эриохромом черным Т. На титрование израсходовали 20,92 мл титранта. Вычислите массовые доли (%) оксидов в феррите. Мол. массы: $\text{Fe} - 55,85$; $\text{Ba} - 137,34$; $\text{O} - 15,99$.

Окислительно-восстановительное равновесие. Окислительно-восстановительное титрование

- Вычислите равновесные концентрации ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , MnO_4^- в растворе, полученном при смешивании 20 мл 0.1 М раствора KMnO_4 и 20 мл 0.1 М раствора FeSO_4 при pH 0. $E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^0 = 1.51\text{В}$, $E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77\text{В}$.
- Рассчитайте константу равновесия реакции между ионами BrO_3^- и Br^- при pH 2.0. Укажите фактор эквивалентности окислителя.
 $E_{\text{BrO}_3^-, \text{H}^+ / \text{Br}_2}^0 = 1.52\text{В}$, $E_{\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-}^0 = 1.09\text{В}$.
- Может ли железо(III) окислить иодид-ион в 1М растворе фторида натрия? Ответ подтвердите расчетами.
 $E_{\text{I}_2 / 2\text{I}^-}^0 = 0.54\text{В}$; $E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77\text{В}$; $\beta_{\text{FeF}_6^{3-}} = 1.26 \cdot 10^6$.
- Рассчитайте ЭДС ячейки:
 $\text{Pt} | \text{VO}^{2+} (0.25\text{М}), \text{V}^{3+} (0.10\text{М}), \text{H}^+ (1 \cdot 10^{-3}\text{М}) || \text{Ti}^{3+} (0.10\text{М}), \text{Ti}^+ (0.05\text{М}) | \text{Pt}$
и укажите, является ли она гальваническим элементом или электролитической ячейкой. $E_{\text{VO}^{2+} / \text{V}^{3+}}^0 = 0.36\text{В}$, $E_{\text{Ti}^{3+} / \text{Ti}^+}^0 = 1.25\text{В}$.
- Навеску стали 1,0000 г растворили, окислили хром до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, прибавили 15.00 мл 0,2500 М соли Мора и её избыток оттитровали, израсходовав 25,00 мл 0,1000 М ($1/5\text{KMnO}_4$) раствора перманганата калия. Рассчитайте содержание хрома (%). Мол. масса Cr = 51.99.
- Вычислите индикаторную погрешность титрования VO^{2+} раствором церия (IV) при pH 0 с фенилантраниловой кислотой в качестве индикатора. Полученный результат сравните с индикаторной погрешностью титрования, когда раствор VO^{2+} прибавляют к раствору церия (IV).
 $E_{\text{VO}_2^+ / \text{VO}^{2+}}^0 = 1.00\text{В}$, $E_{\text{Ce(IV) / Ce(III)}}^0 = 1.44\text{В}$, $E_{\text{инд}}^0 = 1.09\text{В}$

Часть II. ПРАКТИКУМ

II.1. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Титриметрические методы основаны на точном измерении объемов растворов двух веществ, вступающих между собой в реакцию. При проведении титрования реагент, называемый *титрантом*, добавляют к раствору определяемого (*титруемого*) вещества до тех пор, пока они не провзаимодействуют в эквивалентных количествах. Методы титриметрии классифицируют по типу химической реакции, лежащей в основе определения веществ; различают методы кислотно-основного, комплексометрического, окислительно-восстановительного и осадительного титрования.

Растворы реагентов с известными концентрациями называют *стандартными растворами*. По способу приготовления различают *первичные*

и вторичные стандартные растворы. Первичные стандартные растворы готовят растворением точной навески реагента и разбавлением раствора до определенного объема. Для приготовления таких растворов можно использовать только стандартные вещества, удовлетворяющие ряду требований: они должны быть химически чистыми; устойчивыми в твердом виде и в растворе; их состав должен строго соответствовать химической формуле. Вторичные стандартные растворы получают растворением примерных навесок разных веществ, применяемых в титриметрии, а точную их концентрацию устанавливают с помощью подходящего первичного стандартного раствора. Процесс определения концентрации вторичного стандартного раствора титрованием по первичному стандартному раствору называют *стандартизацией* раствора.

Для проведения расчетов в титриметрии введено понятие *эквивалента* и *фактора эквивалентности*. Эквивалент – условная или реальная частица, которая может присоединять, высвобождать, замещать один ион водорода в кислотно-основных реакциях или быть эквивалентной одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Если определяемое вещество А реагирует с титрантом В по уравнению



то из этого уравнения следует, что одна частица вещества А эквивалентна b/a частицам вещества В. Отношение b/a – *фактор эквивалентности* ($f_{\text{экв}}$).

Молярной массой эквивалента вещества называют массу одного моля эквивалента этого вещества, которая равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества. Число эквивалентов веществ, вступающих в реакцию, равно $n = cV \cdot 10^{-3}$ (где c – молярная концентрация эквивалента, V – объем), поэтому для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо соотношение:

$$c_1 V_1 = c_2 V_2.$$

Следовательно, если известны молярная концентрация и объем (c_1 и V_1) раствора одного вещества (титранта), а также объем (V_2) раствора определяемого вещества, можно определить концентрацию последнего (c_2).

Молярная концентрация c – отношение числа молей растворенного вещества к объему его раствора. Например, $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1000 \text{ M}$, это означает, что в 1 л растворено 4,9 г H_2SO_4 .

В процессе титрования изменяются равновесные концентрации определяемого вещества, титранта и продуктов реакции. При этом пропорционально концентрациям этих веществ изменяются свойства раствора. График зависимости параметра системы, связанного с концентрацией титруемого вещества, титранта или продукта, от состава раствора в процессе титрования называют *кривой титрования*.

Конец титрования устанавливают экспериментально по изменению окраски соответствующего индикатора. Эта точка, называемая *конечной точкой титрования*, в идеальном случае должна совпадать с теоретически

рассчитанной *точкой эквивалентности*, однако на практике эти точки не совпадают из-за *погрешностей* титрования.

В методе *прямого титрования*, применимого в тех случаях, когда реакция титрования протекает стехиометрично, количественно и быстро, существует способ фиксирования конечной точки титрования, определяемый компонент непосредственно титруют подходящим титрантом. Массу определяемого вещества m_A вычисляют по формуле:

$$m_A = \frac{c_m \cdot V_m \cdot V_k \cdot \Xi_A}{V_a \cdot 1000}$$

где c_m и V_m – молярная концентрация (М) и объем (мл) титранта; V_k – объем колбы, мл; V_a – объем аликвоты, мл; Ξ_A – молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль.

В методе *обратного титрования* к раствору определяемого вещества добавляют заведомо избыточное количество титранта T_1 с концентрацией c_1 , проводят реакцию до конца, а затем титруют непрореагировавший титрант T_1 другим реагентом T_2 с концентрацией c_2 . В этом случае массу определяемого вещества рассчитывают по формуле:

$$m_A = \frac{(c_1 \cdot V_{T1} - c_2 \cdot V_{T2}) V_k \cdot \Xi_A}{V_a \cdot 1000} .$$

Для приготовления стандартных растворов и разбавления анализируемых растворов до определенного объема служат *мерные колбы* объемом 25, 50, 100, 200, 250, 500 и 1000 мл. Для измерения объемов титранта используют *бюретки* – градуированные цилиндрические трубки с суженным концом, снабженным специальным краном. Для точного измерения определенного объема раствора и перенесения его из одного сосуда (колбы) в другой применяют *пипетки*.

II.1.1. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

В основе метода лежит протолитическая реакция



В процессе титрования изменяется рН раствора. Кривые титрования строят в координатах рН – объем добавленного титранта или степень оттитрованности раствора (т.е. отношение количества оттитрованного в данный момент вещества к его исходному количеству). Конечную точку титрования устанавливают с помощью кислотно-основных индикаторов – слабых органических кислот и оснований, изменяющих свою окраску в зависимости от рН среды, поскольку их протонированные и непротонированные формы

различаются по структуре и окраске. Существуют одноцветные (например, фенолфталеин) и двухцветные (метилоранжевый) индикаторы.

С использованием этого метода определяют кислоты, основания, азот, серу в органических соединениях и т.д.

