

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ  
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

**Учреждение образования  
«Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»**

**Воробьева Е.В., Макаренко Т.В.**

## **БОЛЬШОЙ ПРАКТИКУМ**

Практическое пособие  
по спецкурсу

**Гомель 2005**

**УДК 543 (075.8)**  
**ББК 24.46 я 73**  
**Б 799**

**Рецензенты:**

А.С. Неверов, доцент, доктор технических наук  
Ю.А. Пролесковский, доцент, кандидат химических наук

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины» 27 октября 2004 года, протокол № 2.

Большой практикум: Практ. пособие по спецкурсу для студентов биологического факультета / авт.-сост. Воробьева Е.В., Макаренко Т.В.; Мин. образов. РБ, УО «ГГУ им. Ф.Скорины»; – Гомель, 2005.– 87 с.

В практическом пособии рассмотрены основные теоретические положения физико-химических методов анализа, необходимых для успешного выполнения лабораторных работ по спецкурсу «Большой практикум», предложены конкретные методики для определения некоторых показателей основных биологических объектов (почвы, растительный материал, природные воды и рассолы). Пособие адресовано студентам биологического факультета.

**УДК 543 (075.8)**  
**ББК 24.46 я 73**

© Е.В.Воробьева, Т.В.Макаренко, 2005  
© Учреждение образования  
«Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины», 2005

**УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ**

**ВОРОБЬЕВА Елена Валерьевна**  
**МАКАРЕНКО Татьяна Викторовна**

**БОЛЬШОЙ ПРАКТИКУМ**

**Практическое пособие по спецкурсу**

В авторской редакции

Лицензия ЛВ№02330/0133208 от 30.04.04.  
Подписано в печать \_\_\_\_\_. Формат 60x84 1/16. Бумага  
писчая №1. Печать на ризографе. Гарнитура «Таимс». Уч.-выд.  
л. \_\_. Уч.-п.л. \_\_\_\_\_. Тираж 50. Заказ № \_\_\_\_.

Учреждение образования  
«Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»  
246019, г. Гомель, ул. Советская, 104

Отпечатано с оригинала-макета  
учреждения образования «Гомельский государственный  
университет имени Франциска Скорины»  
Лицензия ЛП № 02330/0056611 от 16.02.04.  
246019, г. Гомель, ул. Советская, 104

## Содержание

Введение.....	4
Тема 1 Фотометрический метод анализа.....	5
Тема 2 Электрохимические методы анализа.....	34
Тема 3 Спектральный анализ.....	61
Тема 4 Титриметрический метод анализа.....	65
Приложение.....	76
Литература.....	87

## **ВВЕДЕНИЕ**

Изучение многих дисциплин химического и биологического профиля (органическая и неорганическая химия, аналитическая химия, физическая и коллоидная химия, биохимия и др.) предполагает проведение измерений ряда показателей химических систем, а также анализ полученных результатов. Объективной необходимостью является подготовка студентов-старшекурсников к научно-исследовательской работе. При прохождении спецкурса «Большой практикум» такая подготовка студентов осуществляется через практическое освоение современных методов и методик анализа различного по составу и происхождению материала (растительные ткани, почвы и грунты, донные отложения, природные и сточные воды, минеральные и органические удобрения).

В практическом пособии представлены теоретические основы современных методов анализа, изучаемых в рамках спецкурса «Большой практикум», учебный материал об аналитических приборах и инструментах, правила обращения с ними, приведены конкретные методики определения катионов и анионов.

18. Романовский В.И. Основные задачи теории ошибок. – М.: Гостехиздат, 1947.

## Тема 1 ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

- 1 Теоретические основы фотоколориметрического анализа
- 2 Основные оптические свойства растворов органических соединений
- 3 Положения теории цветности

### 1 Теоретические основы фотометрического анализа

**Общие положения.** Метод анализа, основанный на сравнении качественного и количественного изменения световых потоков при их прохождении через исследуемый и стандартный растворы, называется фотометрическим. Обычно в ходе анализа измеряют ослабление светового потока, которое происходит вследствие избирательного поглощения света определяемым веществом. В зависимости от используемой аппаратуры в фотометрическом анализе различают:

спектрофотометрический метод – анализ по поглощению монохроматического света (все волны имеют одинаковую длину волны);

фотоколориметрический метод – анализ по поглощению полихроматического света.

**Сущность метода.** Определяемый компонент при помощи химической реакции переводят в окрашенное соединение, после чего каким-либо инструментальным или визуальным способом измеряют интенсивность окраски полученного раствора. Таким образом, в колориметрии играют существенную роль, во-первых, правильно выбранные условия протекания химической реакции по переводу определяемого компонента в окрашенный раствор и, во-вторых, знание оптических свойств окрашенных растворов, что позволяет правильно выбрать способ измерения интенсивности окраски.

### 2 Основные оптические свойства растворов органических соединений

При прохождении пучка белого света интенсивностью  $I_0$  через стеклянный сосуд, заполненный исследуемым раствором, происходит ослабление интенсивности первоначального светового потока и выходящий пучок света будет иметь интенсивность  $I < I_0$ .

Интенсивность светового потока – мощность излучения, испускаемого источником света в определенном направлении внутри телесного угла, равного единице. Ослабление интенсивности связано: 1) с отражением на границах стекло - воздух и стекло - раствор ( $I_{om}$ );

2) с рассеянием света, вызванным присутствием взвешенных в растворе частиц ( $I_p$ );

3) с поглощением (абсорбцией) световой энергии раствором ( $I_a$ )

Следовательно, справедливо равенство:

$$I_0 = I_a + I_{om} + I_p + I$$

Величинами  $I_{om}$  и  $I_p$  можно пренебречь за счет того, что пользуются одинаковыми кюветами и растворами достаточно чистых исходных веществ. Поэтому уравнение примет более упрощенный вид:  $I_0 = I + I_a$ , т. е.  $I_a = I_0 - I$ . Обе величины  $I_0$  и  $I$  можно непосредственно измерить.

Степень поглощения светового потока раствором неодинакова для потоков с различными длинами волн  $\lambda$ , составляющих белый свет. В результате выходящий свет часто бывает окрашен. Цвет раствора, который воспринимается нашим глазом, обусловлен цветом той части падающего пучка света, которая прошла через раствор не поглощенной. Цвет раствора является дополнительным к цвету поглощенного излучения. Например, раствор, поглощающий желто-зеленую часть спектра с  $\lambda = 560-570$  нм ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ), будет окрашен для наблюдателя в фиолетовый цвет, имеющий  $\lambda = 400-450$  нм. Следовательно, основными оптическими характеристиками окрашенных растворов являются интенсивность окраски и цвет раствора.

**Закон Бугера-Ламберта-Бера (БЛБ).** Пусть мы имеем кювету, в которую налит окрашенный раствор слоем толщиной  $b$  единиц. Будем наблюдать изменение интенсивности монохроматического светового потока, входящего в кювету.

Примем следующие обозначения:

$b$  - толщина слоя раствора;

$I_0$  - интенсивность входящего монохроматического светового потока (монохроматический свет - свет с определенной длиной волны);

$I$  - интенсивность выходящего светового потока.

## Литература

1. Алесковский В.Б., Бардин В.В., Яцимирский КБ. и др. Физико-химические методы анализа. - М.: Химия, 1964.
2. Арутюнова О.С. Методические указания к лабораторным занятиям по спецкурсу «Физико-химические методы исследования» для студентов IV курса специальности «Биология». - Гомель, 1984.
3. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. - М.: Высшая школа, 1962.
4. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. -М.-Л.: Госхимиздат, 1953.
5. Бродский А.П., Кан В.Л. Краткий справочник по математической обработке результатов измерений. - М.: Стандартгиз, 1960.
6. Бурмистров О.А. Практикум по физической химии. - М.: Высшая школа, 1963.
7. Васильева З.Г., Грановская А.А., Таперова АА. Лабораторные работы по общей и неорганической химии: Учеб. пособие для вузов. - 2 изд., испр. Л.: Химия, 1986.
8. Воробьев Н.К. Практикум по физической химии. - М.-Л.: Химия, 1964.
9. Грачева Е.Г. Журнал аналитической химии. - 1952, № 1. - С. 48.
10. Гусинская С.А Журнал аналитической химии. - 1954, № 4. - С. 245.
11. Доспехов Б.А Методика полевого опыта. - М.-Л.: Колос, 1965.
13. Малахова А. Я. Практикум по физической и коллоидной химии. Мн: Выш. школа, 1974.
14. Методы анализа веществ особой чистоты /Под ред. Адамова А.П. Вып. 1.- М.: Химия, 1962.
15. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. -М.-Л.: Физматгиз, 1960.
16. Пиретин В.Д Обработка результатов экспериментальных измерений. – Харьков: ХГУ, 1962.
17. Практикум по агрохимии / Под ред. В.Г. Минеева – М.: МГУ, 1989.

