

Пример решения задачи

Пример. При анализе содержания кадмия в сплаве навеску массой 0,232 г растворили в 20 мл азотной кислоты (раствор № 1, $V_1 = 20$ мл). После нейтрализации и разбавления раствора № 1 получили 3 л раствора № 2 (V_2). Из раствора № 2 в мерную колбу на 50 мл отобрали аликвоту объемом 5,00 мл (V_a), ввели необходимые реагенты и довели объем до метки водой (раствор № 3, $V_3 = 50$ мл). Относительная оптическая плотность раствора № 3, измеренная по отношению к раствору сравнения, оказалась равной 0,42.

Для построения градуировочного графика приготовили четыре контрольных раствора с содержанием кадмия 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 и 1,8 мг/л, относительные оптические плотности которых оказались соответственно равными 0,28; 0,35; 0,40; и 0,47.

Определить массовую долю кадмия в сплаве (%) и его концентрацию (в г/л) в растворе № 1.

Решение. 1. Построим градуировочный график в координатах $D = f(C_{Cd})$:

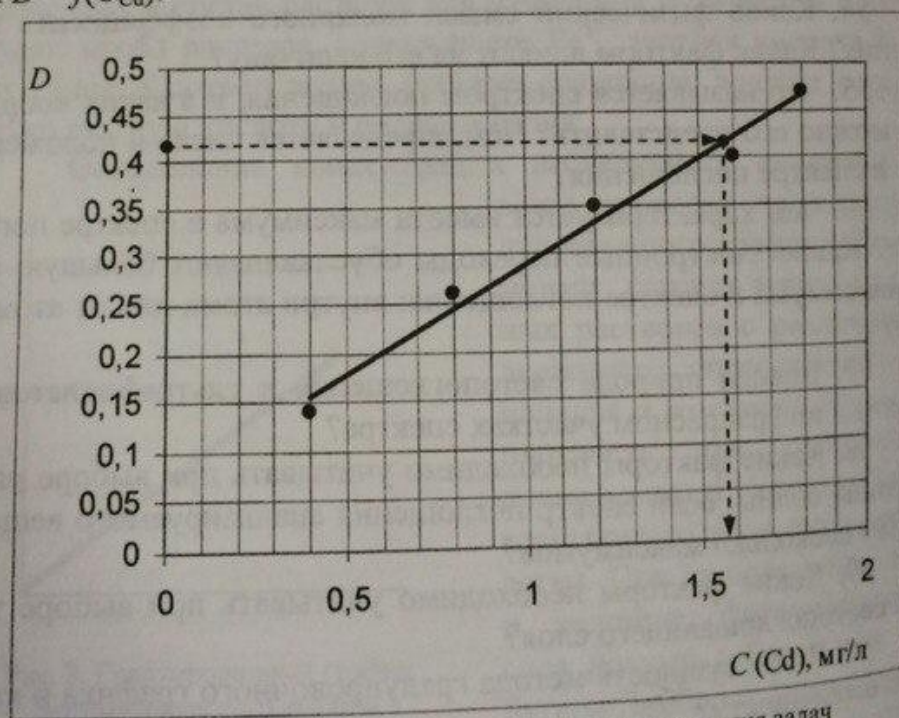


Рис. 4. Градуировочная зависимость к примеру решения задач

2. По градуировочному графику определим концентрацию кадмия в растворе, соответствующую оптической плотности 0,42 – 1,58 мг/л.

3. Найдем массу кадмия в 50 мл раствора:

$$m_{\text{Cd}} = C_{\text{Cd}} V_3 = 1,58 \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 0,079 \text{ мг.}$$

Эта масса кадмия содержалась в 5 мл аликвоты, взятой для проведения анализа.

4. Найдем массу кадмия, которая содержалась в 3 л раствора по пропорции:

$$\begin{array}{l} 5 \text{ мл} - 0,079 \text{ мг Cd} \\ 3000 \text{ мл} - x \text{ мг Cd,} \end{array}$$

$$\text{откуда } x = \frac{3000 \cdot 0,079}{5} = 47,4 \text{ мг.}$$

Эта масса кадмия содержалась в 20 мл азотнокислого раствора, т.е. в навеске исследуемого материала.

5. Теперь найдем концентрацию азотнокислого раствора:

$$C = \frac{m}{V} = \frac{x}{V_1} = \frac{47,4}{20 \cdot 10^{-3}} = 2,37 \text{ г/л}$$

и массовую долю кадмия в сплаве:

$$\omega_{\text{Cd}} = \frac{m_{\text{Cd}}}{m_{\text{сплава}}} 100\% = \frac{47,4}{232} 100 = 20,43\% .$$

Задачи для решения

31. При анализе содержания циркония в сплаве навеску массой 0,08 г растворили в колбе объемом 100 мл (раствор № 1, $V_1 = 100$ мл). Из раствора № 1 в мерную колбу на 50 мл отобрали аликвоту объемом 2,00 мл, добавили индикатор арсеназо (III) и довели объем до метки водой (раствор № 2, $V_2 = 50$ мл). Относительная оптическая плотность раствора № 2, измеренная по отношению к раствору сравнения, оказалась равной 0,32.

Для построения градуировочного графика приготовили четыре контрольных раствора с содержанием циркония 0,024; 0,03;

0,034; 0,04 г/л, относительные оптические плотности которых оказались соответственно равными 0,28; 0,35; 0,40; и 0,47.

Определить массовую долю циркония в сплаве.

32. Для анализа содержания меди в сплаве навеску массой 0,8 г растворили в колбе объёмом 100 мл (раствор № 1, $V_1 = 100$ мл). Из раствора № 1 в мерную колбу на 50 мл отобрали аликвоту объёмом 5,00 мл, добавили 3 н. раствор гидроксида аммония для получения окрашенного аммиачного комплекса и довели объём до метки водой (раствор № 2, $V_2 = 50$ мл). Относительная оптическая плотность раствора № 2, измеренная по отношению к раствору сравнения, оказалась равной 0,44.

Для построения градуировочного графика приготовили четыре контрольных раствора с содержанием меди 0,12; 0,19; 0,21 и 0,27 г/л, относительные оптические плотности которых оказались соответственно равными 0,22; 0,35; 0,40; и 0,51.

Определить массовую долю меди в сплаве.

33. Для анализа содержания хрома в сплаве навеску массой 0,0984 г растворили в азотной кислоте, раствор перенесли в мерную колбу объёмом 100 мл и довели до метки дистиллированной водой (раствор № 1, $V_1 = 100$ мл). После перевода всего хрома в форму бихромат-иона был получен раствор № 2, объём которого составил 250 мл. Из раствора № 2 в мерную колбу на 50 мл отобрали аликвоту объёмом 5,00 мл, довели объём до метки водой (раствор № 3, $V_3 = 50$ мл) и измерили относительную оптическую плотность, которая оказалась равной 0,38.

Для построения градуировочного графика приготовили четыре контрольных раствора бихромата калия с содержанием хрома 0,4; 0,5; 0,6 и 0,7 мг/л, относительные оптические плотности которых оказались соответственно равными 0,27; 0,33; 0,40; и 0,47.

Определить массовую долю хрома в сплаве.

34. Из навески стали массой 0,05 г, после соответствующей обработки получили 50 мл раствора $KMnO_4$, относительная оптическая плотность которого оказалась равной 0,88.

Для построения градуировочного графика приготовили четыре контрольных раствора перманганата калия с содержанием по марганцу 0,126; 0,176; 0,202 и 0,227 мг/л, относительные оптические

плотности которых оказались соответственно равными 1,19; 0,72; 0,49; и 0,24.

Определить массовую долю марганца в сплаве.

35. Для анализа содержания железа в сплаве навеску массой 0,0602 г растворили в азотной кислоте, раствор перенесли в мерную колбу объёмом 50 мл и довели до метки дистиллированной водой (раствор № 1, $V_1 = 50$ мл). После перевода всего железа в трёхвалентную форму и разбавления раствора был получен раствор № 2, объём которого составил 500 мл. Из раствора № 2 в мерную колбу на 50 мл отобрали аликвоту объёмом 5,00 мл, прибавили роданид калия, довели объём до метки водой (раствор № 3, $V_3 = 50$ мл) и измерили относительную оптическую плотность, которая оказалась равной 0,6.

Для построения градуировочного графика приготовили четыре контрольных раствора роданида железа с содержанием железа 4; 5; 6 и 7 мг/л, относительные оптические плотности которых оказались соответственно равными 0,45; 0,56; 0,68; и 0,79.

Определить массовую долю железа в сплаве.

36. Для анализа содержания кобальта в сплаве навеску массой 0,0948 г растворили в азотной кислоте, раствор перенесли в мерную колбу объёмом 250 мл и довели до метки дистиллированной водой (раствор № 1, $V_1 = 250$ мл). Из раствора № 1 в мерную колбу на 50 мл отобрали аликвоту объёмом 5,00 мл, прибавили индикатор арсеназо III, довели объём до метки водой (раствор № 2, $V_2 = 50$ мл) и измерили относительную оптическую плотность, которая оказалась равной 0,28.