Приготовление первичного стандартного раствора 0,1000 М (1/2 Na₂CO₃)

Рассчитывают навеску Na₂CO₃ (с точностью до 0,0001 г), необходимую для приготовления 250,0 мл 0,1000 М раствора. В весовом стаканчике на технических весах отбирают близкое к рассчитанному (с точностью до 0,01 г) количество Na₂CO₃, уточняют массу стаканчика с содой на аналитических весах. В горлышко мерной колбы емкостью 250,0 мл вставляют чистую сухую воронку, переносят содержимое стаканчика в колбу, взвешивают стаканчик с остатками соды. Рассчитывают навеску Na₂CO₃ по разности масс, полученных в результате первого и второго взвешиваний. Воронку многократно промывают дистиллированной водой, растворяют соду в небольшом количестве воды (~70 мл), разбавляют раствор в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают (~15-20 раз).

Приготовление вторичных стандартных растворов HCl и NaOH

Приготовление 0,1 М HCl. В бутылку, содержащую 2 л дистиллированной воды, вносят мерным цилиндром рассчитанное количество концентрированной соляной кислоты (уд. пл. 1,17), тщательно перемешивают, закрывают бутылку сифоном и приклеивают этикетку.

Приготовление 0,1 М NaOH. В бутылку, содержащую 2 л дистиллированной воды, вносят мерным цилиндром рассчитанный объем 1 М раствора NaOH (приготовленного с добавлением BaCl₂), предварительно отлив из бутылки соответствующее количество миллилитров воды. Раствор тщательно перемешивают, закрывают бутылку сифоном с трубкой, заполненной натронной известью, и приклеивают этикетку.

Работа 1

Стандартизация раствора соляной кислоты по карбонату натрия

Ион CO₃²⁻ является основанием, способным последовательно присоединять протоны:



Титровать карбонат кислотой можно до образования в растворе либо первого (HCO₃⁻), либо второго (H₂CO₃) продукта реакции. В первом случае оттитровывают половину карбоната натрия с индикатором фенолфталеином (pH

раствора NaHCO_3 равен 8,34) и для расчета количества Na_2CO_3 в анализируемом растворе следует удвоить число миллилитров соляной кислоты, израсходованной на титрование. При использовании в качестве индикатора метилового оранжевого титруют до H_2CO_3 (рН раствора равен 4,25) и оттитровывают весь карбонат натрия.

Реагенты

Соляная кислота, HCl , 0,1 М раствор.

Карбонат натрия, Na_2CO_3 , 0,1000 М ($1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$) стандартный раствор.

Индикатор метиловый оранжевый, 0,1 %-ный водный раствор.

Выполнение определения. В бюретку наливают раствор HCl . Отбирают пипеткой 10,00 мл стандартного раствора карбоната натрия, переносят в коническую колбу для титрования емкостью 100 мл, добавляют 1 каплю метилового оранжевого, 20 мл дистиллированной воды (мерным цилиндром) и титруют соляной кислотой до изменения окраски раствора из желтой в светло-оранжевую.

Предварительно готовят *свидетель* – раствор, который имеет окраску, до которой следует титровать анализируемый раствор. Для этого в коническую колбу для титрования емкостью 100 мл вносят мерным цилиндром 40 мл дистиллированной воды, 1 каплю метилового оранжевого и 1-2 капли 0,1 М раствора соляной кислоты до появления светло-оранжевой окраски.

Внимание! Во всех титриметрических методах титрование следует повторять не менее 3-х раз до получения результатов трех титрований, отличающихся не более, чем на 0,10 мл.

Работа 2

Стандартизация раствора гидроксида натрия по соляной кислоте

Кривая титрования сильных кислот сильными основаниями характеризуется большим скачком рН и соответствием точки эквивалентности рН 7. Вследствие этого сильные кислоты можно титровать сильными основаниями (и наоборот) с индикаторами, значения рТ которых лежат при рН как < 7 (например, метиловым оранжевым), так и > 7 (фенолфталеином).

Реагенты

Соляная кислота, HCl , 0,1000 М стандартный раствор.

Гидроксид натрия, NaOH , 0,1 М раствор.

Индикатор фенолфталеин, 0,1% раствор в 60%-ном этаноле.

Выполнение определения. В колбу для титрования емкостью 100 мл помещают пипеткой 10,00 мл стандартного раствора HCl , 2-3 капли

фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Титровать нужно по возможности быстро, раствор не следует перемешивать слишком интенсивно во избежание поглощения раствором CO_2 из воздуха.

Работа 3

Определение соляной кислоты

Реагенты

Соляная кислота, HCl , анализируемый раствор.

Гидроксид натрия, NaOH , 0,1000 М стандартный раствор.

Индикатор фенолфталеин, 0,1% раствор в 60%-ном этаноле.

Выполнение определения. В коническую колбу для титрования емкостью 100 мл помещают пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора HCl , 2-3 капли фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Титровать нужно по возможности быстро, раствор не следует перемешивать слишком интенсивно во избежание поглощения раствором CO_2 из воздуха.

Рассчитывают содержание соляной кислоты в растворе по формуле:

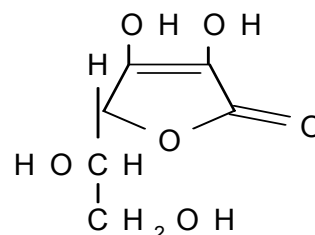
$$m_{\text{HCl}}, \text{ г} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot \text{Э}_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{HCl}} \cdot 1000},$$

где Э_{HCl} – молярная масса эквивалента соляной кислоты.

Работа 4

Определение аскорбиновой кислоты

Аскорбиновая кислота (витамин С, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) хорошо растворяется в воде (33,3 г в 100 мл воды). Это двухосновная кислота с константами кислотности, равными $K_{a,1} = 6,8 \cdot 10^{-5}$ и $K_{a,2} = 2,7 \cdot 10^{-12}$. Отношение $K_{a,1} : K_{a,2}$ больше 10^4 , поэтому теоретически можно оттитровать каждый из двух ионов водорода енольных гидроксильных групп; но так как $K_{a,2}$ очень мала, практически можно оттитровать только один ион водорода, применяя индикатор с интервалом перехода окраски в щелочной области ($\text{pT} \geq 8$).



Методику можно использовать для определения аскорбиновой кислоты в фармацевтических препаратах.

Реагенты

Гидроксид натрия, NaOH , 0,1000 М стандартный раствор.

Индикатор фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в 60%-ном этаноле.

Выполнение определения. Полученный от преподавателя коммерческий фармацевтический препарат аскорбиновой кислоты (порошок, $m \approx 2,5$ г) помещают в весовой стаканчик, взвешивают стаканчик с содержимым на аналитических весах, переносят препарат через чистую сухую воронку в мерную колбу емкостью 100,0 мл. Взвешивают стаканчик с остатками порошка. Рассчитывают навеску фармацевтического препарата по разности масс. Далее растворяют порошок в воде.

В колбу для титрования емкостью 100 мл помещают пипеткой 10,00 мл приготовленного раствора, добавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Рассчитывают содержание аскорбиновой кислоты в растворе по формуле:

$$m_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}, \text{ã} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot \dot{Y}_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} \cdot V_{\text{ôéáú}}}{V_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} \cdot 1000},$$

где $\dot{Y}_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}$ - молярная масса эквивалента аскорбиновой кислоты - 176,13 г.

Содержание аскорбиновой кислоты в фармацевтическом препарате рассчитывают по формуле:

$$w_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}, \% = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}}{m_{\text{навески}}} \cdot 100.$$

Работа 5

Определение солей аммония формальдегидным методом

Этот метод является одним из самых точных методов определения солей аммония. Он основан на реакции:



Кислоту, которая образуется в результате реакции и количество которой эквивалентно содержанию ионов аммония в анализируемом растворе, титруют раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора фенолфталеина. Этот индикатор применяют вследствие того, что точка эквивалентности лежит при $\text{pH} > 7$, так как продукт реакции гексаметилентетрамин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (уротропин) – слабое основание. Подобный вид титрования называют титрованием по методу замещения (заместительным).

Реагенты

Гидроксид натрия, NaOH, 0,1000 М стандартный раствор.

Формальдегид, HCHO, 20 %-ный раствор.

Индикатор фенолфталеин, 0,1 %-ный раствор в 90 %-ном этаноле.

Выполнение определения. В колбу для титрования емкостью 100 мл из бюретки вносят 5,00 мл раствора формальдегида и 4-5 капли фенолфталеина. Из капельницы по каплям добавляют 0,1000 М NaOH до появления бледно-розовой окраски.