асбеста до появления белых паров сернистого газа  $SO_2$ . Большое количество серной кислоты и слишком бурное кипение могут привести к потерям фосфора. После начала выделения явных белых паров снять колбу с огня, оставить для охлаждения и затем прилить из капельницы 10-15 капель концентрированной азотной кислоты. Снова нагревать до появления белых паров. Прибавление азотной кислоты повторять до полного обесцвечивания раствора, т.е. до окончания озоления. В растворе может выпасть осадок солей кремневой кислоты и гипса, что не мешает озолению органического вещества.

Для контроля за концом озоления в охлажденную колбу нужно осторожно, по стенкам колбы, прилить 3-5 мл холодной дистиллированной воды. Если раствор останется бесцветным и из колбы не будут выделяться бурные пары, озоление считается законченным. При появлении зеленовато-желтого оттенка озоление следует продолжить. Окончив озоление, прилить в колбу Кьельдаля 20 мл дистиллированной воды и поставить на плитку с асбестом для упаривания до объема 3-5 мл. Кипение должно быть умеренным.

Перенести раствор количественно с помощью горячей дистиллированной воды в мерную колбу объемом 100 мл через небольшую воронку с беззольным фильтром. Охлажденный раствор довести водой до метки, закрыть пробкой, взболтать. В этом растворе можно определить многие зольные элементы. Для определения кальция необходимо образовавшийся осадок растворить на фильтре 10%-ным раствором соляной кислоты.

#### Реактивы:

1. Концентрированная  $HNO_3$  (плотность 1,40).
2. Концентрированная  $H_2SO_4$  (плотность 1,84).

$D$  - оптическая плотность раствора (экстинкция):

Отношение  $I_0/I$ ,  $I/I_0$ ,  $I_a/I_0$  характеризуют:  $I/I_0=T$  – прозрачность раствора;  $I_0/I=1/T$  – его непрозрачность или поглощение,  $I_a/I_0$  - поглощающую способность.

$$D = \lg I_0/I \quad (1.1)$$

Уравнение (1.1) есть математическое описание закона Бугера-Ламберта: слои данного вещества одинаковой толщины при прочих равных условиях всегда поглощают одну и ту же часть падающего на них светового потока.

Бер установил, что при прохождении света через газы и растворы степень поглощения зависит от числа частиц в единице объема, встречающихся на пути светового потока, т.е. поглощение зависит от концентрации вещества:

$$D = \lg I_0/I = \varepsilon \cdot b \cdot C \quad (1.2)$$

где  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения. Таким образом, оптическая плотность есть функция концентрации вещества в растворе и толщины поглощающего слоя, причем функциональная зависимость является прямо пропорциональной.

Физический смысл молярного коэффициента поглощения сразу становится ясным, если мы принимаем  $C = 1$  моль/л и  $b = 1$  см. Тогда  $D = \varepsilon$ . Следовательно, молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности одномолярного раствора при толщине слоя 1 см.

Значения молярного коэффициента поглощения различны для растворов разных соединений и колеблются в очень широких пределах. Поэтому  $\varepsilon$  является мерой чувствительности различных колориметрических реакций; чем больше  $\varepsilon$ , тем выше чувствительность колориметрического метода определения.

Таким образом, закон БЛБ имеет следующую формулировку:

**Оптическая плотность растворов при прочих равных условиях прямо пропорциональна концентрации вещества и толщине поглощающего слоя.**

Оптическая плотность раствора, содержащего несколько окрашенных веществ, обладает свойством *аддитивности*, т.е.

поглощение света каким-либо веществом не зависит от присутствия в растворе других веществ. При наличии окрашенных веществ в растворе каждое из них будет давать свой аддитивный вклад в экспериментально определяемую оптическую плотность, т.е. мы получаем:

$$D = b (\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2 + \varepsilon_k C_k) \quad (1.3)$$

В соответствии с уравнением закона БЛБ получается, что зависимость оптической плотности от концентрации графически выражается прямой линией, выходящей из начала координат. Опыт же показывает, что линейная зависимость наблюдается не всегда. При практическом применении закона необходимо учитывать следующие ограничения:

1. Закон справедлив только для монохроматического света.
2. Коэффициент  $\varepsilon$  зависит от показателя преломления среды. Если концентрация раствора сравнительно невелика, его показатель преломления остается таким же, каким он был у чистого растворителя, и отклонений от закона по этой причине не наблюдается. Изменение показателя преломления в высококонцентрированных растворах может являться причиной отклонений от основного закона светопоглощения.
3. Температура при измерениях должна оставаться постоянной хотя бы в пределах нескольких градусов.
4. Пучок света должен быть параллельным.
5. Данное уравнение соблюдается для систем, в которых светопоглощающими центрами являются частицы только одного вида. Если при изменении концентрации будет изменяться природа этих частиц вследствие, например, кислотно-основного взаимодействия, полимеризации, диссоциации, то зависимость оптической плотности от концентрации не будет линейной, так как молярный коэффициент поглощения вновь образующихся частиц не будет в общем случае одинаковым.

### 3 Положения теории цветности

**Первое [основное] положение теории цветности.** При наличии в молекулах органических соединений только одинарных и

мый осадок гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  требующий последующего растворения.

Метод мокрого озоления для определения, главным образом, фосфорных соединений в растениях предложил А.Н. Лебедев в 1916г. Для окисления органических веществ растений была предложена смесь концентрированных азотной и серной кислот.

Азотная кислота при взаимодействии с органическим веществом распадается на воду, оксид азота (IV) и свободный кислород. Высокая концентрация азотной кислоты и выделяющийся активный кислород уже на холоду разрушают наиболее легко окисляющуюся часть органического вещества растений. При нагревании до температуры кипения азотной кислоты  $120,5^\circ\text{C}$  окисление усиливается. Водород при этом окисляется до воды, углерод - до углекислого газа, сера - до серной кислоты и т.д.

Концентрированная серная кислота является более сильным окислителем. Ее температура кипения равна  $338^\circ\text{C}$ . При взаимодействии с органическими соединениями также выделяется активный кислород, способствующий озолению, пары воды и сернистый газ:



После полного окисления органического вещества взятой навески избыток азотной кислоты удаляется выпариванием с водой, после чего в растворе остаются соли серной и фосфорной кислот.

Озоление при этом методе удобнее проводить на специальной электрической установке.

**ХОД АНАЛИЗА.** На аналитических весах с помощью пробирки (навеску рассчитать по разности веса пробирки с анализируемым веществом и пробирки с остатками этого вещества) взять навеску 0,2-0,3 г и, пользуясь резиновой трубкой длиной 12-15 см, осторожно перенести ее в колбу Кьельдаля, стараясь опустить навеску на дно колбы, не распыляя по стенкам. Прилить цилиндром 15 мл концентрированной азотной кислоты и оставить в вытяжном шкафу для первоначального окисления на несколько часов (можно на ночь). Нагревать колбу осторожно на плитке с асбестом, не допуская бурного кипения, до прекращения выделения бурых паров оксидов азота (часто осторожно взбалтывать). Когда объем раствора уменьшится примерно до 3-5 мл и раствор посветлеет, колбу снять с огня, оставить на несколько минут под тягой для охлаждения, после чего прилить цилиндром 1 мл концентрированной серной кислоты. Нагревать колбу на плитке без

### Форма записи

Вариант опыта	№ тигля	Масса тигля, г	Масса тигля с навеской, г	Навеска, г	Масса тигля с золой, г			Масса золы, г	Зола, %
					1	2	3		

### Растворение золы

Для определения качественного состава «сырой» золы ее нужно растворить.

**ХОД АНАЛИЗА.** Для избежания потерь золу в тигле следует смочить несколькими каплями дистиллированной воды (вливать осторожно по стенке чашечки). Прилить цилиндром 5 мл 20%-ного раствора  $HCl$  и тщательно размешать небольшой стеклянной палочкой (работа ведется в вытяжном шкафу). Прилить 15-20 мл горячей дистиллированной воды для более полного растворения золы и снижения концентрации раствора перед фильтрованием. Фильтровать раствор через небольшую воронку с беззольным бумажным фильтром, сливая по палочке в мерную колбу на 100 мл. Промыть чашечку и фильтр 4-5 раз горячей дистиллированной водой. Охлажденный раствор довести до метки, закрыть чистой пробкой, взболтать.

#### Реактивы:

20%-ный раствор  $HCl$  (плотность 1,12).