Для построения градуировочного графика приготовили четыре контрольных раствора с содержанием кобальта 0,5; 0,6; 0,7 и 0,8 мг/л, относительные оптические плотности которых оказались соответственно равными 0,21; 0,25; 0,30; и 0,34.

Определить массовую долю кобальта в сплаве.

37. Из навески стали массой 0,1750 г, после соответствующей обработки, получили 1000 мл окрашенного раствора диметилглиоксимата никеля. Относительная оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0,78.

Относительные оптические плотности четырёх контрольных растворов, содержащих 9,00; 15,00; 18,00; и 24,00 мг Ni в 1000 мл, оказались соответственно равными 0,22; 0,48; 0,60; и 0,87.

Определить массовую долю никеля в стали.

38. Для анализа содержания алюминия в сплаве навеску массой 0,048 г растворили в азотной кислоте, раствор перенесли в мерную колбу объёмом 250 мл и довели до метки дистиллированной водой (раствор № 1, $V_1 = 250$ мл). Из раствора № 1 в мерную колбу на 50 мл отобрали аликвоту объёмом 5,00 мл, прибавили индикатор алюминон, довели объём до метки водой (раствор № 2, $V_2 = 50$ мл) и измерили относительную оптическую плотность, которая оказалась равной 0,48.

Для построения градуировочного графика приготовили четыре контрольных раствора с содержанием алюминия 0,4; 0,5; 0,6 и 0,7 мг/л, относительные оптические плотности которых оказались соответственно равными 0,36; 0,44; 0,53; и 0,62.

Определить массовую долю алюминия в сплаве.

39. Из навески стали массой 0,3170 г получили 150 мл азотнокислого раствора, из которого отобрали аликвоту объёмом 5 мл. После обработки аликвоты получили 25 мл раствора окрашенного комплекса молибдена с оксихинолином в хлороформе, относительная оптическая плотность которого оказалась равной 0,48.

Для построения градуировочного графика приготовили пять контрольных растворов оксихинолината молибдена в хлороформе с содержанием молибдена 4, 5, 6, 7 и 8 мг/л, относительные оптические плотности которых оказались соответственно равными 0,34; 0,43; 0,51; 0,6 и 0,68.

Определить массовую долю молибдена в стали.

40. Из навески сплава массой 0,2554 г получили 150 мл азотнокислого раствора, из которого отобрали аликвоту объёмом 5 мл. После обработки аликвоты получили 25 мл водного раствора окрашенного комплекса свинца с дитиолом, относительная оптическая плотность которого оказалась равной 0,28.

Для построения градуировочного графика приготовили пять контрольных растворов дитиолата свинца с содержанием свинца 4,

5, 6, 7 и 8 мг/л, относительные оптические плотности которых оказались соответственно равными 0,19; 0,24; 0,29; 0,34 и 0,39.

Определить массовую долю молибдена в стали.

3.2. Нефелометрия и турбидиметрия

Краткие теоретические сведения

При прохождении пучка света через дисперсные системы наблюдается рассеяние или поглощение света твёрдыми частицами. Это явление положено в основу нефелометрии и турбидиметрии. Сущность обоих методов анализа состоит в переводе анализируемого вещества в малорастворимое соединение, которое должно находиться в виде взвеси.

Интенсивность светового потока, рассеиваемого небольшими твёрдыми частицами взвеси, описывается уравнением Рэлея:

$$I = I_0 \left(\frac{n_1^2 - n^2}{n^2} \cdot \frac{NV^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right), \quad (4)$$

где I и I_0 – интенсивности рассеянного и падающего света соответственно; N – общее число частиц во взвеси; V – объём частицы, м^3 ; r – расстояние до наблюдателя, м ; λ – длина волны падающего света, м ; β – угол между направлением падающего и рассеянного света; n_1 и n – показатели преломления частицы и среды соответственно, $\frac{n_1^2 - n^2}{n^2} = F$ – фактор преломления.

В нефелометрическом анализе измеряют интенсивность рассеяния проходящего через исследуемый раствор света. Фотоэлемент при этом расположен перпендикулярно направлению прохождения света. При нефелометрических определениях все измерения проводят при определенных значениях F , V , r , β . Поэтому, объединяя их в одну константу, можно записать:

$$I = I_0 KN = I_0 KC, \quad (5)$$

где $K = \left(\frac{n_1^2 - n^2}{n^2} \cdot \frac{V^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right)$, C – концентрация вещества в растворе, моль/л.

В турбидиметрическом анализе измеряют ослабление светового потока. Фотозлемент при этом расположен по направлению прохождения света. Интенсивность светового потока уменьшается вследствие поглощения и рассеяния светового потока и определяется уравнением:

$$\lg \frac{I_0}{I} = K' \frac{Cld^3}{d^4 + \alpha\lambda^4}, \quad (6)$$

где d – средний диаметр поглощающий свет частиц; K' и α – константы, зависящие от метода измерения и природы суспензии; λ – длина волны; l – толщина поглощающего слоя; C – концентрация определяемого вещества; I_0 и I – интенсивность потока света – падающего и прошедшего через исследуемый раствор, соответственно.

При аналитических определениях измерения проводятся при постоянных значениях среднего диаметра частиц d , характера суспензии K' и α , длине волны λ .

Обозначив $K = K' \frac{d^3}{d^4 + \alpha\lambda^4}$, получим

$$\lg \frac{I_0}{I} = KlC \quad (7)$$

или

$$D = KlC, \quad (8)$$

где K – молярный коэффициент мутности.

Контрольные вопросы

51. На чем основаны методы нефелометрии и турбидиметрии?
52. Привести основной закон светорассеяния (уравнение Релея) и characterize величины, входящие в это уравнение.
53. Исходя из уравнения Релея, вывести зависимость оптической плотности от концентрации вещества в анализируемой суспензии.
54. Как будут выглядеть графики зависимости $D_{\text{каж}}$ от C ; $I_{\text{каж}}$ от C и $D_{\text{каж}}$ от $\lg C$?
55. Какие условия необходимо соблюдать для обеспечения достаточной точности нефелометрических определений?
56. Как связана интенсивность света, прошедшего через суспензию, с концентрацией анализируемого вещества в методе турбидиметрии?
57. Какие условия необходимо соблюдать для обеспечения достаточной точности при турбидиметрических определениях?
58. Каков вид основного уравнения турбидиметрического анализа?
59. В чём сущность фотонепелометрического и фототурбидиметрического титрования?
60. Перечислить основные требования к проведению реакций осаждения в нефелометрическом и турбидиметрическом анализе.

Пример решения задачи

Примерная задача. После растворения навески исследуемого вещества массой 1,0560 г. было получено 25,0 мл водного раствора, который перенесли в мерную колбу ёмкостью 50 мл, добавили определённое количество раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и довели водой до метки. Кажущаяся оптическая плотность полученной взвеси оказалась равной 0,42.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы ёмкостью 50 мл (V_k) ввели 2, 6, 10, 14 и 18 мл стандартного раствора соли цинка $C_{\text{ст}}$, содержащего 5 мг/мл Zn, добавили определённое количество раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и довели водой до метки. Кажу-

щие оптические плотности полученных контрольных суспензий оказались равными 0,095; 0,22; 0,404; 0,54 и 0,705 соответственно.

Определить содержание цинка в анализируемом растворе (г/л) и его массовую долю в исследуемом веществе.

Решение. 1. Построить градуировочную зависимость в координатах $D_{\text{каж}} - C_{\text{к}}$ (рис.3), для которой $C_{\text{к}}$ вычислить по формуле:

$$C_{\text{к}} = \frac{C_{\text{ст}} V_{\text{ст}}}{V_{\text{к}}}$$

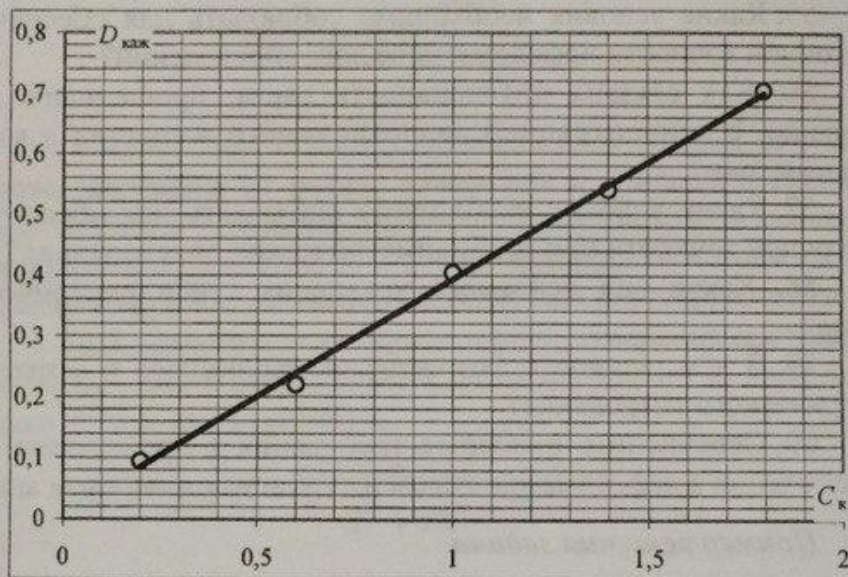


Рис.5. Градуировочная зависимость к примеру решения задач

2. По градуировочной зависимости определить концентрацию цинка в мерной колбе на 50 мл. Кажущейся оптической плотности 0,56 соответствует значение $C_{\text{к}} = 1,44$ мг/мл.