К полученному раствору добавляют 10,00 мл анализируемого раствора, содержащего соли аммония, оставляют на 1-2 мин и затем титруют стандартным раствором гидроксида натрия до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Рассчитывают содержание NH_4Cl в растворе по формуле:

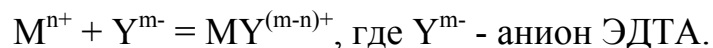
$$m_{\text{NH}_4\text{Cl}}, \text{ г} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot \Delta_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot V_{\text{колбы}}}{V_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot 1000}$$

Вопросы для подготовки к занятиям по кислотно-основному титрованию

1. Назовите факторы, влияющие на вид кривой кислотно-основного титрования.
2. Сколько скачков на кривых титрования гидроксидом натрия щавелевой, серной, угольной и фосфорной кислот; карбоната натрия, фосфата натрия и гидразина соляной кислотой?
3. Приведите примеры первичных и вторичных стандартных растворов, применяемых в кислотно-основном титровании.
4. Для стандартизации вторичного стандартного раствора NaOH выбрана двухосновная кислота ($K^a_1 = 6,17 \cdot 10^{-5}$, $K^a_2 = 2,29 \cdot 10^{-6}$). По какой формуле следует рассчитать ее эквивалентную массу?
5. Раствор Na_2CO_3 оттитровали с фенолфталеином. Как рассчитать эквивалентную массу соды?
6. Какой фактор преимущественно определяет величину скачка на кривой титрования слабой кислоты раствором NaOH?
7. В каких случаях на кривой кислотно-основного титрования значение pH в точке эквивалентности больше, меньше и равно 7,0? Приведите примеры.
8. Титрование раствора Na_2CO_3 раствором HCl закончили при изменении окраски индикатора метилового оранжевого. Какие компоненты содержатся в растворе в конечной точке титрования?
9. По какой формуле следует рассчитать pH в первой точке эквивалентности при титровании Na_2CO_3 раствором HCl?
10. По какой формуле следует рассчитать pH в точке эквивалентности при титровании Na_2CO_3 раствором HCl с индикатором, pT которого равен 4,0?
11. По какой формуле следует рассчитать pH в точке эквивалентности при титровании аскорбиновой кислоты раствором HCl?
12. Почему NaHCO_3 нельзя титровать раствором HCl с использованием фенолфталеина?
13. Почему при титровании солей аммония формальдегидным методом в качестве индикатора применяют фенолфталеин?

II.1.2. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Метод основан на реакциях образования комплексов ионов металлов с аминополикарбонowymi кислотами (комплексонами). В качестве титранта наиболее часто используют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА):



Наиболее часто соотношение компонентов в комплексах равно 1:1. Степень протекания реакции зависит от рН и константы устойчивости комплексоната. Кривые титрования строят в координатах $pM = -\lg[M]$ – объем добавленного титранта или степень оттитрованности раствора. Конечную точку титрования устанавливают с помощью металлоиндикаторов – хромофорных органических веществ, образующих с ионами металлов интенсивно окрашенные комплексы, менее устойчивые, чем комплексонаты.

Работа 6

Определение кальция и магния при совместном присутствии

Различие в константах устойчивости этилендиаминтетраацетатов кальция и магния ($\lg\beta$ равны 10,7 и 8,7 соответственно) недостаточно для отдельного титрования этих ионов. С использованием металлоиндикатора эриохромового черного Т при $pH \approx 10$ в одной аликвотной части анализируемого раствора определяют суммарное содержание кальция и магния. В другой аликвотной части создают $pH > 12$, добавляя гидроксид натрия, осаждают при этом магний в виде гидроксида. Не отфильтровывая этот осадок, в растворе определяют кальций комплексонометрически в присутствии металлоиндикатора мурексида. Магний определяют по разности.

Реагенты

Этилендиаминтетраацетат натрия, ЭДТА, 0,0500 М стандартный раствор. Аммиачный буферный раствор с $pH 10$ (67 г NH_4Cl и 570 мл 25 %-ного раствора NH_3 в 1 л раствора).

Гидроксид натрия, $NaOH$, 2 М раствор.

Металлоиндикаторы: эриохромовый черный Т, мурексид (смеси с $NaCl$ в соотношении 1:100).

Выполнение определения. а) *Определение суммы кальция и магния.* В колбу для титрования емкостью 100 мл вносят пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора, прибавляют 2-3 мл аммиачного буферного раствора, 15 мл дистиллированной воды. Раствор перемешивают, прибавляют на кончике шпателя 20-30 мг эриохромового черного Т и вновь перемешивают до полного

растворения индикатора. Титруют полученный раствор раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из винно-красной в голубую.

б) *Определение кальция.* В колбу для титрования отбирают пипеткой 10,00 мл исследуемого раствора, добавляют мерным цилиндром 2-3 мл раствора NaOH (при этом в осадок выделяется гидроксид магния), разбавляют водой до объема ~25 мл, прибавляют на кончике шпателя 20-30 мг мурексида до окрашивания раствора в розовый цвет и титруют раствором ЭДТА до изменения розовой окраски раствора в сине-фиолетовую.

Рассчитывают содержание CaO и MgO в растворе по формулам:

$$m_{\text{CaO}}, \text{ г} = \frac{V_{\text{ЭДТА}}^{\text{б}} \cdot C_{\text{ЭДТА}} \cdot \text{Э}_{\text{CaO}} \cdot V_{\text{колбы}}}{V_{\text{аликвоты}} \cdot 1000},$$

$$m_{\text{MgO}}, \text{ г} = \frac{(V_{\text{ЭДТА}}^{\text{а}} - V_{\text{ЭДТА}}^{\text{б}}) \cdot C_{\text{ЭДТА}} \cdot \text{Э}_{\text{MgO}} \cdot V_{\text{колбы}}}{V_{\text{аликвоты}} \cdot 1000},$$

где $V_{\text{ЭДТА}}^{\text{б}}$ – объем ЭДТА, пошедший на титрование с мурексидом,
 $V_{\text{ЭДТА}}^{\text{а}}$ – объем ЭДТА, пошедший на титрование с эриохромовым черным Т.

Работа 7

Определение цинка и меди при совместном присутствии

Сущность метода заключается в определении суммы меди и цинка при pH 6,0 при титровании в присутствии индикатора 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) и определении одного цинка в присутствии ПАН в отдельной порции раствора после маскирования меди тиосульфатом. Медь определяют по разности. Комплекс ПАНс медью окрашен в фиолетовый, а комплекс с цинком в красный цвет. Тиосульфат натрия восстанавливает медь(II) до меди(I) и образует с последней устойчивый растворимый комплекс.

Реагенты

Этилендиаминтетраацетат натрия, ЭДТА, 0,0500 М стандартный раствор.

Тиосульфат натрия, Na₂S₂O₃, 10%-ный раствор.

Ацетатный буферный раствор с pH 4,8-5,0.

Индикатор ПАН, 0,1%-ный этанольный раствор.

Выполнение определения. а) Определение суммы цинка и меди. В колбу для титрования емкостью 100 мл вносят пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора, прибавляют 20 мл воды, нагревают и в горячий раствор прибавляют 5 мл буферного раствора. Продолжают нагревание на песочной бане до 70⁰С (появление паров воды), к раствору прибавляют 2-3 капли раствора ПАН и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски из фиолетовой в зеленую.

б) Определение цинка. В колбу для титрования емкостью 100 мл вносят пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора, добавляют 5 мл буферного раствора, 1,5 – 2,0 мл раствора тиосульфата, 10 мл воды и 2-3 капли раствора ПАН. Холодный раствор титруют раствором ЭДТА до перехода окраски из красной в желто-оранжевую.

Рассчитывают содержание цинка и меди в растворе по формулам:

$$m_{Zn, \Gamma} = \frac{V_{\text{ЭДТА}}^b \cdot C_{\text{ЭДТА}} \cdot \text{Э}_{Zn} \cdot V_{\text{колбы}}}{V_{\text{аликвоты}} \cdot 1000},$$

$$m_{Cu, \Gamma} = \frac{(V_{\text{ЭДТА}}^a - V_{\text{ЭДТА}}^b) \cdot C_{\text{ЭДТА}} \cdot \text{Э}_{Cu} \cdot V_{\text{колбы}}}{V_{\text{аликвоты}} \cdot 1000},$$

где $V_{\text{ЭДТА}}^b$ – объем ЭДТА, пошедший на титрование цинка,
 $V_{\text{ЭДТА}}^a$ – объем ЭДТА, пошедший на титрование суммы цинка и меди.

Вопросы для подготовки к занятиям по комплексометрии

1. Каковы преимущества полидентатных лигандов по сравнению с монодентатными?
2. В чем сущность метода комплексометрии?
3. Назовите факторы, влияющие на величину скачка на кривой комплексометрического титрования.
4. Объясните принцип действия и выбора металлоиндикатора в комплексометрическом титровании.
5. Какие процессы и почему следует учитывать при выборе рН в комплексометрическом титровании?
6. Назовите два способа повышения селективности комплексометрического титрования.
7. В чем суть обратного комплексометрического титрования, в каких случаях его используют? Приведите примеры.
8. Как проводят комплексометрическое определение кальция и магния при совместном присутствии?