### Мокрое озоление по Лебедевцу

Метод основан на окислении органических веществ сильными окислителями - смесью концентрированных кислот. Он используется для определения в растениях зольных элементов - фосфора, калия, натрия, которые при сухом озолении легко теряются. Например, фосфорная кислота при температуре выше  $350^{\circ}C$  восстанавливается до свободного фосфора и улетучивается. Этот метод длительнее метода сухого озоления, но дает более точные результаты. С другой стороны, кальций удобнее определять после сухого озоления, так как при мокром озолении с серной кислотой образуется труднораствори-

изолированных двойных связей, независимо от их числа, поглощение света происходит в дальней УФ-части спектра. Поглощение смещается в длинноволновую часть спектра лишь при наличии в молекулах органических соединений открытых и замкнутых систем сопряженных двойных связей. Удлинение сопряжений систем приводит к сдвигу полос поглощения в сторону более длинных волн, т. е. к углублению цвета, если поглощение происходит в видимой части спектра.

**Второе положение теории цветности.** Введение в молекулу органического соединения с сопряженными двойными связями поляризующих электронодонорных и электроноакцепторных заместителей, обуславливающих постоянное, не зависящее от действия света, смещение электронов в сопряженной системе, приводит к сдвигу полос поглощения в длинноволновую область спектра, т. е. к углублению окраски и к увеличению интенсивности поглощения - интенсивности окраски.

**Третье положение теории цветности.** Ионизация молекул органических соединений, приводящая к усилению электронодонорности электронодонорных заместителей или электроноакцепторности электроноакцепторных заместителей, сопровождается сдвигом максимума поглощения в длинноволновую область спектра и увеличением интенсивности поглощения; ионизация молекул органических соединений, приводящая к уничтожению электронодонорности электронодонорных заместителей, оказывает противоположное действие.

**Четвертое положение теории цветности.** При введении в молекулы органических соединений новых заместителей, замыкании новых циклов и при других подобных изменениях возникают, конкурирующие или перекрещивающиеся сопряженные системы. В первом случае полоса поглощения сдвигается в коротковолновую часть спектра и появляются новые полосы поглощения, вследствие чего происходит повышение окраски, если новые полосы находятся в УФ-области спектра, или образование окраски является результатом сложения дополнительных цветов, то новые полосы находятся в видимой части спектра. Во втором случае происходит расширение полосы поглощения и образование окраски, отличающейся неярким оттенком.

**Пятое положение теории цветности.** Нарушение плоскостности молекулы в результате свободного вращения

вокруг простой связи или поворота вокруг простой связи под влиянием пространственных затруднений приводит к частичному или полному разобщению отдельных участков цепи сопряжения, что сопровождается сдвигом полосы поглощения в коротковолновую область спектра - повышением цвета. Изменение валентных углов между атомами под влиянием пространственных затруднений, происходящее без нарушения плоскостности молекулы, сопровождается сдвигом полосы поглощения в длинноволновую область - углубление цвета.

**Шестое положение теории цветности.** Если при образовании внутрикомплексного соединения с металлом координационная связь возникает за счет неподеленной пары электронов атома, который входит в систему сопряженных двойных связей, ответственную за поглощение света, комплексобразование сопровождается углублением цвета.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### Последовательность выполнения работ на фотоколориметрах (ФЭК-М, ФЭК-56, КФМ-Ц-3)

При определении концентрации вещества в растворе следует соблюдать следующие последовательности в работе.

1. Выбор светофильтра.
2. Выбор кюветы.
3. Построение градуировочной кривой для данного вещества.
4. Измерение оптической плотности исследуемого раствора и определение концентрации вещества.

Выбор светофильтра производится следующим образом. Раствор наливают в кювету и производят определение оптической плотности для всех светофильтров. По полученным данным строят кривую, откладывая по горизонтальной оси длины волн максимумов пропускания светофильтров, а по вертикали - соответствующие значения  $D$  раствора. Отмечают тот участок кривой, для которой оптическая плотность имеет значительную величину.

Светофильтр для работы выбирается так, чтобы длина волны, соответствующая максимуму пропускания светофильтра, приходилась на отмеченный выше участок кривой испытуемого

**ХОД АНАЛИЗА.** Прокалить в муфельной печи при температуре 500-600°C фарфоровые тигли объемом 25 мл в течение 2-3 ч, доводя до постоянного веса. Взвешивать на аналитических весах. На этих же аналитических весах, с точностью до десятитысячных долей грамма, взять навеску воздушно-сухого растительного материала (около 1 г). Навеску в тигель укладывают рыхло для свободного доступа кислорода и во время озоления не перемешивают. На слабом пламени горелки с сеткой, на закрытой электроплитке или на специальной электроустановке с асбестом вести постепенное озоление материала, не допуская покраснения. Через 15-20 мин, когда материал обуглится и почернеет и прекратится выделение дыма, перенести тигли в нагретую муфельную печь. Озолять в течение 1,5-2 ч при температуре не выше 500°C, так как при более высокой температуре наблюдаются потери хлоридов калия и натрия в первую очередь. Осторожно перенести тигли в эксикатор, охладить до комнатной температуры и взвесить на аналитических весах. Повторить озоление в течение 40-60 мин охладить и взвесить. Озоление считается законченным, если разница двух последних взвешиваний не превышает  $\pm 0,0005$  г.

Зола может иметь разную окраску: светло-серую, серую, голубоватую, зеленоватую с бурым оттенком, что связано, как правило, с присутствием микроэлементов - меди, магнана, железа и др.

Количество золы (в %) рассчитывают по формуле:

$$\text{Зола} = a \cdot 100/n$$

где  $a$  - масса золы, г;

$n$  - навеска воздушно-сухого материала, взятого для озоления, г;

100 - для выражения данных, %.

Масса золы ( $a$ ) определяется по разности между последним весом тигля с золой и весом пустого прокаленного тигля.

Если расчет нужно вести на абсолютно сухую навеску, одновременно с озолением материала ведут определение его гигроскопической влаги. Тогда процент «сырой» золы вычисляют по формуле:

$$\%c.z = a \cdot 100 \cdot 100/n \cdot (100 - y)$$

где  $y$  –гигроскопическая влага растительного образца, %

где  $x=a-b$ ;  $y=b-v$ ;  
 $a$  - масса бюкса с материалом до высушивания, г;  
 $b$  - масса бюкса с материалом после высушивания, г;  
 $v$  - масса пустого бюкса, г.

### *Метод сухого озоления*

Сухое вещество растений содержит в себе как органические, так и минеральные соединения. Последние остаются после сжигания органических веществ в виде «сырой» золы и составляют в среднем 5-15% веса сухого вещества растений. Процент, как видим, невелик, однако в него входят такие важные для растений элементы, как фосфор, калий, кальций, магний, марганец, железо и др.

В «сырой» золе помимо элементов питания растений содержатся некоторые примеси - углистые частицы, песчинки, плохо отмытая почва. Количество и состав золы изменяется в зависимости от культуры, органа растения, срока его развития, от почвенных и климатических условий применения форм и доз удобрений, от агротехнических приемов возделывания и других факторов. Листья растений более богаты золой, чем стебли. С возрастом относительное содержание золы уменьшается, изменяется и ее качественный состав: увеличивается содержание кальция, магния, уменьшается количество калия, фосфора и других зольных элементов.

Для определения в растениях процента «сырой» золы используется метод сухого озоления. Чтобы определить качественный зольный состав растений, можно использовать методы как сухого, так и мокрого озоления.

Метод сухого озоления основан на сжигании органического вещества при высокой температуре в муфельной печи. Он прост и может с успехом использоваться во всех лабораториях, не требуя особых условий. В полученной этим путем золе можно определить те элементы, которые не улетучиваются при температуре 500°C. К ним относятся кальций, калий, магний, алюминий, марганец и другие металлы.

Можно проводить озоление свежих, а также высушенных образцов.

Реактивы: 0,5%-ный раствор хлорного железа  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,

раствора. Прибор снабжен девятью стеклянными светофильтрами со следующими длинами волн (таблица)

**Таблица. Длины волн для светофильтров**

№ светофильтров	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Эффективная длинна волн, нм	315	364	400	440	490	540	582	610	630

Построение градуировочной кривой производится по набору растворов того же вещества с известными концентрациями, охватывающими область возможных изменений концентрации в исследуемом растворе. По вертикали откладываются значения оптических плотностей, а по горизонтали – концентраций. Полученная кривая дает возможность определить неизвестную концентрацию при условии использования той же кюветы и того же светофильтра. Чувствительность колориметрического метода порядка  $10^{-6}$  моль/л.