3. Вычислим концентрацию цинка в пробе раствора:

$$C_{\text{Zn}} = \frac{C_{\text{к}} V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}} = \frac{1,44 \cdot 50}{25} = 2,88 \text{ г/л};$$

массу цинка, содержащегося в 25 мл раствора, а значит и в пробе вещества:

$$m_{\text{Zn}} = C_{\text{Zn}} V_{\text{Zn}} = 2,88 \cdot 25 \cdot 10^{-3} = 0,072 \text{ г}$$

и его содержание в исследуемом веществе:

$$\omega_{\text{Zn}} = \frac{m_{\text{Zn}}}{m_{\text{в-ва}}} 100\% = \frac{0,072}{1,056} 100 = 6,82\%.$$

Задачи для решения

41. Для построения градуировочной зависимости при нефелометрическом определении сульфат-иона, 25,0 мл раствора серной кислоты, содержащего 0,215 г/л SO_3 поместили в мерную колбу на 100 мл и довели водой до метки – получился контрольный раствор серной кислоты. Затем в мерные колбы на 100 мл отобрали 20, 15, 10, 6 и 2 мл контрольного раствора, приготовили суспензии BaSO_4 , довели до метки водой и измерили их кажущиеся оптические плотности, которые оказались равными 1,22; 0,98; 0,8; 0,62 и 0,51 соответственно

Пробу анализируемого раствора объемом 50,0 мл разбавили в два раза. Аликвоту 20,0 мл разбавленного раствора перенесли в мерную колбу ёмкостью 100 мл, приготовили в ней суспензию BaSO_4 и довели водой до метки. Кажущаяся оптическая плотность суспензии оказалась равной 0,72. Определить содержание SO_3 в анализируемом растворе (мг/л).

42. Для построения градуировочной зависимости при нефелометрическом определении сульфат-иона, 25,0 мл раствора серной кислоты, содержащего 0,215 г/л SO_3 поместили в мерную колбу на 100 мл и довели водой до метки – получился контрольный раствор серной кислоты. Затем в мерные колбы на 100 мл отобрали 20, 15, 10, 6 и 2 мл контрольного раствора, приготовили суспензии BaSO_4 , довели до метки водой и измерили их кажущиеся оптические плот-

ности, которые оказались равными 1,22; 0,98; 0,8; 0,62 и 0,51 соответственно

Пробу анализируемого раствора объёмом 50,0 мл разбавили в два раза. Аликвоту 20,0 мл разбавленного раствора перенесли в мерную колбу ёмкостью 100 мл, приготовили в ней суспензию BaSO_4 и довели водой до метки. Кажущаяся оптическая плотность суспензии оказалась равной 0,54. Определить содержание SO_3 в анализируемом растворе (мг/л).

43. Для построения градуировочной зависимости при нефелометрическом определении сульфат-иона 25,0 мл раствора серной кислоты, содержащего 0,215 г/л SO_3 поместили в мерную колбу на 100 мл и довели водой до метки – получился контрольный раствор серной кислоты. Затем в мерные колбы на 100 мл отобрали 20, 15, 10, 6 и 2 мл контрольного раствора, приготовили суспензии BaSO_4 , довели до метки водой и измерили их кажущиеся оптические плотности, которые оказались равными 1,22; 0,98; 0,8; 0,62 и 0,51 соответственно

Пробу анализируемого раствора объёмом 50,0 мл разбавили в два раза. Аликвоту 20,0 мл разбавленного раствора перенесли в мерную колбу ёмкостью 100 мл, приготовили в ней суспензию BaSO_4 и довели водой до метки. Кажущаяся оптическая плотность суспензии оказалась равной 1,08. Определить содержание SO_3 в анализируемом растворе (мг/л).

44. Для построения градуировочной зависимости при нефелометрическом определении сульфат-иона, 25,0 мл раствора серной кислоты, содержащего 0,215 г/л SO_3 поместили в мерную колбу на 100 мл и довели водой до метки – получился контрольный раствор серной кислоты. Затем в мерные колбы на 100 мл отобрали 20, 15, 10, 6 и 2 мл контрольного раствора, приготовили суспензии BaSO_4 , довели до метки водой и измерили их кажущиеся оптические плотности, которые оказались равными 1,22; 0,98; 0,8; 0,62 и 0,51 соответственно

Пробу анализируемого раствора объёмом 50,0 мл разбавили в два раза. Аликвоту 20,0 мл разбавленного раствора перенесли в мерную колбу ёмкостью 100 мл, приготовили в ней суспензию BaSO_4 и довели водой до метки. Кажущаяся оптическая плотность

суспензии оказалась равной 0,90. Определить содержание SO_3 в анализируемом растворе (мг/л).

45. Для определения содержания серы в пробе каменного угля нефелометрическим методом, из навески угля массой 0,1348 г было получено 1000 мл водной вытяжки, содержащей серу в виде сульфата. От объема водной вытяжки отобрали аликвоту 20,0 мл, которую поместили в мерную колбу на 250 мл, добавили раствор хлорида бария в глицерине и довели водой до метки. Кажущаяся оптическая плотность полученной суспензии сульфата бария оказалась равной 0,46.

Для получения градуировочной зависимости приготовили контрольный раствор серной кислоты, разбавив 2,5 мл 0,0100 н. раствора H_2SO_4 водой до 1000 мл. Затем в мерные колбы ёмкостью 100 мл добавили 20,0; 15,0; 12,0; 8,00; 4,0 и 2,0 мл контрольного раствора серной кислоты, добавили раствор хлорида бария в глицерине и довели водой до метки. Кажущиеся оптические плотности контрольных суспензий оказались соответственно равными 0,92; 0,80; 0,60; 0,42; 0,33 и 0,21.

Определить массовую долю серы в каменном угле.

46. Для определения содержания серы в пробе каменного угля нефелометрическим методом, из навески угля массой 0,1448 г было получено 1000 мл водной вытяжки, содержащей серу в виде сульфата. От объёма водной вытяжки отобрали аликвоту 20,0 мл, которую поместили в мерную колбу на 250 мл, добавили раствор хлорида бария в глицерине и довели водой до метки. Кажущаяся оптическая плотность полученной суспензии сульфата бария оказалась равной 0,3.

Для получения градуировочной зависимости приготовили контрольный раствор серной кислоты, разбавив 2,5 мл 0,0100 н. раствора H_2SO_4 водой до 1000 мл. Затем в мерные колбы ёмкостью 100 мл добавили 20,0; 15,0; 12,0; 8,00; 4,0 и 2,0 мл контрольного раствора серной кислоты, добавили раствор хлорида бария в глицерине и довели водой до метки. Кажущиеся оптические плотности контрольных суспензий оказались соответственно равными 0,92; 0,80; 0,60; 0,42; 0,33 и 0,21.

Определить массовую долю серы в каменном угле.

47. При нефелометрическом определении хлорид-иона пробу анализируемого раствора объемом 25,0 мл разбавили в мерной колбе до 100 мл. Затем 5,0 мл разбавленного раствора перенесли в мерную колбу ёмкостью 50 мл, добавили избыток нитрата серебра и довели водой до метки. Кажущаяся оптическая плотность полученной взвеси оказалась равной 0,29.

Для построения градуировочной зависимости, в мерные колбы на 50 мл отобрали 8,0; 6,0; 4,0 и 2,0 мл стандартного раствора хлорида калия концентрацией 0,1 мг/л, добавили избыток нитрата серебра и довели водой до метки. Кажущиеся оптические плотности полученных контрольных суспензий оказались равными 0,66; 0,39; 0,22 и 0,12 соответственно.

Определить содержание хлорид-иона в анализируемом растворе (мг/л).

48. При нефелометрическом определении хлорид-иона, пробу анализируемого раствора объемом 25,0 мл разбавили в мерной колбе до 100 мл. Затем 5,0 мл разбавленного раствора перенесли в мерную колбу ёмкостью 50 мл, добавили избыток нитрата серебра и довели водой до метки. Кажущаяся оптическая плотность полученной взвеси оказалась равной 0,5.