9. Объясните, почему эриохромовый черный Т не следует использовать в качестве индикатора при титровании кальция раствором ЭДТА в отсутствие магния.
10. Почему растворенное в воде железо мешает определению общей жесткости воды титрованием раствором ЭДТА? Каким образом можно устранить это влияние?
11. В чем заключается роль тиосульфата натрия при титровании цинка(II) и меди (II) при совместном присутствии раствором ЭДТА?
12. Предложите способ комплексонометрического определения сульфат-иона. К какому виду комплексонометрического титрования он относится?

II.1.3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на реакциях окисления-восстановления. Их называют обычно по используемому титранту-окислителю, например, иодометрия, перманганатометрия, броматометрия, дихроматометрия. В этих методах в качестве стандартных растворов применяют соответственно I_2 , $KMnO_4$, $KBrO_3$, $K_2Cr_2O_7$ и т.д.

В процессе титрования изменяется потенциал окислительно-восстановительной системы при изменении соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм титранта и титруемого вещества. Кривые титрования строят в координатах $E_{Ox/Red}$ – объем добавленного титранта или степень оттитрованности раствора. Конечную точку титрования устанавливают 1) по исчезновению или появлению окраски титранта (например, перманганата) или титруемого вещества; 2) с помощью окислительно-восстановительных индикаторов – органических соединений, изменяющих свою окраску в результате окисления или восстановления; 3) с помощью специфических индикаторов, образующих интенсивно окрашенные соединения с одним из компонентов окислительно-восстановительной системы.

Приготовление первичного стандартного раствора 0,0500 М ($1/6 K_2Cr_2O_7$)

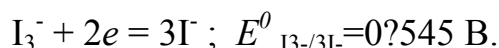
Готовят раствор 0,0500 М ($1/6 K_2Cr_2O_7$) в мерной колбе емкостью 250,00 мл по точной навеске, взятой на аналитических весах по разности (см. *приготовление Na_2CO_3*).

Приготовление вторичного стандартного раствора 0,0500 М ($1/2 Na_2S_2O_3$)

В бутылку, наполненную 2 л дистиллированной воды, вносят мерным цилиндром рассчитанное для приготовления 0,05 М раствора количество миллилитров 1 М раствора $Na_2S_2O_3$, тщательно перемешивают, закрывают бутылку сифоном с трубкой, заполненной натронной известью, и приклеивают этикетку.

Иодометрия

Иодометрический титриметрический метод основан на реакции

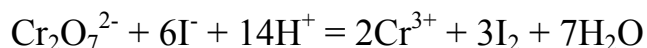


Иод – окислитель средней силы, поэтому указанную систему используют для определения как окислителей (равновесие сдвигается влево), так и восстановителей (равновесие сдвигается вправо).

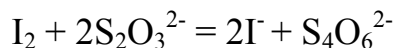
Работа 8

Стандартизация раствора тиосульфата натрия по дихромату калия

Титровать тиосульфат непосредственно дихроматом калия нельзя, поскольку он реагирует со всеми сильными окислителями нестехиометрично. В связи с этим применяют метод замещения, сначала проводя стехиометрическую реакцию между дихроматом и иодидом:



Иод, выделившийся в количестве, эквивалентном дихромату, оттитровывают стандартным раствором тиосульфата:



Конечную точку титрования фиксируют с помощью специфического индикатора – крахмала, образующего в результате адсорбции на нем иода комплекс синего цвета.

Реагенты

Дихромат калия, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,0500 М (1/6 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) стандартный раствор.

Серная кислота, H_2SO_4 , 1 М раствор.

Иодид калия, KI , 5 %-ный раствор.

Крахмал, свежеприготовленный 1 %-ный раствор.

Тиосульфат натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,05 М раствор.

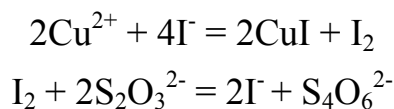
Выполнение определения. В бюретку наливают раствор тиосульфата, закрывают ее трубкой, заполненной натронной известью. В коническую колбу для титрования емкостью 200-250 мл вносят мерным цилиндром 10 мл серной кислоты, 10 мл раствора иодида калия (раствор должен оставаться бесцветным) и пипеткой 10,00 мл раствора дихромата калия. Оставляют стоять 3-5 мин в темном месте, прикрыв колбу часовым стеклом. Затем в колбу добавляют мерным цилиндром 100 мл воды и быстро титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски раствора. Добавляют 1-2 мл раствора

крахмала и продолжают *медленно* титровать при энергичном перемешивании до исчезновения синей окраски раствора.

Работа 9

Иодометрическое определение меди

Иодометрическое определение меди основано на реакциях:



Реагенты

Тиосульфат натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,0500 М стандартный раствор.

Серная кислота, H_2SO_4 , 1 М раствор.

Иодид калия, KI, 5 %-ный раствор.

Крахмал, свежеприготовленный 1 %-ный раствор.

Выполнение определения. Бюретку заполняют раствором тиосульфата и закрывают трубкой с натронной известью. В коническую колбу для титрования емкостью 100 мл вносят 10,00 мл раствора меди, добавляют 2 мл раствора серной кислоты, 30 мл раствора иодида калия и титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски эмульсии. Затем добавляют 1-2 мл раствора крахмала и продолжают титровать *медленно* при перемешивании до тех пор, пока суспензия не станет белой.

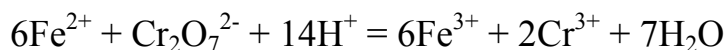
Рассчитывают содержание меди в растворе по формуле:

$$m_{\text{Cu}, \Gamma} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \mathcal{E}_{\text{Cu}} \cdot V_{\text{колбы}}}{V_{\text{аликвоты}} \cdot 1000} .$$

Работа 10

Дихроматометрическое определение железа

Определение железа основано на реакции



Конечную точку титрования фиксируют с помощью окислительно-восстановительного индикатора дифениламина. Для понижения окислительно-восстановительного потенциала системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ добавляют фосфорную кислоту, образующую устойчивый комплекс с ионами железа(III).

Растворы солей железа (II) часто содержат примеси ионов железа(III), поэтому перед титрованием железо(III) необходимо восстановить. Для этого применяют металлы (цинк, кадмий) и другие восстановители.

Реагенты

Дихромат калия, $K_2Cr_2O_7$, 0,0500 М (1/6 $K_2Cr_2O_7$) стандартный раствор.

Соляная кислота, HCl , концентрированная с пл. 1,17.

Серная кислота, H_2SO_4 , концентрированная с пл. 1,84.

Фосфорная кислота, H_3PO_4 , концентрированная с пл. 1,7.

Цинк металлический, гранулированный.

Индикатор дифениламин, 1%-ный раствор в конц. H_2SO_4 .

Выполнение определения. Аликвотную часть анализируемого раствора 10,00 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования емкостью 100 мл, добавляют 5 мл конц. HCl . Закрывают колбу маленькой воронкой, вносят 3-4 гранулы металлического цинка и нагревают на песочной бане (реакция должна идти не очень бурно) до обесцвечивания раствора и полного растворения цинка. Охлаждают под струей холодной воды, добавляют 3-4 мл H_2SO_4 , охлаждают, добавляют 5 мл H_3PO_4 , 15-20 мл дистиллированной воды, 2 капли дифениламина и титруют раствором дихромата калия до появления синей окраски.

Рассчитывают содержание железа в растворе по формуле:

$$m_{Fe, \Gamma} = \frac{V_{K_2Cr_2O_7} \cdot C_{K_2Cr_2O_7} \cdot \Delta_{Fe} \cdot V_{колбы}}{V_{аликвоты} \cdot 1000} .$$

Перманганатометрия

В сильноокислой среде перманганат-ионы обладают высоким окислительно-восстановительным потенциалом, восстанавливаясь до $Mn(II)$, и их применяют для определения многих восстановителей:



При титровании перманганатом индикаторы, как правило, не применяют, а конечную точку титрования фиксируют по появлению слабо розовой окраски раствора при добавлении лишней капли титранта.

Приготовление первичного стандартного раствора 0,0500 М (1/2 $Na_2C_2O_4$)

Готовят раствор 0,0500 М (1/2 $Na_2C_2O_4$) в мерной колбе на 250,00 мл по точной навеске, взятой на аналитических весах по разности (см. *приготовление Na_2CO_3*), или из фиксанала.