### *Требования к построению калибровочных кривых*

1. Из калибровочного раствора определенной концентрации готовится серия разведений с соответствующими концентрациями. Концентрации необходимо выбирать таким образом, чтобы поглощение калибровочной кривой было бы адаптировано к пределам нормы и чувствительности метода.

2. Для построения простой калибровочной кривой из концентрированного раствора готовится 5 основных калибровочных растворов. Каждая концентрация и "холостая проба" определяется 3 раза. Измеряют против воды или применяемого растворителя. Для каждого из трехкратных определений вычисляют средние величины. Средняя величина "холостой пробы" вычитается из других средних величин. Скорректированные таким образом средние величины наносятся на график. Величина "холостой пробы" совпадает с нулевой точкой координат. На абсциссу наносят концентрацию, на ординату - измеренные величины. Масштаб абсциссы необходимо выбирать таким образом, чтобы концентрации можно было считать с

точностью, соответствующей практическим требованиям, с учетом предлога нормы и чувствительности. Деление ординаты после этого следует проводить таким образом, чтобы тангенс калибровочной кривой был приблизительно равен единице, т.е. угол подъема калибровочной кривой соответствовал бы приблизительно  $45^{\circ}$ .

3. Для проверки простой калибровочной кривой третья (средняя) концентрация определяется двадцать раз и из двадцати величин вычисляют среднюю величину и  $m_{ср}$ . После этого через нулевую точку и точку средней величины проводится прямая линия. Основные калибровочные точки должны быть расположены от этой прямой не дальше, чем на  $1,2 m_{ср}$ . Если это условие выполнимо, то калибровочная кривая может считаться прямолинейной и достаточно точной. В обратном случае прямая не прямолинейна или точность определения слишком низкая.

#### **Порядок выполнения измерений на ФЭК-56М**

1. Переключатель лампы на стабилизаторе ставят в соответствующее положение СЦ-98 или СВД-120 А.

2. Вилку электрошнура включают в электросеть, ручку на стабилизаторе ставят в положение "ВКЛ".

3. Устанавливают требуемый номер светофильтра.

4. Закрывают шторкой световые окошки.

5. Ручку *нуль* поворачивают до смыкания световых секторов индикаторной лампы, т.е. устанавливают "электрический *нуль*" прибора.

6. Прибору дают войти в стабильный режим работы 20-30 минут. Половину этого времени при закрытой шторке и половину – при открытой, на том светофильтре, с которым будут производиться измерения.

7. Оба измерительных барабана устанавливают на "нуль" по красной шкале оптической плотности ("100" - по черной шкале светопропускания).

8. В левый пучок вводят кювету с дистиллированной водой (или с растворителем).

9. В правый пучок света ставят кювету с исследуемым (окрашенным) раствором и левый измерительный барабан вращают до смыкания секторов лампы.

пользуются преимущественно демпферными и торсионными аналитическими весами.

Все анализы растительного материала должны проводиться с двумя параллельно взятыми навесками. Лишь близкие результаты *могут* подтвердить правильность проведенной работы.

Работать с растениями нужно в сухой и чистой лаборатории, не содержащей паров аммиака, летучих кислот и других соединений, могущих оказать влияние на качество пробы. Существенным моментом в аналитической работе является аккуратное ведение рабочей тетради со всеми записями и цифровым материалом, оформленным по специальной схеме для каждого анализа. Это помогает правильной организации работы и упрощает проверку полученных результатов. Оформление аналитической работы должно быть в одной тетради и зафиксировано датой выполнения.

Результаты анализов могут быть рассчитаны как на воздушно-сухую, так и на абсолютно сухую навеску вещества. При воздушно-сухом состоянии количество воды в материале находится в равновесии с парами воды в воздухе. Эта вода называется гигроскопической и количество ее зависит как от растения, так и от состояния воздуха: чем влажнее воздух, тем больше гигроскопической воды в растительном материале. Для пересчета данных на абсолютно сухое вещество необходимо определить количество гигроскопической влаги в пробе.

#### **Определение гигроскопической влажности**

В стеклянный бюкс с притертой крышкой, предварительно высушенный до постоянного веса, взять навеску растительного материала (2-4 г) на аналитических весах. Поставить бюкс с открытой крышкой в термостат и проводить высушивание при температуре  $105^{\circ}\text{C}$  в течение 3 ч. Закрыв бюкс крышкой, перенести в эксикатор, охладить до комнатной температуры (20-25 мин), взвесить (эксикатор с горячими бюксами закрывать через бумажную прокладку). Высушивание повторить в течение 1,5-2 ч до получения постоянного веса (в зависимости от вида растений и органа срок высушивания различный). Рассчитать (в %) по формуле:

$$H_2 O = x \cdot 100 / y$$

Лиофильная сушка подавляет ферментативные изменения, но сами ферменты продолжают оставаться активными.

**Обработка растений органическими растворителями.** В качестве фиксирующих веществ можно использовать кипящий спирт, ацетон, эфир и др. Фиксация растительного материала этим способом проводится опусканием его в соответствующий растворитель. Однако при этом методе происходит не только фиксация растительного материала, но и экстракция ряда веществ. Поэтому применять такую фиксацию можно только тогда, когда заранее известно, что вещества, которые нужно определить, не извлекаются данным растворителем.

Высушенные после фиксации растительные пробы измельчаются ножницами, а затем на мельнице. Измельченный материал просеивается через сито с диаметром отверстий 1 мм. При этом из пробы ничего не выбрасывается, так как, удаляя часть материала, не прошедшую через сито с первого просеивания, мы тем самым меняем качество средней пробы. Крупные частицы пропускаются через мельницу и сито повторно. Остатки на сите следует растереть в ступке. Мельницы могут быть использованы разные - специальные лабораторные и кофемолки.

Из подготовленной таким образом лабораторной средней пробы берут аналитическую пробу, для чего хорошо перемешанный материал раскладывают равномерным слоем на бумаге или стекле, делят шпателем на четыре части и описанным выше способом, из противоположных частей, берут среднюю пробу. Отобранный для анализов образец помещают в пакет из плотной бумаги или в банку с притертой пробкой. В сухом месте он сохраняется долгое время пригодным к анализу.

При взятии навески для анализа нужно стараться тщательно взять среднюю пробу. Для этого пакет следует развернуть, образец хорошо перемешать, разложить тонким слоем, разделить шпателем на 6-8 частей и из каждой части взять некоторое количество для взвешивания. Навеска растительного материала берется на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой непосредственно в тигель или небольшую фарфоровую чашечку, а также с помощью пробирки - по разности между весом пробирки с навеской и весом пробирки с остатками растительного вещества.

В настоящее время в агрохимических лабораториях

10. В правый пучок света вводят кювету с водой (или растворителем) и вращением правого измерительного барабана добиваются смыкания секторов лампы.

11. По красной шкале правого измерительного барабана отсчитывают оптическую плотность исследуемого раствора.

12. По калибровочному графику или соответствующей формуле рассчитывают содержание определяемого вещества.

### **Работа 1 Фотометрическое определение содержания углеводов в почве**

Углеводы в почве играют важную роль в процессах гумификации. Они найдены в составе органического вещества почвы, в почвенном растворе, грунтовых, поливных и сточных водах. Содержание углеводов в почве определяют фотометрическим методом, используя для построения калибровочного графика стандартный раствор глюкозы.

#### **ХОД РАБОТЫ:**

1. Для построения калибровочного графика приготовить стандартный раствор глюкозы. Для этого взять навеску глюкозы марки х.ч. в количестве 100 мг, перенести ее в мерную колбу объемом 1 л, растворить в дистиллированной воде и довести объем раствора до метки. Полученный раствор содержит 100 мкг глюкозы в 1 мл.

2. Приготовить серию эталонных растворов, для чего взять 5 мерных колб объемом 100 мл и в каждую из них налить из бюретки следующие количества стандартного раствора (табл. 2):

**Таблица 2 – Приготовление эталонных растворов**

Эталонный раствор	1	2	3	4	5
Объем стандартного раствора, мл	10	20	30	40	50
Содержание глюкозы, мкг/мл	10	20	30	40	50

В каждой из этих колб довести объем раствора до метки дистиллированной водой.

3. Из каждой колбы отобрать 1мл раствора и перенести в колбу на 25 мл, добавить 1 мл 5%-го водного раствора фенола и прилить 5 мл концентрированной серной кислоты, довести объем до метки дистиллированной водой. Полученный раствор перенести

в кювету на 10 мм.

4. Измерить оптическую плотность каждого из эталонных растворов на фотоколориметре с зеленым светофильтром (№5).

5. Построить калибровочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию глюкозы  $C$  (мкг/мл), а по оси ординат – оптическую плотность  $D$ .