Для построения градуировочной зависимости, в мерные колбы на 50 мл отобрали 8,0; 6,0; 4,0 и 2,0 мл стандартного раствора хлорида калия концентрацией 0,1 мг/л, добавили избыток нитрата серебра и довели водой до метки. Кажущиеся оптические плотности полученных контрольных суспензий оказались равными 0,66; 0,39; 0,22 и 0,12 соответственно.

Определить содержание хлорид-иона в анализируемом растворе (мг/л).

49. При нефелометрическом определении цинка, пробу анализируемого раствора объемом 25,0 мл перенесли в мерную колбу ёмкостью 50 мл, добавили определенное количество раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и довели водой до метки. Кажущаяся оптическая плотность полученной взвеси оказалась равной 0,42.

Для построения градуировочного графика, в мерные колбы емкостью 50 мл (V_k) ввели 2, 6, 10, 14 и 18 мл стандартного раствора соли цинка $C_{ст}$, содержащего 5 мг/мл Zn, добавили определённое

количество раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и довели водой до метки. Кажущиеся оптические плотности полученных контрольных суспензий оказались равными 0,095; 0,22; 0,404; 0,54 и 0,705 соответственно.

Определить содержание цинка в анализируемом растворе (г/л).

50. При нефелометрическом определении цинка, пробу анализируемого раствора объёмом 25,0 мл перенесли в мерную колбу ёмкостью 50 мл, добавили определённое количество раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и довели водой до метки. Кажущаяся оптическая плотность полученной взвеси оказалась равной 0,42.

Для построения градуировочного графика, в мерные колбы ёмкостью 50 мл (V_k) ввели 2, 6, 10, 14 и 18 мл стандартного раствора соли цинка $C_{ст}$, содержащего 5 мг/мл Zn, добавили определённое количество раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и довели водой до метки. Кажущиеся оптические плотности полученных контрольных суспензий оказались равными 0,095; 0,22; 0,404; 0,54 и 0,705 соответственно.

Определить содержание цинка в анализируемом растворе (г/л).

3.3. Люминесцентный анализ

Краткие теоретические сведения

Люминесценцией называют свойство веществ излучать свет под действием различных возбуждающих факторов. Когда говорят о люминесцентном (флуоресцентном) анализе, под этим обычно понимают фотолюминесценцию или флуоресценцию, т.е. излучение света под действием ультрафиолетового излучения.

Очень важной характеристикой люминесценции является её энергетический выход $V_{эн}$ – отношение излучаемой энергии люминесценции $E_{л}$ к энергии поглощенного кванта $E_{в}$:

$$V_{эн} = \frac{E_{л}}{E_{в}} . \quad (9)$$

Энергетический выход определяет область длин волн ультрафиолетового света, в которой проводят люминесцентный анализ.

Отношение числа излучаемых квантов $N_{\text{л}}$ к числу поглощенных квантов $N_{\text{в}}$ называют квантовым выходом люминесценции:

$$V_{\text{кв}} = \frac{N_{\text{л}}}{N_{\text{в}}}. \quad (10)$$

Квантовый выход характеризует предел обнаружения вещества люминесцентным методом. Чем больше квантовый выход, тем меньшие количества вещества можно определить.

В основе количественных определений люминесцентным методом лежит закон Бугера:

$$I_{\text{л}} = 2,3x x' V_{\text{кв}} \varepsilon I C, \quad (11)$$

где x, x' – коэффициенты пропорциональности, I_0 – интенсивность падающего света, ε – молярный коэффициент поглощения, l – толщина светопропускающего слоя, C – концентрация определяемого компонента.

При аналитических люминесцентных определениях все измерения проводят при определённых значениях $x, x', I_0, \varepsilon, l, V_{\text{кв}}$. Объединяя их в одну постоянную величину, получим:

$$I_{\text{л}} = KC. \quad (12)$$

Контрольные вопросы

61. Что называется люминесцентным излучением и какова его природа?
62. Какие виды люминесценции различают в зависимости от способа возбуждения?
63. На чём основан качественный люминесцентный анализ?
64. Какая зависимость используется в количественном люминесцентном анализе?
65. Что представляют собой люминесцентные индикаторы, и в каких случаях они применяются?
66. Привести причины явления гашения флуоресценции.
67. Что такое смещение Стокса? Его роль в люминесцентном анализе.

68. Энергетический выход – что это такое? Применение в люминесцентном анализе.

69. Что определяет квантовый выход люминесценции?

70. Привести основное уравнение количественного люминесцентного анализа и охарактеризовать его составляющие.

Пример решения задачи

Пример. Для построения градуировочной зависимости при флуоресцентном определении магния с люмомагнезоном, в четыре мерные колбы на 50 мл внесли 1,5; 2,5; 3,5 и 5,0 мл стандартного раствора, содержащего 0,01 г/л $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, раствор люмомагнезона и довели объём каждой колбы до метки. Интенсивность флуоресценции полученных контрольных растворов оказалась 0,37; 0,56; 0,75 и 1,03 соответственно.

При определении содержания магния в пробе, после растворения навески исследуемого вещества массой 0,5 г было получено 100,0 мл раствора, от которого в мерную колбу на 50 мл отобрали аликвоту 5,0 мл, добавили люмомагнезон и довели раствор до метки. Интенсивность флуоресценции составила 0,6.

Определить концентрацию магния (г/л) в растворе и его массовую долю в пробе вещества.

Решение. 1. Пересчитать концентрацию стандартного раствора на содержание в нем магния:

$$C_{ст}(Mg) = M(Mg) \frac{C_{ст}(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)}{M(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)} = 24 \frac{0,01}{256} = 0,9375 \text{ мг/л.}$$

2. По формуле $C_k = \frac{C_{ст}(Mg)V_{ст}}{V_k}$ вычислить концентрацию магния в каждом контрольном растворе (C_k):

$$C_{k1} = \frac{0,9375 \cdot 1,5}{50} = 0,0281 \text{ мг/л;}$$

$$C_{k2} = \frac{0,9375 \cdot 2,5}{50} = 0,0469 \text{ мг/л; } C_{k3} = \frac{0,9375 \cdot 3,5}{50} = 0,0656 \text{ мг/л;}$$

$$C_{k4} = \frac{0,9375 \cdot 5,0}{50} = 0,0938 \text{ мг/л.}$$

3. Построить градуировочную зависимость в координатах $I_{\text{л}}$ – $C_{\text{к}}$ (рис.4).

4. По градуировочной зависимости определить концентрацию магния в мерной колбе на 50 мл. Интенсивности люминесценции 0,6 соответствует значение $C_{\text{к}} = 0,051$ мг/л

5. Вычислить концентрацию магния в пробе раствора:

$$C_{\text{zn}} = \frac{C_{\text{к}} V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}} = \frac{0,051 \cdot 50}{5} = 0,51 \text{ мг/л};$$

массу магния, содержащегося в 100 мл раствора, а значит и в пробе вещества:

$$m_{\text{Mg}} = C_{\text{Mg}} V_{\text{р-ра}} = 0,51 \cdot 100 \cdot 10^{-3} = 0,051 \text{ мг}$$

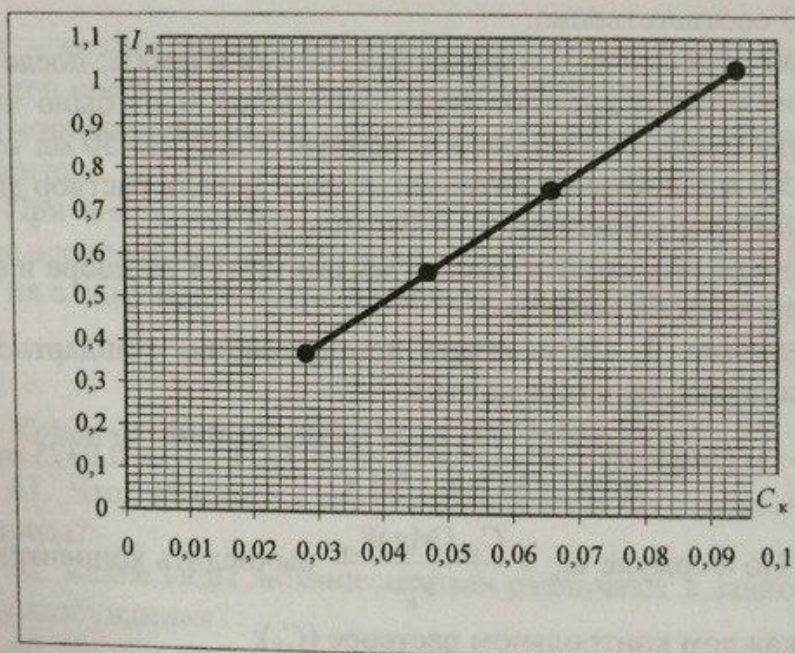


Рис. 6. Градуировочная зависимость к примеру решения задач

и его содержание в исследуемом веществе:

$$\omega_{\text{Mg}} = \frac{m_{\text{Mg}}}{m_{\text{в-ва}}} 100\% = \frac{0,051}{500} 100 = 0,01\%.$$

Задачи для решения

51. Для построения градуировочной зависимости при флуоресцентном определении магния с люмомагнезоном, в четыре мерные колбы на 50 мл внесли 1,5; 2,5; 3,5 и 5,0 мл стандартного раствора, содержащего 0,01054 г/л $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, раствор люмомагнезона и довели объем каждой колбы до метки. Интенсивность флуоресценции полученных контрольных растворов оказалась 0,37; 0,56; 0,75 и 1,03 соответственно.