Приготовление вторичного стандартного раствора 0,05 М (1/5 $KMnO_4$)

Готовят 2 л раствора 0,05 М (1/5 KMnO_4) из 1 М раствора KMnO_4 в бутылки, закрытой сифоном с трубкой с натронной известью, и приклеивают этикетку.

Работа 11

Стандартизация раствора перманганата калия по оксалату натрия

Взаимодействие оксалат-ионов и перманганат-ионов в сильнокислой среде приводит к образованию Mn(II) и CO_2 в результате реакции, протекающей в несколько стадий. Для ускорения этой реакции необходимо присутствие в растворе хотя бы незначительного количества Mn^{2+} .

Реагенты

Оксалат натрия, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0,0500 М стандартный раствор (1/2 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Перманганат калия, KMnO_4 , 0,05 М раствор (1/5 KMnO_4).

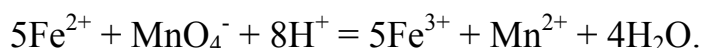
Серная кислота, H_2SO_4 , 1 М раствор.

Выполнение определения. В колбу для титрования наливают цилиндром 20 мл H_2SO_4 и нагревают до 80-90 °С. В горячий раствор пипеткой вносят 10,00 или 15,00 мл стандартного раствора оксалата натрия и титруют раствором перманганата, причем в начале титрования следующую каплю раствора KMnO_4 прибавляют лишь после того, как совершенно исчезнет окраска от предыдущей. Затем, увеличив скорость титрования, титруют до появления бледно розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Работа 12

Перманганатометрическое определение железа

Титрование железа (II) основано на реакции



Титровать следует в сернокислой, а не солянокислой среде во избежание протекания индуцированной реакции между перманганат- и хлорид-ионами. Перед титрованием в раствор добавляют смесь Рейнгарда – Циммермана, состоящую из серной, фосфорной кислот и сульфата марганца(II). H_2SO_4 необходима для создания необходимой концентрации протонов в растворе, H_3PO_4 нужна для связывания железа(III) в бесцветный комплекс (желтый цвет хлоридных комплексов железа(III) затрудняют наблюдение бледно-розовой окраски перманганата в конце титрования), а MnSO_4 катализирует взаимодействие железа(II) и перманганат-ионов.

Реагенты

Перманганат калия, KMnO_4 , 0,0500 М (1/5 М KMnO_4) стандартный раствор.

Соляная кислота, HCl, концентрированный с пл. 1,17.
Цинк металлический, гранулированный.
Смесь Рейнгарда – Циммермана (H₃PO₄, H₂SO₄, MnSO₄).

Выполнение определения. Аликвотную часть анализируемого раствора 10,00 мл пипеткой вносят в коническую колбу емкостью 200 мл, добавляют 5 мл HCl. Закрывают колбу маленькой воронкой, вносят 3-4 гранулы металлического цинка, нагревают на песчаной бане (реакция не должна идти очень бурно) до обесцвечивания раствора и полного растворения цинка. Раствор охлаждают водой под краном, добавляют 5 мл смеси Рейнгарда-Циммермана, 100 мл воды и при интенсивном перемешивании медленно титруют раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски, устойчивой 30 с.

Рассчитывают содержание железа в растворе по формуле:

$$m_{\text{Fe}}, \text{ г} = \frac{V_{\text{KMnO}_4} \cdot C_{\text{KMnO}_4} \cdot \mathcal{E}_{\text{Fe}} \cdot V_{\text{колбы}}}{V_{\text{аликвоты}} \cdot 1000} .$$

Вопросы для подготовки к занятиям по окислительно-восстановительному титрованию

1. Какие факторы влияют на величину скачка на кривой окислительно-восстановительного титрования?
2. Будет ли влиять разбавление на величину скачка на кривой титрования сульфата Fe(II) раствором дихромата калия?
3. Напишите уравнение для расчета потенциала после точки эквивалентности при титровании Fe(II) раствором дихромата калия.
4. Почему восстановление следовых количеств Fe(III) в растворе Fe(II) следует проводить в присутствии соляной кислоты? Приведите примеры восстановителей, которые наиболее часто используют для превращения Fe(III) в Fe(II).
5. Какова роль фосфорной кислоты при титровании Fe(II) дихроматом калия?
6. Какие индикаторы используют в методе дихроматометрии?
7. Напишите реакции, протекающие при стандартизации раствора тиосульфата натрия иодом.
8. Почему стандартизацию раствора тиосульфата натрия раствором дихромата калия проводят методом замещения?
9. Чему равна эквивалентная масса тиосульфата натрия в реакции с иодом, используемой для стандартизации раствора тиосульфата?
10. Для чего необходим избыток иодида калия при иодометрическом титровании меди (II)?
11. К какому типу индикаторов относится крахмал? Почему крахмал следует добавлять в титруемый раствор лишь после того, как основное количество иода уже оттитровано?

12. Приведите примеры первичных стандартных растворов, используемых для стандартизации раствора перманганата калия.
13. Почему при перманганатометрическом титровании оксалат-ионов необходимо нагревание раствора?
14. Напишите первичную и индуцированную реакции в системе $\text{MnO}_4^- - \text{Fe(II)} - \text{Cl}^-$. Назовите актор, индуктор и акцептор в системе $\text{MnO}_4^- - \text{Fe(II)} - \text{Cl}^-$.
15. Каково значение MnSO_4 , H_2SO_4 и H_3PO_4 в смеси Рейнгарда-Циммермана при перманганатометрическом определении Fe(II) ?

II.2. МЕТОД БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Для разделения и обнаружения катионов и анионов часто используют плоскостную (бумажную и тонкослойную) хроматографию.

В методе бумажной хроматографии разделение веществ происходит вследствие распределения их между водной фазой, содержащейся в целлюлозе, и любой другой подвижной фазой. В качестве подвижной фазы применяют органические растворители, воду или растворы электролитов. В неподвижной фазе вещество может удерживаться не только из-за растворения в воде, адсорбированной в бумаге, но и в результате адсорбции на бумаге.

Для оценки хроматографического поведения веществ используют величину R_f , которая равна отношению расстояния l , пройденного веществом от стартовой линии, к расстоянию L , пройденному растворителем.

$$R_f = l/L.$$

Разделение веществ возможно, если $R_f(\text{I}) - R_f(\text{II}) \geq 0,1$.

Величина R_f зависит от природы вещества, состава подвижной фазы, типа бумаги, температуры, техники эксперимента. Значения R_f , полученные при определенных условиях, обычно приведены в таблицах.

Работа 13

Разделение и обнаружение катионов

Для разделения катионов наиболее часто используют восходящую бумажную хроматографию. Этот метод целесообразно использовать для разделения и обнаружения катионов в следующих системах:

1. Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II);
2. Ni(II), Mn(II), Pb(II), Zn(II);
3. Cr(III), Ni(II), Co(II), Zn(II);
4. Al(III), Mn(II), Pb(II), Bi(III);
5. Mn(II), Co(II), Cu(II), Cd(II);
6. Ni(II), Co(II), Pb(II), Zn(II);
7. Al(III), Mn(II), Co(II), Bi(III);
8. Cr(III), Al(III), Cu(II), Bi(III).

Для определения положения каждого компонента на бумажной хроматограмме необходимо знать величины R_f .

Аппаратура. Разделение проводят в закрытых камерах, так как необходимо избегать испарения растворителя с полосы бумаги. Можно использовать цилиндр с притертой крышкой, к которой с помощью крючка крепится полоска хроматографической бумаги шириной 2 см и длиной около 20 см. Систему растворителей (HCl – ацетон) заранее вносят в цилиндр для насыщения атмосферы камеры парами растворителя.

Нанесение образца на полоску хроматографической бумаги. На расстоянии 2 см от края бумажной полосы карандашом проводят стартовую линию. В середину этой линии капилляром (прижимая его к бумаге) наносят каплю анализируемого раствора, диаметр пятна не должен превышать 5 мм. Нанесение образца повторяют 2-3 раза, предварительно подсушивая пятно над песочной баней.

Получение хроматограммы. Полоску хроматографической бумаги с нанесенной каплей анализируемого раствора опускают вертикально в цилиндр так, чтобы ее конец был погружен в растворитель не более чем на 0,5 см. *Пятно не должно погружаться в растворитель!* Бумажная полоска не должна касаться стенок цилиндра. Время хроматографирования составляет 1,5-2 часа. Процесс прекращают после того, как растворитель пройдет от линии старта *не менее 10 см*. После этого бумажную полоску вынимают, отмечают положение фронта растворителя и тщательно высушивают полоску *над* электроплитой или песочной баней. Измеряют расстояние между стартовой линией и фронтом растворителя L . По табличным значениям R_f и экспериментально найденной величине L вычисляют l – высоту подъема зоны каждого катиона из заданной смеси.