6. Взять навеску воздушно-сухой почвы в количестве 0,2 г и поместить ее в стаканчик.

7. Прилить к пробе почвы 1 мл дистиллированной воды, 1 мл 5%-го водного раствора фенола, прилить к полученной смеси 5 мл концентрированной серной кислоты и тщательно перемешать пробу стеклянной палочкой.

8. Перенести полученную суспензию в мерную колбу на 25 мл и довести объем до метки дистиллированной водой. Надосадочную жидкость перемешать и отфильтровать.

9. Осторожно слить отфильтрованную надосадочную жидкость в кювету (10 мм), не взмучивая осадка.

10. Приготовить раствор сравнения: взять такую же навеску почвы и добавить к ней все реактивы, за исключением фенола (вместо него добавить 1 мл воды!) и разбавить водой в колбе на 25 мл. Сернокислотные вытяжки из почв бывают окрашены и поэтому оптическую плотность, обусловленную углеводами, определяют как разность  $D_{\text{ОБЩАЯ}} - D_{\text{ОКРАШЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ПОЧВЫ}}$ .

11. Измерить оптическую плотность исследуемого раствора на фотоколориметре с зеленым светофильтром (№5).

12. Отложить полученную величину оптической плотности по оси ординат калибровочного графика и найти по графику содержание углеводов в исследуемой пробе в мкг/мл (в пересчете на глюкозу).

13. Выполнить расчеты содержания углеводов в почве  $C_{\text{уг.}}(\%)$  по формуле:

$$C_{\text{углеводов}} = \frac{C \cdot V}{25 \cdot p} \cdot 100\% ,$$

где  $C$  – найденное по калибровочному графику содержание углеводов в пробе, мкг/мл;

$V$  – объем надосадочной жидкости, мл;

$p$  – навеска почвы, мкг (0,2 г =  $2 \cdot 10^5$  мкг);

14. Рассчитать процентное содержание углерода в почве по

достижения высокой температуры материала можно путем его измельчения или проветривания горячим воздухом. Высушенный материал лучше сохраняется в темноте и на холоде. Поскольку многие содержащиеся в растениях вещества способны самоокисляться даже в сухом состоянии, рекомендуется хранить высушенный материал в плотно закрывающихся сосудах (склянках с притертой пробкой, эксикаторах и др.), доверху заполненных материалом, чтобы в сосудах не оставалось много воздуха.

**Замораживание материала.** Растительный материал очень хорошо сохраняется при температуре от 20 до  $-30^{\circ}\text{C}$  при условии, что замораживание происходит достаточно быстро (не более 1ч). Преимущество хранения растительного материала в замороженном состоянии обусловлено как действием охлаждения, так и обезвоживанием материала вследствие перехода воды в твердое состояние. Надо учитывать, что при замораживании ферменты инактивируются лишь временно и после оттаивания в растительном материале могут происходить ферментативные превращения.

**Лиофилизация материала.** Лиофилизация (высушивание путем возгонки) основана на испарении льда без промежуточного образования жидкой фазы. Высушивание материала при лиофилизации проводится следующим образом: растительный материал замораживается до твердого состояния. Затем материал быстро переносится в эксикатор с осушителем. Эксикатор закрывается крышкой, и из него откачивается воздух. После создания вакуума в эксикаторе закрывается кран и отключается насос. При этих условиях и происходит высушивание растительного материала.

В качестве осушителей используются различные вещества: оксид фосфора (V), хлорид магния, хлорид кальция, силикагель и др. Хлорид магния и силикагель можно регенерировать нагреванием. Очень часто в качестве осушителя используют концентрированную серную кислоту, несмотря на то, что как у осушителя, у нее много недостатков. При поглощении паров воды верхний слой кислоты разбавляется, что приводит к замедлению высушивания. Летучие органические вещества или случайно попавшие частицы высушиваемого материала восстанавливают серную кислоту, в результате чего выделяется сернистый ангидрид, удалить который из эксикатора очень трудно.

конечного продукта иногда значительно отличается от состава исходного материала.

Практически фиксацию паром проводят следующим образом: внутри водяной бани подвешивается металлическая сетка, сверху баня покрывается плотным негорючим материалом и вода нагревается до бурного выделения пара. После этого на сетку внутри бани помещается свежий растительный материал. Время фиксации 15-20 мин. Затем растения высушиваются в термостате при температуре 60°C.

**Температурная фиксация.** Растительный материал помещают в пакеты из плотной бумаги типа «крафт», а сочные плоды и овощи в измельченном виде рыхло укладывают в эмалированные или алюминиевые кюветы. Материал выдерживают 10-20 мин при температуре 90-95°C. При этом инактивируется большая часть ферментов. После этого потерявшую тургор листовую массу и плоды высушивают в сушильном шкафу при температуре +60°C с вентиляцией или без нее.

При использовании этого метода фиксации растений необходимо помнить, что длительное высушивание растительного материала при температуре 80°C и выше приводит к потерям и изменениям веществ вследствие химических превращений (термического разложения некоторых веществ, карамелизации углеводов и т.д.), а также вследствие летучести аммонийных солей и некоторых органических соединений. Помимо этого, температура сырого растительного материала не может достигнуть температуры окружающей среды (сушильного шкафа), пока испаряется вода и пока все подводимое тепло не перестанет превращаться в скрытую теплоту парообразования. Быстрое и осторожное высушивание растительной пробы в ряде случаев также считают приемлемым и допустимым методом фиксации. При умелом проведении этого процесса отклонения в составе сухого вещества могут быть небольшими. При этом происходит денатурация белков и инактивация ферментов. Как правило, сушку проводят в сушильных шкафах (термостатах) или специальных сушильных камерах. Значительно быстрее и надежнее высушивается материал, если через шкаф (камеру) циркулирует нагретый воздух. Наиболее подходящая температура для высушивания от 50 до 60°C.

Начальную стадию даже при температуре 105°C нужно рассматривать как важную обработку. Повысить скорость

формуле:

$$C_{\text{углерода}} = C_{\text{углеводов}} \cdot 0,4$$

где 0,4 – доля углерода в составе глюкозы.

## Работа 2 Определение органического углерода в растительном материале

### ХОД РАБОТЫ:

1. Высушенный растительный материал размалывают на электромельнице (если плохо размалывается, то растирают в ступке). На аналитических весах берут навеску 1,0 – 3,0 мг (в зависимости от предполагаемого содержания углерода) и переносят в конические колбы емкостью 50 мл. Из бюретки со стеклянным краном по каплям равномерно приливают 10 мл 0,4 н раствора хромовой смеси. Колбы закрывают стеклянным колпачком или воронкой и оставляют на 24 часа при комнатной температуре, изредка осторожно перемешивают круговыми движениями, так чтобы на стенках не остались кусочки растительного материала. По истечении суток в колбочки добавляют из бюретки по 40 мл дистиллированной воды, перемешивают содержимое и после охлаждения колориметрируют на ФЭКе – 56М с кюветами 30 мм и светофильтром №8. В качестве раствора сравнения используют “холостую пробу” (10 мл 0,4н раствора хромовой смеси и 40 мл дистиллированной воды). Определение проводят в трех-, пятикратной повторности. Содержание углерода определяют по калибровочному графику.

Содержание углерода определяют по формуле:

$$C = \frac{100 \cdot a}{n},$$

где C – содержание углерода в исследуемом материале, %;  
a – количество углерода, найденное по графику, мг/50мл;  
n – навеска исследуемого образца растительного материала, мг.

2. Построение калибровочного графика. Навеску в 2,5022 г безводной глюкозы или 2,7524 г  $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$  растворяют в мерной колбе на 1 л (в 1 мл полученного раствора содержится 1 мг углерода).

В конические колбы на 50 мл приливают по 0,5; 1; 3; 5; 6 мл стандартного раствора глюкозы. Содержимое колбы выпаривают на водяной бане досуха. Затем в колбы добавляют из бюретки по каплям 10 мл раствора хромовой смеси и оставляют содержимое колб на 24 часа. По истечении времени приливают 40 мл дистиллированной воды, хорошо перемешивают и после охлаждения колориметрируют на ФЭЖе – 56М, с кюветами 30 мм и светофильтром №8. Определение проводят в трех-, пятикратной повторности. Строят калибровочный график зависимости оптической плотности от известного содержания углерода (по оси абсцисс – содержание углерода в 50 мл раствора, мг; по оси ординат – соответствующее значение оптической плотности).

Приготовление 0,4н раствора хромовой смеси осуществляют следующим образом: 40 г  $K_2Cr_2O_7$  растворяют в 800 мл дистиллированной воды, фильтруют в мерную колбу на 1 л, доводят дистиллированной водой до метки и переливают в термостойкую колбу емкостью 2-3 литра и затем, медленно порциями при охлаждении добавляют 1 л концентрированной серной кислоты.