10,0 мл исследуемого раствора разбавили в 10 раз. От разбавленной пробы в мерную колбу на 50 мл отобрали аликвоту 5,0 мл, добавили люмомагнезон и довели раствор до метки. Интенсивность флуоресценции составила 0,45.

Определить концентрацию магния (г/л) в исследуемом растворе.

52. Для построения градуировочной зависимости при флуоресцентном определении магния с люмомагнезоном, в четыре мерные колбы на 50 мл внесли 1,5; 2,5; 3,5 и 5,0 мл стандартного раствора, содержащего 0,01054 г/л $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, раствор люмомагнезона и довели объем каждой колбы до метки. Интенсивность флуоресценции полученных контрольных растворов оказалась 0,37; 0,56; 0,75 и 1,03 соответственно.

10,0 мл исследуемого раствора разбавили в 10 раз. От разбавленной пробы в мерную колбу на 50 мл отобрали аликвоту 5,0 мл, добавили люмомагнезон и довели раствор до метки. Интенсивность флуоресценции составила 0,45.

Определить концентрацию магния (г/л) в исследуемом растворе.

53. Для построения градуировочной зависимости при флуоресцентном определении магния с люмомагнезоном, в четыре мерные колбы на 50 мл внесли 1,5; 2,5; 3,5 и 5,0 мл стандартного раствора, содержащего 0,01054 г/л $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, раствор люмомагнезона и довели объем каждой колбы до метки. Интенсивность флуоресценции полученных контрольных растворов оказалась 0,37; 0,56; 0,75 и 1,03 соответственно.

10,0 мл исследуемого раствора разбавили в 10 раз. От разбавленной пробы в мерную колбу на 50 мл отобрали аликвоту

5,0 мл, добавили люмомагnezон и довели раствор до метки. Интенсивность флуоресценции составила 0,45.

Определить концентрацию магния (г/л) в исследуемом растворе.

54. Для люминесцентного определения бора в руде навеску 0,2 г растворили, после соответствующей обработки добавили спиртовой раствор бензоила, довели объём раствора до 100,0 мл и измерили интенсивность люминесценции, которая составила 0,60.

Интенсивность люминесценции трех контрольных растворов, содержащих 4,00; 10,0; и 20,0 г/л бора оказалась 0,38; 0,65 и 1,08 соответственно. Построить градуировочный график и определить массовую долю бора в руде.

55. Для люминесцентного определения бора в руде навеску 0,36 г растворили, после соответствующей обработки добавили спиртовой раствор бензоила, довели объём раствора до 100,0 мл и измерили интенсивность люминесценции, которая составила 1,00.

Интенсивность люминесценции трех контрольных растворов содержащих 4,00; 10,0; и 20,0 г/л бора оказалась 0,38; 0,65 и 1,08 соответственно. Построить градуировочный график и определить массовую долю бора в руде.

56. Для люминесцентного определения бора в руде навеску 0,175 г растворили, после соответствующей обработки добавили спиртовой раствор бензоила, довели объём раствора до 100,0 мл и измерили интенсивность люминесценции, которая составила 0,52.

Интенсивность люминесценции трёх контрольных растворов содержащих 4,00; 10,0; и 20,0 г/л бора оказалась 0,38; 0,65 и 1,08 соответственно. Построить градуировочный график и определить массовую долю бора в руде.

57. Для анализа содержания алюминия в латуни, навеску 0,1 г растворили в азотной кислоте и после соответствующей обработки довели объём раствора до 500,0 мл. От полученного раствора отобрали аликвоту 10,0 мл, перенесли её в колбу ёмкостью 100 мл, прибавили раствор кислотного хром-сине-черного, довели объём раствора до метки и измерили интенсивность люминесценции полученного раствора, которая составила 0,72.

Интенсивность люминесценции четырёх контрольных растворов, содержащих в 100 мл 10,0; 20,0; 30,0 и 40,0 мкг алюминия, равна 0,60; 0,82; 1,04 и 1,26 соответственно. Построить градуировочный график и определить массовую долю алюминия в латуни.

58. Для анализа содержания алюминия в латуни, навеску 0,16 г растворили в азотной кислоте и после соответствующей обработки довели объём раствора до 500,0 мл. От полученного раствора отобрали аликвоту 10,0 мл, перенесли её в колбу ёмкостью 100 мл, прибавили раствор кислотного хром-сине-чёрного, довели объём раствора до метки и измерили интенсивность люминесценции полученного раствора, которая составила 1,09.

Интенсивность четырёх стандартных растворов, содержащих в 100 мл 10,0; 20,0; 30,0 и 40,0 мкг алюминия, равна 0,60; 0,82; 1,04 и 1,26 соответственно. Построить градуировочный график и определить массовую долю алюминия в латуни.

59. Для анализа содержания алюминия в латуни, навеску 0,15 г растворили в азотной кислоте и после соответствующей обработки довели объём раствора до 500,0 мл. От полученного раствора отобрали аликвоту 10,0 мл, перенесли её в колбу ёмкостью 100 мл, прибавили раствор кислотного хром-сине-чёрного, довели объём раствора до метки и измерили интенсивность люминесценции полученного раствора, которая составила 0,91.

Интенсивность четырёх стандартных растворов, содержащих в 100 мл 10,0; 20,0; 30,0 и 40,0 мкг алюминия, равна 0,60; 0,82; 1,04 и 1,26 соответственно. Построить градуировочный график и определить массовую долю алюминия в латуни.

60. Для анализа содержания алюминия в латуни, навеску 1,44 г растворили в азотной кислоте и после соответствующей обработки довели объём раствора до 500,0 мл. От полученного раствора отобрали аликвоту 10,0 мл, перенесли её в колбу ёмкостью 100 мл, прибавили раствор кислотного хром-сине-чёрного, довели объём раствора до метки и измерили интенсивность люминесценции полученного раствора, которая составила 1,18.

Интенсивность четырёх стандартных растворов, содержащих в 100 мл 10,0; 20,0; 30,0 и 40,0 мкг алюминия, равна 0,60; 0,82; 1,04 и

1,26 соответственно. Построить градуировочный график и определить массовую долю алюминия в латуни.

3.4. Кондуктометрия

Краткие теоретические сведения

Анализ растворов, основанный на измерении их электропроводности, называется кондуктометрическим анализом.

Электрическая проводимость растворов вызывается подвижностью ионов, образующихся при диссоциации электролитов в полярных растворителях. Перенос электричества в растворах электролитов осуществляется ионами. Как и все проводники, растворы электролитов характеризуются определённым сопротивлением. Электрическое сопротивление однородного проводника любого вида прямо пропорционально его длине l (м) и обратно пропорционально его сечению S (м²):

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (13)$$

где ρ - удельное сопротивление, Ом·м.

Величина, обратная сопротивлению, называется электропроводностью:

$$W = \frac{1}{R}. \quad (14)$$

В электрохимии различают несколько видов электропроводности, однако при проведении кондуктометрических исследований ограничиваются использованием удельной и эквивалентной электропроводностей.

Удельная электропроводность представляет собой величину, обратную удельному сопротивлению:

$$\chi = \frac{1}{\rho}. \quad (15)$$

Величина χ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$) представляет собой электропроводность единичного объёма раствора (1 м^3), помещённого между параллельными электродами единичной площади (1 м^2), находящимися на единичном расстоянии (1 м).

Эквивалентная электропроводность представляет собой отношение удельной электропроводности к нормальной концентрации электролита в 1 м^3 :

$$\mu = \frac{\chi}{C}. \quad (16)$$

Эквивалентная электропроводность ($\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{эkv.}^{-1}$) равна проводимости раствора, содержащего один эквивалент электролита, помещённого между параллельными электродами на расстоянии 1 м друг от друга.

Если концентрация выражена не в эквивалентах на кубический метр, а в эквивалентах на литр, то в числителе следует ставить множитель 10^{-3} :

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 10^{-3}}{C, \text{эkv./л}}. \quad (17)$$

При бесконечно большом разбавлении эквивалентная электропроводность стремится к своему наибольшему значению λ^∞ . В этом случае:

$$\lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty. \quad (19)$$

Таким образом, предельная эквивалентная электропроводность равна сумме предельных эквивалентных электропроводностей ионов (закон Кольрауша). Предельные эквивалентные электропроводности ионов приводятся в справочной литературе.