Обнаружение катионов. Большинство катионов образует неокрашенные зоны, поэтому для их обнаружения хроматограмму обрабатывают растворами органических и неорганических реагентов-проявителей (табл.1).

Проявляют хроматограмму, прикасаясь капилляром с реагентом для обнаружения катиона только к участку бумажной полосы на рассчитанной высоте размещения зоны данного компонента. Появление характерной окраски подтверждает присутствие катиона в анализируемом растворе. Хроматограмму высушивают и вклеивают в рабочий журнал.

Таблица 1. Реагенты для обнаружения катионов на хроматограмме

| Катион | Реагенты | Цвет зоны |
|--------|--|-----------|
| Ni(II) | Диметилглиоксим, пары аммиака | Красный |
| Mn(II) | Бензидин, 2М раствор гидроксида натрия | Синий |

| | | |
|---------|--|--------------|
| Co(II) | Тиоцианат калия, насыщенный раствор | Синий |
| Cu(II) | Гексацианоферрат(II) калия | Буро-красный |
| Pb(II) | Иодид калия | Желтый |
| Zn(II) | Дитизон в CCl ₄ | Красный |
| Cd(II) | Сульфид натрия | Желтый |
| Fe(III) | Гексацианоферрат(II) калия | Синий |
| Bi(III) | Смесь 8-оксихинолина и иодида калия | Оранжевый |
| Cr(III) | 2М раствор NaOH, 3%-ный раствор пероксида водорода, бензидин | Синий |
| Al(III) | Ализарин, пары аммиака | Розовый |

Работа 14

Разделение и идентификация аминокислот

Разделение и обнаружение аминокислот выполняют методом одномерной восходящей бумажной хроматографии. Указанный метод целесообразно использовать для разделения, например, такой смеси аминокислот: глицин, валин, лейцин, лизин, пролин.

Ниже приведены формулы соединений:

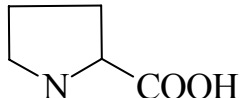
Моноаминокарбоновые кислоты

| | |
|--------|---|
| Глицин | $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ |
| Валин | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ |
| Лейцин | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ |

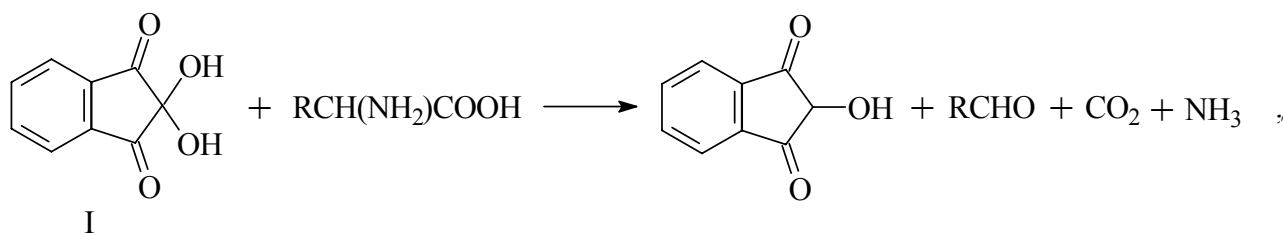
Диаминокарбоновые кислоты

| | |
|-------|--|
| Лизин | $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ |
|-------|--|

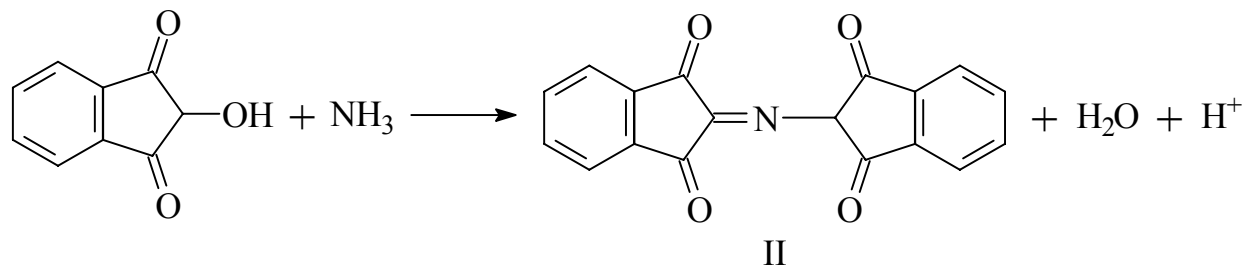
Гетероциклические аминокислоты

| | |
|--------|--|
| Пролин |  |
|--------|--|

В качестве подвижной фазы используют смесь изопропанол – вода (в соотношении 70:30), в качестве проявителя - 0,2 %-ный раствор нингидрина в ацетоне. Нингидрин (I) расщепляет α-аминокислоту до альдегида, углекислого газа и аммиака:



а аммиак образует с нингидрином фиолетовый краситель (II):



Пролин, у которого нет α -аминогруппы, в реакции с нингидрином образует производное желтого цвета.

Реагенты

Подвижная фаза изопропанол – вода (в соотношении 70:30).

Растворы аминокислот в подвижной фазе.

Раствор нингидрина, 0,2 %-ный в ацетоне.

Аппаратура. Разделение проводят в закрытых камерах, так как необходимо избегать испарения растворителя с полоски бумаги. Можно использовать цилиндр с притертой крышкой, к которой с помощью крючка крепится полоска хроматографической бумаги шириной 2 см и длиной около 20 см. Систему растворителей (изопропанол – вода) заранее вносят в цилиндр для насыщения атмосферы камеры парами растворителя.

Нанесение образца на полоску хроматографической бумаги. На расстоянии 2 см от края бумажной полоски карандашом проводят стартовую линию. В середину этой линии капилляром наносят раствор смеси аминокислот, диаметр пятна не должен превышать 5 мм. Нанесение образца повторяют 2-3 раза, предварительно подсушивая пятно *над* песочной баней или электроплитой.

Получение хроматограммы. Полоску хроматографической бумаги с нанесенной каплей анализируемого раствора опускают вертикально в цилиндр так, чтобы ее конец был погружен в растворитель не более чем на 0,5 см. *Пятно не должно погружаться в растворитель!* Бумажная полоска не должна касаться стенок цилиндра. Время хроматографирования составляет 1,5-2 часа. Процесс прекращают после того, как растворитель пройдет от линии старта *не менее 10 см*. После этого бумажную полоску вынимают, отмечают положение фронта растворителя и тщательно высушивают полоску над электроплитой или песочной баней. Измеряют расстояние между стартовой линией и фронтом растворителя L . Проявляют хроматограмму, опрыскивая бумажную полоску

раствором нингидрина из пульверизатора, и вновь высушивают до появления окрашенных зон. Рассчитывают величины R_f для каждого пятна. Затем по величинам R_f и окраске пятен идентифицируют состав анализируемой смеси, используя данные табл. 2. Хроматограмму вклеивают в рабочий журнал.

Таблица 2. Величины R_f и окраска пятен аминокислот на хроматограмме

| Аминокислота | R_f | Окраска |
|--------------|-------|-------------------|
| Лизин | 0,10 | Красно-фиолетовая |
| Глицин | 0,35 | Фиолетовая |
| Пролин | 0,53 | Желто-синяя |
| Валин | 0,66 | Фиолетовая |
| Лейцин | 0,81 | Фиолетовая |

Вопросы для подготовки к занятиям по хроматографии

1. Как обнаруживают и идентифицируют компоненты на бумажных хроматограммах?
2. В каком интервале значений может изменяться величина R_f ?
3. Назовите подвижную и неподвижную фазы в методе бумажной хроматографии.
4. На чем основано разделение веществ в методе бумажной хроматографии?
5. Назовите способы проявления бумажных хроматограмм при разделении и определении неорганических и органических веществ.

II.3. МЕТОДЫ АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Аналитический сигнал, получаемый при взаимодействии вещества с электромагнитным излучением, несет качественную и количественную информацию и служит основой спектроскопических методов идентификации, обнаружения и определения.

Атомные спектры

Под влиянием источника энергии электроны внешних оболочек атома переходят в более высокое энергетическое состояние. При возвращении в исходное состояние испускаются кванты электромагнитного излучения, совокупность которых составляет линейчатый *эмиссионный спектр*.