\* При выполнении работы, возможно, уменьшить объемы в 10 раз.

### Работа 3 Определение нитритов в сточных водах

**Сущность метода.** Для определения нитритов в сточных водах п

Вследствие нестойкости нитритов следует определять их сразу после отбора пробы. Если это невозможно, то пробу консервируют добавлением 1 мл концентрированной  $H_2SO_4$  или 2-4 мл хлороформа на 1 л; можно также охлаждать пробу до 3-4<sup>0</sup>С. Результаты определения выражают в миллиграммах нитрит-ионов в 1 л, а при больших концентрациях – в мг/экв в 1 л: 1 мг нитрит – ионов составляет 0,02174 мг-экв нитрит-ионов; 1 мг-экв нитрит-ионов составляет 46,005 мг нитрит-ионов. Метод основан на диазотировании сульфаниловой кислоты присутствующими в пробе нитритами и на реакции полученной соли с  $\alpha$ -нафтиламином с образованием красно-фиолетового азокрасителя. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации нитритов. Протекание реакции существенным образом зависит от рН среды. В зависимости от типа применяемого фотометра можно определять

количество, как и сорняков, учитывается. Из разобранного материала составляют среднюю пробу, характеризующую данные растения. Взятые количество растений для пробы подсчитывают, взвешивают и разделяют по органам.

При анализе корневой системы среднюю лабораторную пробу перед взвешиванием осторожно промывают в водопроводной воде, споласкивают в дистиллированной воде и подсушивают фильтровальной бумагой.

Лабораторная проба зерна или семян берется из множества мест (мешка, ящика, машины) щупом, затем ее распределяют ровным слоем на бумаге в виде прямоугольника, делят на четыре части и берут материал из двух противоположных частей до нужного количества для анализа.

Одним из важных моментов в подготовке растительного материала к анализу является правильная фиксация его, если анализы не предполагается проводить в свежем материале.

Для химической оценки растительного материала по общему содержанию элементов питания (N, P, K, Ca, Mg, Fe и др.) образцы растений высушиваются до воздушно-сухого состояния в сушильном шкафу при температуре 50-60<sup>0</sup> С или на воздухе.

В анализах, по результатам которых будут сделаны выводы о состоянии живых растений, следует использовать свежий материал, так как завядание вызывает существенное изменение состава вещества или уменьшение его количества и даже исчезновение веществ, содержащихся в живых растениях. Например, целлюлоза не затрагивается разрушением, а крахмал, белки, органические кислоты и особенно витамины подвергаются разложению после нескольких часов завядания. Это заставляет экспериментатора проводить анализы в свежем материале в очень короткие сроки, что не всегда можно сделать. Поэтому часто используют фиксацию растительного материала, цель которой заключается в стабилизации нестойких веществ растений. Решающее значение при этом имеет инактивация ферментов. Используются различные приемы фиксации растений в зависимости от задач опыта.

**Фиксация паром.** Этот вид фиксации растительного материала применяется тогда, когда нет необходимости определения водно-растворимых соединений (клеточного сока, углеводов, калия и др.). Во время обработки сырого растительного материала может происходить такой сильный автолиз, что состав

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Методика взятия растительных проб и подготовка их к анализу

Для получения наиболее достоверных результатов анализа растительного материала необходимо с первого момента работу с растением проводить очень точно и аккуратно. Прежде всего следует особое внимание обратить на взятие средней пробы для анализа. Существует ряд методов отбора растительных проб с опытных делянок и вегетационных сосудов, поскольку опыты могут быть различны по масштабам, условиям выращивания растений, биологическим особенностям опытных культур. Необходимо правильно взять пробу исследуемого материала, отражающую действительную характеристику данных растений.

В полевых условиях в зависимости от площади опытной делянки, культуры, состояния растений и фазы развития среднюю пробу отбирают одним из следующих методов: линейных метров, квадратных метров, по диагонали делянки или по рядам через определенное расстояние, кустами или отдельными растениями, все растение или отдельные органы.

В условиях вегетационных опытов первоначальная проба берется по несколько растений из каждого сосуда одного варианта или все растения из одного-двух сосудов по повторностям каждого варианта.

Чем больше неоднородность в развитии растений в пределах одной делянки или варианта опыта, тем больше число проб рекомендуется взять. Первоначальную среднюю пробу принято брать в одно и то же время - утром.

Однако для дальнейшей аналитической работы первоначальная проба может оказаться слишком большой (сноп в несколько килограммов или большой объем клубне-корнеплодов и т.д.), поэтому вторым важным этапом в подготовке растений к анализу является взятие лабораторной средней пробы. Для этого первоначальную пробу разбирают по ботаническому составу (например, из смеси трав отделяют клевер от тимopheевки), размерам (клубни, корнеплоды, плоды), по внешнему виду растений. Сухие и больные растения для анализа не берутся, но их

от 0,001 до 0,6 мг/л. Точность определения 0,002 мг/л.

Присутствие нитритов свидетельствует о фекальном загрязнении вод. В большом количестве они находятся в некоторых промышленных и биологически очищенных сточных водах.

**Мешающие влияния.** Определению мешают взвешенные вещества и мутность воды. Поэтому перед анализом пробу следует профильтровать. Если мутность фильтрованием не устраняется, и сточные воды содержат коллоидные вещества, пробу необходимо осветлить коагулированием. Для этого к 100 мл пробы прибавляют около 0,5 г активированного угля, 1 мл 12,5%-ного раствора сульфата алюминия калия  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  и раствор аммиака до  $pH = 5,8$ . После взбалтывания осадку дают осесть до полного осветления пробы. Фильтруют через фильтр «синяя лента»; для анализа берут аликвотную часть фильтрата.

В анализируемой пробе не должны присутствовать сильные окислители и восстановители, мешающие определению. Ионы железа (III), ртути (II), серебра, висмута, сурьмы (III), свинца, золота (III), хлорплатинаты и метаванадаты мешают определению, так как выпадают в осадок. Их влияние устраняется соответствующим разбавлением. Медь (II) снижает результаты вследствие вызываемого ею каталитического распада диазотированной сульфаниловой кислоты. В присутствии меди пробу также разбавляют.

Определению мешает и окраска воды. Слабое окрашивание и незначительная мутность питьевых вод при определении оптической плотности компенсируются холостым раствором, в котором к пробе прибавляют только раствор сульфаниловой кислоты.

Определению мешает также трихлорамин. При добавлении реактивов в обратном порядке его мешающее влияние в некоторой степени снижается.

### ХОД РАБОТЫ:

Для анализа берут 50 мл отфильтрованной пробы, прибавляют 1 мл раствора сульфаниловой кислоты и смесь тщательно перемешивают. Если проба мутная или окрашенная, определяют ее оптическую плотность и затем вычитают из оптической плотности пробы. Через 5 мин прибавляют 1 мл раствора  $\alpha$ -нафтиламина и смесь вновь перемешивают. Через 40 мин определяют оптическую

плотность пробы и по калибровочной кривой находят содержание нитритов.

**Построение калибровочной кривой.** Для ее построения берут серию из шести или восьми стандартных растворов с концентрацией нитрит-ионов в пределах от 0 до 0,6 мг/л. Затем, определив оптические плотности стандартных растворов (зеленый светофильтр, кюветы с толщиной слоя 1-6 см), строят график зависимости оптической плотности от концентрации нитрит-ионов.

Содержание нитрит-ионов  $X$ , мг/л, или  $Y$ , мг-экв/л, вычисляют по формулам:

$$X = \frac{50 \cdot C}{V};$$

$$Y = \frac{1,087 \cdot C}{V},$$

где  $C$  – концентрация нитрит-ионов по калибровочному графику, мг/л;

$V$  – объем пробы, взятой для определения, мл;

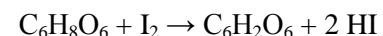
50 – объем, до которого разбавлена проба, мл.

#### Реактивы:

1. Сульфаниловая кислота, 0,6%-ный раствор: 6,02 г сульфаниловой кислоты растворяют в 750 мл горячей дистиллированной воды, к полученному раствору прибавляют 250 мл ледяной уксусной кислоты.
2.  $\alpha$ -нафтиламин, 0,6%-ный раствор: 1,2 г  $\alpha$ -нафтиламина в мерной колбе на 200 мл растворяют в дистиллированной воде, прибавляют 50 мл ледяной уксусной кислоты и дистиллированной водой доводят до метки. В случае образования мути раствор фильтруют через хлопчатобумажную ткань, промытую предварительно дистиллированной водой. Раствор сохраняется в течение 2-3 мес.
3. Основной стандартный раствор нитрита натрия приготавливают путем растворения 0,1497 г  $\text{NaNO}_2$ , высушенного при  $105^\circ\text{C}$ , в стерилизованной дистиллированной воде и доведения водой до 1 л. Раствор консервируют добавлением 1 мл хлороформа и хранят в холодильнике (он устойчив в течение месяца).