Отношение эквивалентной электропроводности раствора сильного электролита к её предельному значению λ^∞ называют коэффициентом электропроводности (эту величину ещё называют «кажущейся степенью диссоциации»)

$$f_{\lambda} = \frac{\lambda}{\lambda^{\infty}}.$$

(20)

Отношение эквивалентной электропроводности раствора слабого электролита к её предельному значению λ^{∞} представляет собой степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^{\infty}}.$$

(21)

Концентрация электролита может быть определена по электропроводности раствора методом градуировочного графика, так как в определённых пределах возможна прямая пропорциональность между этими величинами.

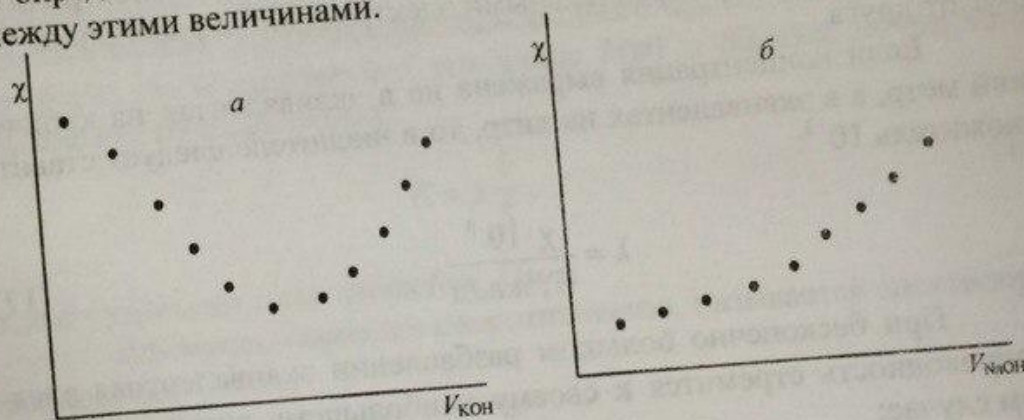


Рис. 7. Кривая кондуктометрического титрования сильной (а) и слабой (б) кислоты щёлочью

Кондуктометрическое титрование используется при определении индивидуальных веществ и анализе разнообразных смесей. При выполнении анализа получают экспериментальную зависимость удельной электропроводности раствора от количества добавленного титранта, которую называют кривой кондуктометрического титрования. Кривые кондуктометрического титрования могут иметь вид, показанный на рис. 7а или 7б.

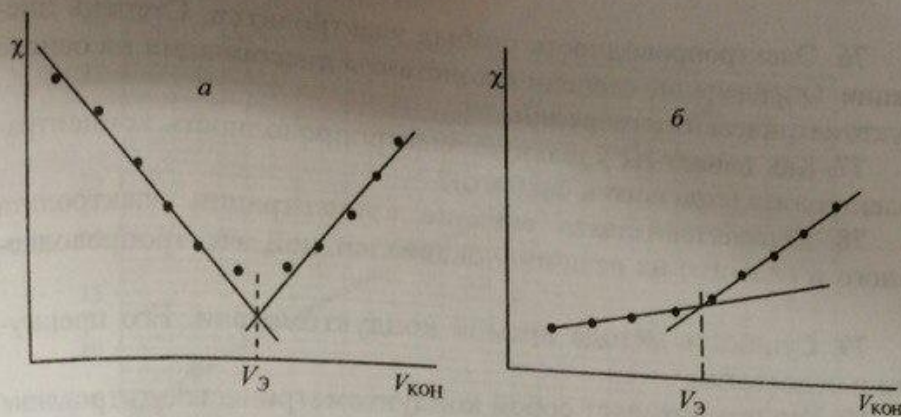


Рис. 8. Графическое определение точки эквивалентности по кривой кондуктометрического титрования сильной (а) и слабой (б) кислоты щёлочью

Кривые титрования обрабатывают графически, как показано на рис. 8: проводят прямые линии, соответствующие ходу ветвей кривой титрования, от места пересечения прямых опускают перпендикуляр к оси абсцисс и определяют точное значение эквивалентного объёма титранта (см. рис. 8а, 8б). Значение концентрации вычисляют по формуле (2).

Контрольные вопросы

71. Что называют удельной электропроводностью и эквивалентной электропроводностью раствора?
72. Как влияет на электропроводность: а) природа электролита и растворителя; б) температура?
73. Как связаны удельная и эквивалентная электропроводности с подвижностью ионов в растворе?
74. Закон Кольрауша. Электропроводность бесконечно разбавленного раствора.
75. Электропроводность сильных электролитов. Кажущаяся степень диссоциации, её расчёт через величину эквивалентной электропроводности.

76. Электропроводность слабых электролитов. Степень диссоциации. Определение степени и константы диссоциации на основе кондуктометрических измерений.

77. Как влияет на удельную электропроводность концентрация электролита (сильного и слабого)?

78. Охарактеризовать влияние концентрации электролита (сильного и слабого) на величину эквивалентной электропроводности.

79. Сущность метода прямой кондуктометрии. Его преимущества и недостатки.

80. Что представляет собой кондуктометрическое титрование и каковы особенности этого метода? Кривые титрования.

Примеры решения задач

Пример 1. Для определения концентрации соляной кислоты кондуктометрическим способом по методу градуировочного графика, была получена экспериментальная зависимость удельной электропроводности от содержания кислоты в растворе:

$C(\text{HCl}), \text{M}$	0,007	0,015	0,030	0,060	0,121	0,243
$\chi \cdot 10^{-4}, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	4,2	5,0	8,0	12,3	19,9	36,3

Определить концентрацию соляной кислоты и выразить её в г/л, если удельная электропроводность исследуемого раствора равна $24 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Решение. 1. По данным таблицы построить градуировочную зависимость (рис.9).

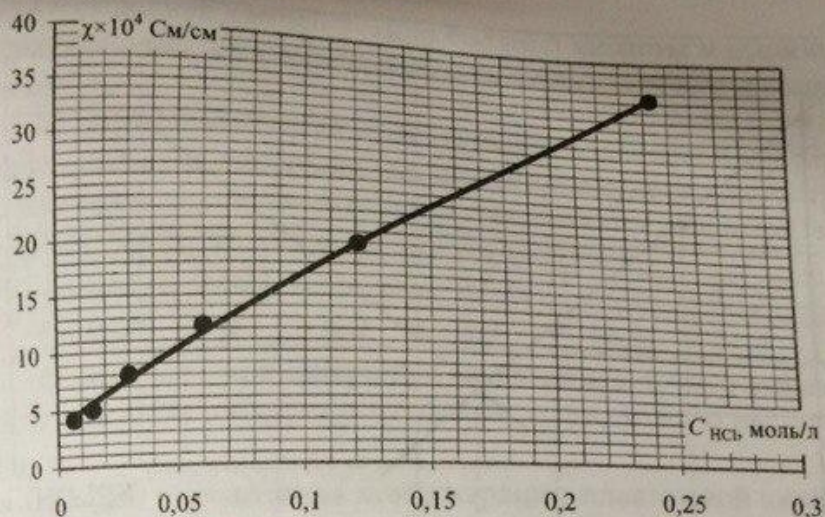


Рис.9. Градуировочная зависимость к примеру 1

2. По градуировочному графику значению электропроводности $24 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ($\text{См}/\text{см}$) соответствует значение концентрации соляной кислоты $0,15$ моль/л.

3. Перевести концентрацию из моль/л в г/л по формуле:

$$C_{\text{г/л}} = MC_M = 36,5 \cdot 0,15 = 5,475 \text{ г/л.}$$

Пример 2. При титровании 50 мл серной кислоты $0,01$ н. раствором NaOH получили следующие данные:

V_{NaOH} , мл	0	2	4	6	8	10
χ , $\text{мСм} \cdot \text{см}^{-1}$	1,50	1,09	0,672	0,633	0,991	1,35

Построить кривую кондуктометрического титрования и определить молярную концентрацию серной кислоты.

Решение. 1. По данным таблицы построить кривую кондуктометрического титрования (рис.10) и обработать её.