При пропускании через слой атомов пучка лучей получается *абсорбционный спектр*: на фоне сплошного спектра источника должны появиться темные линии, характерные для каждого элемента.

Важнейшими характеристиками спектральных линий является положение в спектре (т.е. λ , ν и $\bar{\nu}$ или E), ширина и интенсивность.

Интенсивность спектральных линий

Эмиссионные линии

Интенсивность линии (I), соответствующей спонтанному переходу с уровня n на уровень m , определяется общей энергией испускаемых фотонов с частотой ν_{nm} :

$$I_{nm} = h\nu_{nm}A_{nm}N_n$$

где N_n – заселенность уровня (число атомов на уровне n), A – коэффициент Эйнштейна для спонтанной эмиссии фотонов, характеризующий вероятность перехода $n \rightarrow m$; это число переходов $n \rightarrow m$, которое может совершить один атом за секунду ($A=10^7 - 10^9$). Если $A=0$, переход запрещен.

При наличии в газовой фазе термодинамического равновесия заселенности энергетических уровней подчиняются закону распределения Больцмана:

$$N_n = N_m \frac{g_n}{g_m} e^{-(E_n - E_m)/kT}$$

где k – постоянная Больцмана ($1,380658 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$), g_n и g_m – статистические веса уровней n и m .

Из двух предыдущих уравнений следует:

$$I_{nm} = h\nu_{nm}A_{nm} \frac{g_n}{g_m} N_m e^{-\Delta E/kT}$$

Абсорбционные линии

Интенсивность абсорбционной линии зависит от числа поглощающих атомов и вероятности поглощения фотона

$$I = h\nu_{nm}B_{nm}N_m\rho(\nu_{mn})$$

где B_{nm} – коэффициент Эйнштейна для поглощения, N_m – заселенность уровня m , $\rho(\nu_{mn})$ – плотность излучения.

На практике измеряют не интенсивность абсорбционной линии, а степень поглощения излучения от внешнего источника (обычно лампы с полым катодом) невозбужденными атомами.

Степень поглощения монохроматического излучения $-dI/I$ единичным слоем dl связана с концентрацией поглощающих частиц

$$-dI/I = kc \, dl,$$

где k – коэффициент поглощения. Интегрируя по всей длине слоя l с учетом того, что при $l=0$ $I=I_0$, а при $l=l$ $I=I_l$

$$-\int_{I_0}^I dI/I = -kc \int_0^l dl$$

получаем $-\ln I/I_0 = kcl$.

Переходя к десятичным логарифмам и избавляясь от знака минус, приходим к окончательному выражению

$$\lg I_0/I = kcl = A,$$

где A – оптическая плотность, k – атомный коэффициент поглощения, не зависящий от c и l .

Так же, как и в эмиссионной спектроскопии, в методе атомной спектроскопии возможны отклонения от прямолинейной зависимости A от c , обусловленные разными причинами.

Атомно-эмиссионный анализ

Связь между интенсивностью спектральной линии I и концентрацией элемента c описывается эмпирическим уравнением Ломакина-Шайбе

$$I = ac^b,$$

где b – коэффициент самопоглощения ($0 \leq b \leq 1$).

Часто это уравнение используют в логарифмическом виде

$$\lg I = \lg a + b \lg c.$$

Согласно этому уравнению, в некотором диапазоне концентраций наблюдается прямолинейная зависимость между $\lg I$ и $\lg c$.

При недостаточно стабильной работе источника возбуждения измеренные значения интенсивности спектральных линий плохо воспроизводятся. Для компенсации возникающих при этом погрешностей используют способ внутреннего стандарта. Одновременно измеряют интенсивность двух спектральных линий: определяемого элемента I и внутреннего стандарта I_{cp} – элемента, присутствующего во всех образцах, используемых для построения градуировочного графика, а также в анализируемом объекте, в одинаковой концентрации. Обычно это элемент основы (концентрацию его можно принять равной 100 %). При отсутствии такого элемента внутренний стандарт специально вводят во все образцы.

Пару линий определяемого элемента и внутреннего стандарта называют гомологической. При ее выборе следует руководствоваться следующими требованиями:

$$\Delta E < 1 \text{ эВ}; \quad \Delta \lambda \leq 10 \text{ нм}; \quad 0,1 \leq I/I_{cp} \leq 10.$$

Наиболее распространенными приемами определения концентрации являются методы градуировочного графика, добавок и ограничивающих растворов.

В методе ограничивающих растворов измеряют интенсивность линий

анализируемой пробы I_X и двух образцов сравнения (стандартных образцов) I_1 и I_2 , соответствующих концентрациям c_1 и c_2 . При этом необходимо, чтобы $I_1 < I_X < I_2$. Тогда из предыдущего уравнения при условии, что $b=1$, можно получить

$$\begin{aligned} I_X - I_1 &= a(c_X - c_1) \\ I_2 - I_1 &= a(c_2 - c_1) \end{aligned}$$

и

$$c_X = c_1 + \frac{I_X - I_1}{I_2 - I_1} (c_2 - c_1).$$

Атомно-эмиссионный метод фотометрии пламени

Работа 15

Определение натрия и калия при совместном присутствии методом градуировочного графика

Реагенты и аппаратура

Стандартные растворы хлорида натрия, содержащие 50 мкг/мл натрия.

Стандартные растворы хлорида калия, содержащие 50 мкг/мл калия.

Фотометр пламенный.

Выполнение определения. Включают пламенный фотометр в сеть и прогревают его необходимое время. Устанавливают оптимальные параметры работы распылительной системы (*эти операции выполняет инженер практикума*).

При фотометрировании используют наиболее интенсивные резонансные линии натрия - 589,0 и 589,9 нм и калия - 766,5 и 769,9 нм.

В пяти мерных колбах емкостью 50,0 мл разбавлением стандартных растворов готовят образцы сравнения, содержащие смеси хлоридов натрия и калия с концентрациями 5, 10, 15, 20 и 25 мкг/мл каждого элемента.

В шестую мерную колбу получают от преподавателя анализируемый раствор.

Содержимое шести мерных колб разбавляют до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. По образцу сравнения с максимальными концентрациями натрия и калия выбирают коэффициенты усиления отдельно для натрия и калия.

При выбранных коэффициентах усиления фотометрируют линии натрия и калия в пяти образцах сравнения и анализируемом растворе. По нескольким устойчивым показаниям аналитического сигнала рассчитывают средние значения, строят градуировочные графики для определения натрия и калия (в одной системе координат), откладывая по оси абсцисс концентрации натрия и калия в образцах сравнения, по оси ординат – средние значения аналитического сигнала и определяют концентрации натрия и калия в анализируемом растворе.

Работа 16

Определение натрия и калия при совместном присутствии методом ограничивающих растворов

При работе в области линейности зависимости аналитического сигнала (показания прибора) от концентрации определяемого элемента метод ограничивающих растворов позволяет получить достаточно точные результаты. При определении используют наиболее интенсивные резонансные линии натрия 589,0 и 589,9 нм и калия 767 нм.

Реагенты и аппаратура

Стандартные растворы хлорида натрия, содержащие 50 мкг/мл натрия.

Стандартные растворы хлорида калия, содержащие 50 мкг/мл калия.

Фотометр пламенный.

Выполнение определения. Включают пламенный фотометр в сеть и прогревают его необходимое время. Устанавливают оптимальные параметры работы распылительной системы (*эти операции выполняет инженер практикума*).

В пяти мерных колбах емкостью 50,0 мл разбавлением стандартных растворов готовят образцы сравнения, содержащие смеси хлоридов натрия и калия с концентрациями 5, 10, 15, 20 и 25 мкг/мл каждого элемента.

В шестую мерную колбу получают от преподавателя анализируемый раствор.

Содержимое шести мерных колб разбавляют до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. По образцу сравнения с максимальными концентрациями натрия и калия выбирают коэффициенты усиления отдельно для натрия и калия.

При выбранных коэффициентах усиления фотометрируют линии натрия и калия в пяти образцах сравнения и анализируемом растворе. По нескольким устойчивым показаниям аналитического сигнала рассчитывают средние значения, строят градуировочные графики для определения натрия и калия (в одной системе координат), откладывая по оси абсцисс концентрации натрия и калия в образцах сравнения, по оси ординат – соответствующие средние значения аналитического сигнала и устанавливают диапазон линейности зависимости показаний прибора от концентрации определяемых элементов.

Распылитель и горелку промывают дистиллированной водой.

Из серии образцов сравнения выбирают два раствора с концентрациями c_1 и c_2 , между величинами сигнала (при фотометрировании натрия и калия) которых (I_1 и I_2) находятся значения аналитических сигналов натрия и калия анализируемого раствора – I_x .