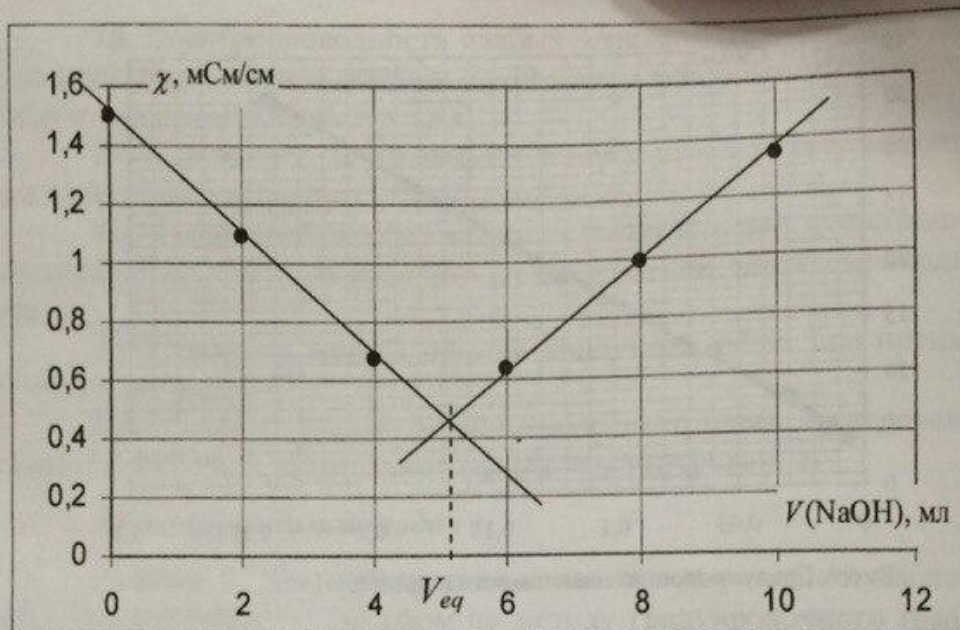


Рис.10. Кривая кондуктометрического титрования к примеру 2

2. Точке эквивалентности соответствует значение объёма гидроксида натрия 5,1 мл.

3. Нормальную концентрацию серной кислоты определить по уравнению (2):

$$C_N(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{eq}}{V_a} = \frac{0,01 \cdot 5,1}{50} = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ экв./л.}$$

4. Число обменных эквивалентов серной кислоты равно 2, следовательно $C_M = 0,5C_N = 0,5 \cdot 1,02 \cdot 10^{-3} = 5,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Задачи для решения

61. Для определения концентрации плавиковой кислоты кондуктометрическим способом по методу градуировочного графика, была получена экспериментальная зависимость удельной электропроводности от содержания кислоты в растворе:

$C(\text{HF})$, моль/л	0,007	0,015	0,030	0,060	0,121	0,243
$\chi \cdot 10^{-4}$, См·см ⁻¹	3,8	5,0	8,0	12,3	21,0	36,3

Определить концентрацию соляной кислоты и выразить её в г/л, если удельная электропроводность исследуемого раствора равна $3,2 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$.

62. Для определения концентрации плавиковой кислоты кондуктометрическим способом по методу градуировочного графика, была получена экспериментальная зависимость удельной электропроводности от содержания кислоты в растворе:

$C(\text{HF})$, моль/л	0,007	0,015	0,030	0,060	0,121	0,243
$\chi \cdot 10^{-4}$, $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$	3,8	5,0	8,0	12,3	21,0	36,3

Определить концентрацию соляной кислоты и выразить её в г/л, если удельная электропроводность исследуемого раствора равна $9,2 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$.

63. Для определения концентрации плавиковой кислоты кондуктометрическим способом по методу градуировочного графика, была получена экспериментальная зависимость удельной электропроводности от содержания кислоты в растворе:

$C(\text{HF})$, моль/л	0,007	0,015	0,030	0,060	0,121	0,243
$\chi \cdot 10^{-4}$, $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$	3,8	5,0	8,0	12,3	21,0	36,3

Определить концентрацию соляной кислоты и выразить её в г/л, если удельная электропроводность исследуемого раствора равна $14,4 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$.

64. Для определения концентрации плавиковой кислоты кондуктометрическим способом по методу градуировочного графика, была получена экспериментальная зависимость удельной электропроводности от содержания кислоты в растворе:

$C(\text{HF})$, моль/л	0,007	0,015	0,030	0,060	0,121	0,243
$\chi \cdot 10^{-4}$, $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$	3,8	5,0	8,0	12,3	21,0	36,3

Определить концентрацию соляной кислоты и выразить её в г/л, если удельная электропроводность исследуемого раствора равна $20,1 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$.

65. Для определения концентрации плавиковой кислоты кондуктометрическим способом по методу градуировочного графика, была получена экспериментальная зависимость удельной электропроводности от содержания кислоты в растворе:

$C(\text{HF})$, моль/л	0,007	0,015	0,030	0,060	0,121	0,243
$\chi \cdot 10^{-4}$, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	3,8	5,0	8,0	12,3	21,0	36,3

Определить концентрацию соляной кислоты и выразить её в г/л, если удельная электропроводность исследуемого раствора равна $28,2 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

66. При титровании 50 мл соляной кислоты 0,01 н. раствором NaOH получили следующие данные:

V_{NaOH} , мл	0	2	4	6	8	10
χ , $\text{мСм} \cdot \text{см}^{-1}$	1,50	1,09	0,672	0,633	0,991	1,35

Построить кривую кондуктометрического титрования и определить молярную концентрацию соляной кислоты.

67. При титровании 50 мл соляной кислоты 0,1 н. раствором NaOH получили следующие данные:

V_{NaOH} , мл	0	2	4	6	8	10
χ , $\text{мСм} \cdot \text{см}^{-1}$	-	1,42	0,85	0,70	1,15	1,62

Построить кривую кондуктометрического титрования и определить молярную концентрацию соляной кислоты.

68. При титровании 50 мл соляной кислоты 0,623 н. раствором NaOH получили следующие данные:

V_{NaOH} , мл	0	2	4	6	8	10
χ , $\text{мСм} \cdot \text{см}^{-1}$	4,49	3,00	1,52	1,50	2,25	3,04

Построить кривую кондуктометрического титрования и определить молярную концентрацию соляной кислоты.

69. При титровании 50 мл соляной кислоты 1,012 н. раствором NaOH получили следующие данные:

V_{NaOH} , мл	0	2	4	6	8	10
χ , $\text{мСм} \cdot \text{см}^{-1}$	-	4,05	1,93	2,35	3,27	-

Построить кривую кондуктометрического титрования и определить молярную концентрацию соляной кислоты.

70. При титровании 50 мл соляной кислоты 1,503 н. раствором NaOH получили следующие данные:

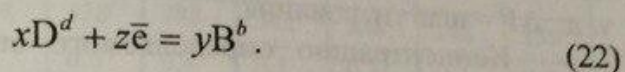
V_{NaOH} , мл	0	2	4	6	8	10
χ , $\text{мСм} \cdot \text{см}^{-1}$	8,72	-	2,88	2,72	-	5,52

Построить кривую кондуктометрического титрования и определить молярную концентрацию соляной кислоты.

3.5. Потенциометрия

Краткие теоретические сведения

Потенциометрические определения основаны на том, что электрохимический потенциал электродов (индикаторные электроды) является функцией концентрации компонентов соответствующих окислительно-восстановительных систем. Данная зависимость подчиняется уравнению Нернста. В общем случае окислительно-восстановительную реакцию, протекающую на электроде, можно выразить уравнением



Уравнение Нернста для реакции (22):

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{C_{\text{D}^d}^x}{C_{\text{B}^b}^y}, \quad (23)$$

где C – концентрации реагирующих веществ, R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея; φ^0 – стандартный потенциал данной окислительно-восстановительной системы, т.е. потенциал, который возникает, когда активности всех компонентов равны единице; D – окисленная форма элемента; B – восстановленная форма элемента, d и b – степени окисления элемента в окисленном и восстановленном состоянии соответственно.

Существуют два основных варианта проведения потенциометрического анализа растворов: метод прямой потенциометрии и потенциометрическое титрование.

В методе прямой потенциометрии для проведения измерения ячейку, состоящую из индикаторного электрода и вспомогательного электрода, погруженных в исследуемый раствор, включают в схему, измеряющую ЭДС – как правило, к высокоомному потенциометру. По полученному значению потенциала индикаторного электрода устанавливают концентрацию определяемых ионов по градуировочной зависимости $E = f(-\lg C)$.

Потенциометрическое титрование является методом объёмного анализа. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение потенциала индикаторного электрода. Выбор индикаторного электрода при потенциометрическом титровании определяется типом протекающей реакции и природой присутствующих в растворе ионов.

Точка эквивалентности находится по пересечению ветвей дифференциальной кривой титрования, построенной в координатах $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V_T$, где $\Delta E = E_{n+1} - E_n$, например, $\Delta E_1 = E_1 - E_0$, $\Delta E_2 = E_2 - E_1$ и т. д., ΔV – шаг титрования.

Концентрацию определяемого вещества рассчитывают по формуле (2).

Контрольные вопросы

81. На чем основаны потенциометрические методы анализа?
82. Привести уравнение Нернста и пояснить смысл входящих в него величин.
83. Какие электроды называют электродами первого и второго рода? Уравнение Нернста для этих электродов.
84. Какой электрод называют индикаторным, и какой – электродом сравнения?
85. В чем сущность потенциометрического определения рН раствора? Назвать основные индикаторные электроды.
86. Изложить сущность потенциометрического титрования. Указать его достоинства и недостатки.
87. Какие требования предъявляются к реакциям, используемым в потенциометрическом титровании?
88. Принцип работы ионоселективных электродов. Основные виды конструкции ионоселективных электродов.
89. В чём сущность ионометрического анализа? Его преимущества и недостатки, область применения.
90. Что такое *стандартный электродный потенциал*? Применение стандартных потенциалов в потенциометрических определениях.

Пример решения задачи

Пример. Определить концентрацию гидроксида аммония, если при титровании 20,0 мл раствора NH_4OH 0,2 н. HCl получили следующие данные:

$V(\text{HCl})$, мл	10,0	12,0	14,0	14,5	14,9	15,0	15,1	15,5	16,0
$-E$, мВ	605	586	554	538	488	342	188	148	130

Решение. 1. Заполнить таблицу:

$V(\text{HCl})$, мл	10	12	14	14,5	14,9	15	15,1	15,5	16
$-E$, мВ	605	586	554	538	488	342	188	148	130
ΔV		2	2	0,5	0,4	0,1	0,1	0,4	0,5
$\Delta E/\Delta V$		9,5	16	32	125	1460	1540	100	36

2. По данным таблицы построить дифференциальную кривую потенциометрического титрования и обработать её как показано на рис. 11.

3. Точке эквивалентности соответствует объем соляной кислоты 15,0 мл.

4. По формуле (2) определить концентрацию аммиака:

$$C_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{C_{\text{HCl}} V_{eq}}{V_a} = \frac{0,2 \cdot 15}{20} = 0,15 \text{ экв/л.}$$

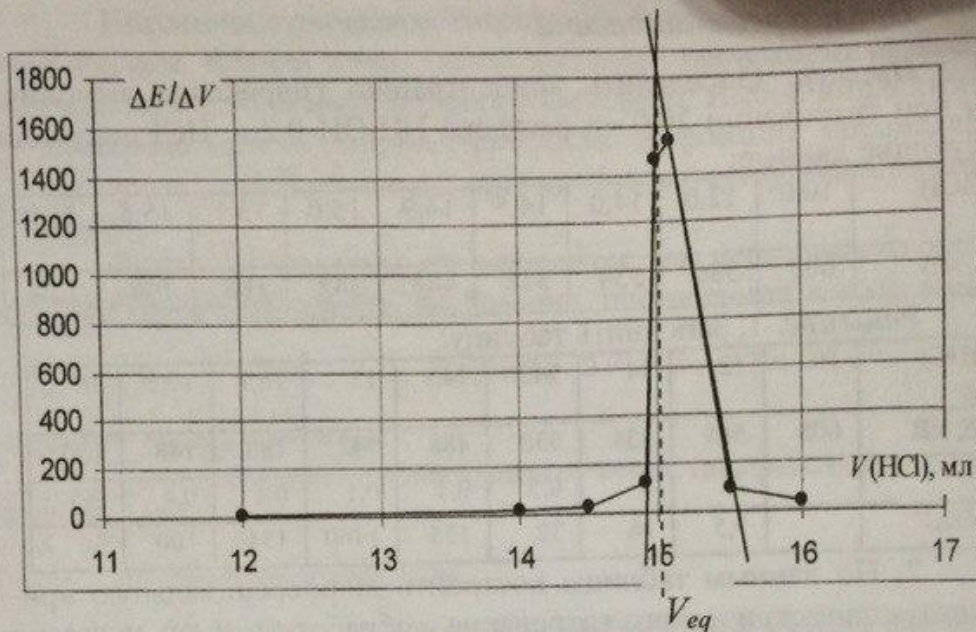


Рис.11. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования.

Задачи для решения

71. Определить концентрацию NaCl в растворе (г/л), если при потенциометрическом титровании 20,0 мл раствора 0,2 н. Ag(NO₃) получили следующие результаты:

V(Ag(NO ₃)), мл	15,0	20,0	22,0	24,0	24,5	24,9	25,0	25,1
E, мВ	307	328	342	370	388	428	517	606

72. Определить концентрацию KCN в растворе (г/л), если при потенциометрическом титровании 20,0 мл раствора 0,1 н. Ag(NO₃) получили следующие результаты:

V(Ag(NO ₃)), мл	5,0	7,0	9,0	9,5	9,9	10,0	10,1	10,5
E, мВ	-252	-216	-153	-116	24	376	340	340

73. Навеску сплава 2,5174 г растворили, и после соответствующей обработки довели объем раствора до 100 мл. Определить процентное содержание серебра в сплаве, если при потенциометрическом титровании 25,0 мл приготовленного раствора 0,125 н. раствором NaCl получили следующие результаты:

V, мл	16,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5
E, мВ	689	670	652	634	594	518	441	401

74. Из навески сплава 1,2 г железо перевели в Fe(II) и оттитровали 1,00 н. $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$: $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$. Вычислить массовую долю железа в сплаве по следующим данным потенциометрического титрования:

$V(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2)$, мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E , мВ	712	771	830	889	1110	1332	1391

75. Из навески руды 0,08 г уран перевели в U^{4+} и оттитровали 0,01 н. KMnO_4 : $2\text{MnO}_4^- + 5\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+$.

Вычислить массовую долю урана в руде по следующим результатам потенциометрического титрования:

$V(\text{KMnO}_4)$, мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E , мВ	301	330	359	389	1173	1486	1498

76. Из навески образца 2,04 г таллий перевели в Tl(I) и оттитровали 0,1 KBrO_3 в солянокислой среде: $\text{BrO}_3^- + 3\text{Tl}^+ + 6\text{H}^+ = \text{Br}^- + 3\text{Tl}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$. Вычислить процентное содержание таллия в сплаве по следующим результатам потенциометрического титрования:

$V(\text{KBrO}_3)$, мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E , мВ	1251	1280	1309	1339	1407	1430	1451

77. Из навески 2,0 г стали ванадий перевели в раствор и оттитровали 0,1 н. раствором сульфата железа (II): $\text{VO}_2^+ + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ = \text{VO}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$. Вычислить массовую долю ванадия в стали по следующим результатам потенциометрического титрования:

$V(\text{FeSO}_4)$, мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E , мВ	1058	999	940	901	885	841	830

78. Из навески 0,60 г сплава титан перевели в TiO^{2+} и оттитровали 0,1 н. раствором CrCl_2 : $\text{TiO}^{2+} + \text{Cr}^{2+} + 2\text{H}^+ = \text{Ti}^{3+} + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$.

Вычислить массовую долю титана в сплаве по следующим результатам потенциометрического титрования:

$V(\text{CrCl}_2)$, мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E , мВ	159	100	41	-18	-155	-292	-351

79. Определить концентрацию NaCl в растворе (г/л), если при потенциометрическом титровании 20,0 мл раствора 0,1 н. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ получили следующие результаты:

$V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2)$, мл	10,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5
E , мВ	501	552	570	589	629	704	737	757

80. Определить концентрацию NH_4Cl в растворе (г/л), если при потенциометрическом титровании 20,0 мл раствора 0,05 н. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ получили следующие результаты:

$V(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)$, мл	10,0	15,0	17,0	17,5	17,9	18,0	18,1	18,5
E , мВ	382	411	442	457	489	613	679	700

ЛИТЕРАТУРА

1. *Золотов Ю.А. и др.* Основы аналитической химии в 2-х книгах. Книга 2. Методы химического анализа. М.: Высшая Школа. 2004 г.
2. *Харитонов Ю.Я.* Аналитическая химия. М.: Высшая школа. 2005.
3. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. М.: Дрофа. 2004.
4. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. Лабораторный практикум. М.: Дрофа. 2004.
5. Аналитическая химия. Химические методы анализа. Ред. Петрухин О.М. М.: Химия, 1993.
6. Практикум по физико-химическим методам анализа. Ред. Петрухин О.М. М.: Химия, 1987.
7. *Пилипенко А.Т.* Аналитическая химия / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. М.: Химия, 1990.
8. Неорганическая химия. Растворы. Сборник задач. Ред. Дибров И.А. СПб: Изд-во СПГГИ, 2000.
9. Краткий справочник физико-химических величин. Издание 9. ред. Равдель А.А., Пономарева А.М. СПб.: Специальная литература, 1999.
10. Практикум по электрохимии. Ред. Дамаскин Б.Б. М.: Высшая школа, 1991.
11. *Воронин Н.Н.* Неорганическая химия. Качественный анализ. Методические указания к лабораторным работам / Н.Н. Воронин, Н.Я. Дубровская, Т.Е. Литвинова. СПб: СПГГИ, 2002.
12. *Чиркст Д.Э.* Неорганическая химия. Количественный анализ. Методические указания к лабораторным работам. СПб: СПГГИ, 2001.
13. *Дибров И.А.* Физико-химические методы анализа. Методические указания к лабораторным работам / И.А. Дибров, Д.Э. Чиркст, О.В. Черемисина, Т.Е. Литвинова. СПб: СПГГИ, 2002.
14. Физическая и коллоидная химия. Лабораторные работы. Ред. Дибров И.А. СПб: СПГГИ, 1992.