Два выбранных образца сравнения и анализируемый раствор фотометрируют в одинаковых условиях, по устойчивым показателям прибора рассчитывают средние значения аналитических сигналов. Неизвестные

концентрации калия и натрия рассчитывают по формуле:

$$c_x = c_1 + (I_x - I_1)(c_2 - c_1) / I_2 - I_1.$$

Атомно-абсорбционный анализ

Для нахождения концентрации элементов чаще всего используют методы градуировочного графика и добавок.

Работа 17

Определение меди и цинка в природной воде

Реагенты и аппаратура

Стандартный раствор сульфата меди, содержащий 250 мкг/мл меди.

Стандартный раствор хлорида цинка, содержащий 100 мкг/мл цинка.

Пламенный атомно-абсорбционный спектрометр.

Лампы с полым катодом для определения меди и цинка.

Выполнение определения. Используя стандартные растворы, содержащие определяемые элементы – медь и цинк, готовят образцы сравнения, содержащие: меди – 20, 40, 80 и 100 мкг/мл и цинка – 1,0, 2,0, 4,0 и 8,0 мкг/мл. Для этого в четыре мерные колбы емкостью 25,0 мл вводят рассчитанные объемы стандартных растворов меди и цинка, разбавляют содержимое колб до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В мерной колбе емкостью 25,0 мл получают анализируемый образец – природную воду.

Включают прибор, устанавливают лампу с полым катодом одного из определяемых элементов и необходимые для работы параметры: ток питания лампы, напряжение фотоумножителя, коэффициент усиления фототока, длину волны резонансной линии меди (*эти операции выполняет инженер практикума*).

Образцы сравнения фотометрируют последовательно в порядке увеличения концентрации определяемого элемента – меди. После промывания распылителя и горелки дистиллированной водой вводят в пламя анализируемый образец воды и измеряют величину атомного поглощения при тех же параметрах работы атомно-абсорбционного спектрофотометра. При фотометрировании образцов сравнения измеряют не менее 6-10 величин оптической плотности.

Строят градуировочный график зависимости величины оптической плотности A от концентрации меди (мкг/мл). По графику определяют концентрацию меди в анализируемой пробе воды.

Устанавливают лампу с полым катодом для определения цинка и необходимые параметры прибора (*эти операции выполняет инженер практикума*).

Промывают горелку и распылительную систему дистиллированной водой.

Далее определяют концентрацию цинка в анализируемой пробе воды (как описано выше для определения меди).

Результаты определения меди и цинка обрабатывают статистически, представляя доверительные интервалы, в которых находятся значения измеряемых величин концентраций.

Вопросы для подготовки к занятиям по атомной спектроскопии

1. Какие факторы влияют на степень атомизации вещества в пламени?
2. Какие электронные переходы называют резонансными? Почему при определении элементов методом фотометрии пламени используют резонансные линии, соответствующие переходам с первого возбужденного уровня?
3. Какой из методов пригоден для проведения полного качественного анализа: атомно-эмиссионный или атомно-абсорбционный?
4. Какой процент атомов определяемого элемента участвует в формировании аналитического сигнала а) в пламенной эмиссионной спектрометрии, б) в атомно-абсорбционной спектрометрии в пламени?
5. Чем вызвано нарушение линейности градуировочного графика в координатах $I = f(c)$ при определении элемента атомно-эмиссионным методом фотометрии пламени в области низких и высоких концентраций? Назовите способы устранения нелинейности графика при низких концентрациях.
6. Как влияет ионизация атомов в пламени на результаты определения элемента а) атомно-эмиссионным методом, б) атомно-абсорбционным методом? Какими приемами можно подавить ионизацию атомов?
7. Что такое ионизационный буфер?
8. Какие горючие смеси используют для определения щелочных и щелочно-земельных элементов методом эмиссионной фотометрии пламени?
9. Изобразите градуировочные графики для определения Ca атомно-эмиссионным методом фотометрии пламени а) в растворе CaCl_2 ; б) в растворе CaCl_2 , содержащем PO_4^{3-} -ионы; в) в растворе CaCl_2 , содержащем PO_4^{3-} -ионы и ЭДТА.
10. Какой из двух методов: пламенно-эмиссионный или атомно-абсорбционный предпочтителен при определении K, Ba, Be, Ti, V?
11. Почему при определении Pb и Zn предпочтителен пламенный атомно-абсорбционный метод, а не пламенный атомно-эмиссионный метод?
12. Чем обусловлены более низкие пределы обнаружения, достигаемые в методе атомно-абсорбционной спектроскопии при использовании электротермических атомизаторов (графитовых печей)?

Рейтинговая оценка успеваемости студентов

| Позиция | Оценка | Коэффициент |
|--|--------------------------------|-------------|
| Практические работы (7) | 20 баллов | 0,8 |
| Тестовая задача (определение меди) | 5 баллов | |
| Оформление рабочего журнала по практикуму | 5 баллов | |
| Коллоквиумы (3) | по 15 баллов (всего 45 баллов) | 0,8 |
| Контрольные работы (2) | по 15 баллов (всего 30 баллов) | 0,8 |
| Домашние задания (2) | по 5 баллов (всего 10 баллов) | 0,8 |
| Работа на лекциях | 10 баллов | |
| Работа в семестре (итог) | Σ 125 баллов | |
| <i>Экзамен</i> | <i>25 баллов</i> | |
| <i>Максимальная итоговая оценка</i> | <i>150 баллов</i> | |

Пояснения

- В оценку практических работ входит: подготовка, выполнение, обработка результатов.
- Коэффициент 0,8 вводится при оценке работы, выполненной студентом несвоевременно без уважительной причины.
- При списывании во время контрольной работы она оценивается нулевым баллом.
- *Допуск к экзамену студент получает при сумме баллов не менее 50.*
- *Для получения «автомата» по курсу аналитической химии студент должен получить не менее 110 баллов.*

СОДЕРЖАНИЕ

| | Стр. |
|---|------|
| Часть I. ПЛАН ЗАНЯТИЙ | |
| I.1. Темы лекций | 2 |
| I.2. Темы семинаров, коллоквиумов, контрольные работы, домашние задания | 4 |
| I.3. Темы практических занятий | 4 |
| I.4. Рекомендуемая литература | 5 |
| I.5. Программы коллоквиумов | 5 |
| I.6. Типовые задачи для подготовки к контрольным работам | 9 |
| Часть II. ПРАКТИКУМ | 11 |
| II.1. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА | 11 |
| II.1.1. Кислотно-основное титрование в водном растворе | 13 |
| Работа 1. Стандартизация соляной кислоты по карбонату натрия | 14 |
| Работа 2. Стандартизация гидроксида натрия по соляной кислоте | 15 |
| Работа 3. Определение соляной кислоты | 16 |
| Работа 4. Определение аскорбиновой кислоты | 16 |
| Работа 5. Определение солей аммония формальдегидным методом | 17 |
| Вопросы для подготовки к занятиям по кислотно-основному титрованию | 18 |
| II.1.2. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ | 18 |
| Работа 6. Определение кальция и магния при совместном присутствии | 18 |
| Работа 7. Определение цинка и меди при совместном присутствии | 19 |
| Вопросы для подготовки к занятиям по комплексонометрии | 20 |
| II.1.3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ | 21 |
| Работа 8. Стандартизация раствора тиосульфата натрия по дихромату калия | 22 |
| Работа 9. Иодометрическое определение меди | 23 |
| Работа 10. Дихроматометрическое определение железа | 24 |
| Работа 11. Стандартизация раствора перманганата калия по оксалату натрия | 24 |
| Работа 12. Перманганатометрическое определение железа | 26 |
| Вопросы для подготовки к занятиям по окислительно-восстановительному титрованию | 27 |
| II.2. МЕТОД БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ | 28 |
| Работа 13. Разделение и обнаружение катионов | 28 |
| Работа 14. Разделение и идентификация аминокислот | 30 |
| Вопросы для подготовки к занятиям по хроматографии | 32 |
| II.3. МЕТОДЫ АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ | 32 |
| Работа 15. Атомно-эмиссионный метод фотометрии пламени. | 35 |
| Определение натрия и калия при совместном присутствии методом градуировочного графика | |
| Работа 16. Определение натрия и калия при совместном присутствии методом ограничивающих растворов | 36 |
| Работа 17. Атомно-абсорбционный метод анализа. | 37 |
| Определение меди и цинка в природной воде | |
| Вопросы для подготовки к занятиям по атомной спектроскопии | 38 |
| Рейтинговая оценка успеваемости студентов | 39 |