#### Работа 5 Иодометрическое определение аскорбиновой кислоты

Количественное определение аскорбиновой кислоты основано на реакции окисления ее иодом. При этом образуется окисленная форма аскорбиновой кислоты - дегидроаскорбиновая кислота:



Кислотный характер аскорбиновой кислоты обусловлен наличием фенольных гидроксогрупп в ее молекуле.

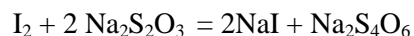
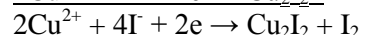
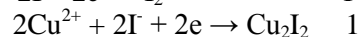
Заполните бюретку стандартным раствором иода. В колбы для титрования отберите по 10 мл исследуемого раствора аскорбиновой кислоты и добавьте по 2 мл раствора крахмала. Содержимое колбы оттитруйте стандартным раствором иода до появления стойкого слабо-синего окрашивания. Титрование повторите до получения трех сходящихся результатов. По среднему значению объема иода, израсходованного на титрование, рассчитайте нормальность раствора и массу аскорбиновой кислоты в 10 мл раствора. Полученные данные занесите в таблицу.

$V(\text{к-ты}), \text{мл}$	$V(\text{I}_2), \text{мл}$	$C_{\text{н}}(\text{к-ты}), \text{моль/л}$	$T(\text{к-ты}), \text{г/мл}$	$m(\text{к-ты}), \text{г}$
10,0				
10,0				
10,0				

подкисления обычно используются 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (соляная кислота затрудняет восстановление меди, т.к. образуется комплексное соединение иона меди с хлорид-ионами). Количественное определение меди основано на реакциях:



телесного цвета



#### ХОД РАБОТЫ:

Получите у лаборанта исследуемый раствор в мерной колбе на 50 мл и доведите объем до метки дистиллированной водой. Отберите при помощи аналитической пипетки по 10 мл полученного раствора в колбы для титрования, добавьте по 0,4-0,5 г кристаллического KI и по 5 мл 2 н. раствора серной кислоты. Накрыв колбу часовым стеклом, оставьте смесь (для завершения реакции) в темноте на 5 мин. После этого оттитруйте раствор рабочим раствором тиосульфата натрия, прибавляя крахмал в самом конце титрования. Оттитрованный раствор имеет цвет слоновой кости вследствие наличия труднорастворимого иодида меди (I). Титрование повторяют 3 раза. Для каждого результата титрования, рассчитывают нормальность, титр и массу меди в исследуемом растворе CuSO<sub>4</sub>. Полученные данные занесите в таблицу, выполните статистическую обработку полученных результатов.

V (CuSO <sub>4</sub> ), мл	V (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), мл	C <sub>н</sub> (CuSO <sub>4</sub> ), моль/л	m (CuSO <sub>4</sub> ), г
10,0			
10,0			
10,0			

Концентрация нитрит-ионов в растворе 0,1 мг/мл.

Рабочий раствор 1 готовят разбавлением 100 мл основного раствора дистиллированной водой до 1 л. Раствор должен быть всегда свежеприготовленным. Концентрация нитрит-ионов - 0,01 мг/мл.

Рабочий раствор 2: разбавляют 50 мл рабочего раствора 1 дистиллированной водой до 1 л. Раствор должен быть всегда свежеприготовленным. Концентрация нитрит-ионов 0,0005 мг/мл.

#### Работа 4 Определение меди в виде аммиаката фотометрическим методом

**Сущность метода.** Метод основан на образовании комплексного соединения ионов меди с аммиаком, обладающим интенсивной сине-фиолетовой окраской. Окраска аммиаката меди обусловлена  $d \rightarrow d^*$  переходами вследствие расщепления основного электронного состояния ионов меди в поле лигандов. Так как устойчивость образующихся комплексов различается мало, то в растворе будет находиться смесь нескольких аммиакатов меди, количественное соотношение которых зависит от концентрации аммиака, присутствующего в растворе. Молярный коэффициент поглощения тетрааммиаката меди при  $\lambda = 640$  нм равен  $1 \cdot 10^4$ . Низкое значение  $\epsilon_\lambda$  позволяет определить достаточно высокие концентрации ионов меди.

#### ХОД РАБОТЫ:

**Приготовление стандартных растворов.** Готовят шесть стандартных растворов, содержащих 5,0; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5 мг меди в 50 мл. Для этого в мерные колбы на 50 мл переносят соответственно 5,0; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5 мл исходного раствора, добавляют в каждую колбу 10 мл 5%-го раствора аммиака мерным цилиндром и доводят объем до 50 мл (до метки) дистиллированной водой. Через 10 мин приступают к измерениям. Работу проводят со светофильтром № 8. Используют кюветы размером 20 мл. С данным светофильтром поочередно фотометрируют стандартные растворы. Каждое измерение обязательно повторяют 3 раза. По

средним значениям в координатах поглощения строят градуировочный график.

**Получение результатов.** Получают раствор сульфата меди (II) или природный концентрированный рассол, прибавляют 10 мл 5% раствора аммиака и доводят объем до 50 мл дистиллированной водой. Приготовленный раствор через 10 мин фотометрируют. Измерения повторяют 5 раз. Пользуясь построенным градуировочным графиком, находят содержание меди в анализируемом растворе.

**Реактивы:**

Рабочий раствор соли меди, содержащий 1 мг меди в 1 мл. Для приготовления этого раствора навеску 3,931 г сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 25 мл 2М растворе серной кислоты, доводят объем раствора до 1 л дистиллированной водой.

**Работа 5 Фотометрическое определение содержания железа с сульфосалициловой кислотой**

Предельно допустимая концентрация общего железа в воде водоемов – 0,3 мг/л, лимитирующий показатель вредности органолептический. Предел обнаружения – 0,1 мг/л. Диапазон измерения концентрации железа без разбавления пробы – 0,1 – 0,2 мг/л.

**Сущность метода.** Метод основан на образовании окрашенного комплекса ионов железа с сульфосалициловой кислотой. В зависимости от pH раствора возможно образование трех комплексов различного состава, имеющих различную устойчивость и окраску: моно-фиолетовый, ди-красный, три-желтый. Комплексообразование протекает за счет о-гидроксикарбоксифункциональной аналитической группы, сульфогруппа является аналитикоактивной группой. В кислой среде (pH =1,8-2,5) получают комплекс I фиолетового цвета ( $\lambda_{\text{макс}}=510$  нм,  $\epsilon =1,8 \cdot 10^3$ ) в котором соотношение железо/сульфосалицилат = 1:1; в щелочной среде (pH 9-11,5) получают желтый комплекс II ( $\lambda_{\text{макс}} = 416$  нм,  $\epsilon = 5,8 \cdot 10^3$ ) с соотношением компонентов 1:2. При pH > 12 комплекс II разрушается и выделяет гидроксид железа. Определению не мешают фосфаты, бораты, ацетаты. В присутствии  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  проводят реакцию в кислой среде.

**Работа 3 Установление титра и нормальности рабочего раствора тиосульфата натрия по дихромату калия**

**ХОД РАБОТЫ:**

Заполните бюретку рабочим раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , точную концентрацию которого следует установить. В колбы для титрования мерным цилиндром налейте по 10 мл 2н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и по 10 мл KI. При этом раствор должен оставаться бесцветным. Затем при помощи аналитической пипетки внести в каждую колбу по 10 мл стандартного раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Закройте колбу часовым стеклом и поставьте в темное место на 3-5 мин. до завершения протекания реакции. После этого выделившийся иод быстро титруйте раствором тиосульфата натрия, сначала без крахмала до изменения окраски от темно-коричневой до светло-желтой (соломенной), а затем добавьте 1-2 мл раствора крахмала (раствор становится синим) и продолжайте медленно титровать, энергично перемешивая содержимое колбы, до полного исчезновения синей окраски от последней добавленной капли  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и появления голубовато-зеленой (присутствие в растворе катионов  $\text{Cr}^{3+}$ ).

Титрование повторите 3 раза. По результатам титрования рассчитайте нормальность и титр раствора тиосульфата натрия.

V( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), мл	V( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), мл	V ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) средний, мл	$C_N$ ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) моль/л	T( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) г/мл
10,0				
10,0				
10,0				

**Работа 4 Определение массы меди в исследуемом растворе**

Для количественного определения  $\text{Cu}^{2+}$  используют 40-60-кратный избыток KI. Особенностью этой реакции является то, что она ускоряется в присутствии небольшого количества кислоты. Для

Все катионы образуют прочные комплексы с трилоном Б. Поэтому комплексометрическое титрование образцов воды оказывается прекрасным методом определения общей (суммарной) жесткости. Индикатор эриохром черный Т образует окрашенный комплекс с ионом магния, который характеризуется наибольшей константой устойчивости среди комплексов многозарядных ионов. Поэтому в ходе анализа комплексон реагирует с ионами магния в последнюю очередь, что и обеспечивает определение суммарной жесткости.

#### ХОД РАБОТЫ:

Приготовьте аммиачно-аммонийный буфер, как описано в лабораторной работе № 1. Мерной пипеткой отберите в колбы для титрования 10 мл анализируемой воды, добавьте 2 мл буферного раствора и добавьте по 10 мг (на кончике стеклянного шпателя) эриохрома черного Т. Заполните бюретку стандартным раствором Na-ЭДТА и титруйте исследуемый раствор до перехода окраски из красной в синюю с зеленоватым оттенком. В конце титрования титрант добавляйте медленно (с промежутком 8-5 секунд между каплями), следя за постепенным изменением окраски. Сделав отсчет показания бюретки, следует добавить еще 1 каплю титранта, чтобы убедиться, что окраска больше не изменяется. Титрование повторите до получения трех сходящихся результатов.

Из совокупности результатов титрования найдите среднее арифметическое значение объема титранта и рассчитайте жесткость воды (Ж) по формуле:

$$Ж = \frac{C_H(ЭДТА) \cdot V(ЭДТА)}{V(H_2O)} \cdot 1000 (\text{ммоль/л})$$

Результаты опыта занесите в таблицу.

V(H <sub>2</sub> O), мл	V(ЭДТА), мл	Ж, ммоль/л
10,0		
10,0		
10,0		

Железо (III) как d-элемент с не полностью заполненным d-подуровнем обладает хромофорным действием, поэтому для его определения можно использовать неокрашенные реагенты, к числу которых относятся сульфосалициловая кислота. Окраска сульфосалицилата железа обусловлена переходом электронов с орбиталей, локализованных на лиганде, на орбитали локализованные на атоме металла. Максимум поглощения моноссульфосалицилата железа (III) находится при 510 нм ( $\epsilon = 1,8 \cdot 10^3$ ).

#### ХОД РАБОТЫ:

**Приготовление стандартных растворов.** Готовят шесть стандартных растворов, содержащих 1; 2; 4; 8; 10; 12 мл железа в 50 мл. Для этого в мерные колбы на 50 мл наливают химической пипеткой растворы соли заданной концентрации, добавляют по 30 мл мерным цилиндром 0,01 М раствора сульфосалициловой кислоты и по 5 мл ацетатного буфера химической пипеткой. Объем каждого раствора доводят до 50 мл дистиллированной водой и через 10 минут приступают к измерениям. Определение производят со светофильтром № 5. Размер кювет 30 мм. С данным светофильтром поочередно фотометрируют растворы относительно растворителя (воды). Каждое измерение повторяют 3 раза. По средним значениям строят градуировочный график.

#### Количественное определение в контрольных пробах.

Отбирают 25 мл пробы, доводят 10%-ным раствором аммиаком рН до 6-8, контролируя по универсальной индикаторной бумаге, приливают 1 мл 2н раствора хлорида аммония, 1 мл 20%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, 1мл 10%-го раствора аммиака. Объем доводят до метки дистиллированной водой и через 15 мин фотометрируют при фиолетовом светофильтре (400 – 430 нм – светофильтр №3) в кюветах с толщиной оптического слоя 50 мм по отношению к дистиллированной воде, обработанной как проба.

Концентрацию железа (мг/л) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A}{V} ,$$

где А – содержание железа по графику, мкг;

V – объем пробы взятой для анализа, мл.

**Реактивы:**

1. Сульфосалициловая кислота, 20% раствор.
2.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 2н раствор (107 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  растворить в колбе на 1 л, довести до метки).
3. Аммиак, 10% раствор.
4. Стандартный раствор железа. Навеску соли Мора 0,351 г растворяют в мерной колбе на 500 мл, добавляют 5 мл серной кислоты (плотность 1,84 г/мл) и доводят до метки; в 1 мл раствора содержится 0,1 мг железа. Рабочий раствор готовят разбавлением основного в 20 раз; в 1 мл раствора содержится 0,005 мг железа.

### Работа 6 Фотометрическое определение содержания в природных водах железа с роданид-ионами

**Принцип метода.** Метод основан на взаимодействии ионов железа с роданид-ионами в сильнокислой среде с образованием окрашенного в красный цвет комплексного соединения. Определение проводят после предварительного окисления железа персульфатом аммония в кислой среде. Предел обнаружения железа – 0,05 мг/л. Диапазон измеряемых концентраций без разбавления пробы – 0,05 – 2 мг/л.

**ХОД РАБОТЫ:**

**Построение калибровочного графика.** В ряд мерных колб вместимостью 50 мл вносят 0; 1; 3; 5; 10 мл рабочего стандартного раствора соответственно, что соответствует содержанию железа 0; 5; 15; 25; 50 мкг. Затем, доводят объём до 25 – 30 мл и анализируют на фотоколориметре. Калибровочный график строят в координатах оптическая плотность – содержание железа (мкг).

**Получение экспериментальных результатов.** Отбирают 25 мл воды и помещают в мерную колбу на 50 мл. Затем приливают 1 мл  $\text{HCl}$  (плотность 1,2 г/мл), добавляют несколько кристалликов персульфата аммония, 1 мл 50%-го раствора роданида калия или аммония и доводят объём дистиллированной водой до 50 мл. Через 10 мин фотометрируют при сине-зелёном светофильтре (490нм – светофильтр №5) в кюветах с толщиной оптического слоя 2 – 5 см.

**Вычисление результатов.** Содержание железа (мкг) находят по калибровочному графику.

Концентрацию железа (мг/л) рассчитывают по формуле:

рования, несмотря на несколько меньшую точность (трехкратное измерение объема), характеризуется удобством и быстротой определения (уменьшается количество взвешиваний).

**ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ****Работа 1 Комплексометрическое определение кальция****ХОД РАБОТЫ:**

Получите у лаборанта исследуемый раствор соли кальция в мерной колбе на 50 мл и доведите объём до метки дистиллированной водой. Приготовьте аммиачно-аммонийный буферный раствор, для чего в коническую колбу вместимостью 100 мл отберите мерным цилиндром по 20 мл 20%-ных растворов аммиака и аммония хлорида.

В каждую колбу для титрования внесите по 10 мл исследуемого раствора при помощи аналитической пипетки; затем мерным цилиндром добавьте по 2 мл аммиачно-аммонийного буфера и по 3 капли раствора мурексида. Заполните бюретку стандартным раствором трилона Б с молярной концентрацией 0,025 моль/л и титруйте до перехода вишнево-красной окраски в синюю.

По результатам анализа рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр кальция в исследуемом растворе, а также его массу в 50 мл раствора. Полученные данные занесите в таблицу.

$V(\text{Ca}^{2+})$ , мл	$V(\text{ЭДТА})$ , мл	$C_n(\text{Ca}^{2+})$ , моль/л	$T(\text{Ca}^{2+})$ , г/мл	$m(\text{Ca}^{2+})$ , г
10,0				
10,0				
10,0				

**Работа 2 Определение общей жесткости воды**

**Сущность определения.** Жесткость воды зависит от содержания в ней солей многозарядных катионов, чаще всего  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , и ее выражают суммарным количеством вещества эквивалента этих и других многозарядных катионов в 1 л воды.

продолжительное время, за исключением растворов щелочей, последние при хранении быстро мутнеют вследствие взаимодействия щелочи со стеклом ампулы. Помутневшие растворы щелочей к употреблению непригодны.

Для приготовления титрованных растворов из фиксаналов в горлышко мерной колбы на 1000 мл вставляют воронку, в нее помещают стеклянный боек, на который соответствующим углублением устанавливают ампулу фиксанала. Затем легким ударом ампулы о боек разбивают стекло и, пробив стеклянной палочкой верхнее отверстие в ампуле, переносят вещество в мерную колбу. Ампулу и воронку тщательно моют дистиллированной водой, убирают воронку, добавляют раствор до метки и перемешивают.

Следует подчеркнуть, что при установке титра рабочего раствора необходимо по возможности применять те же методы и условия, какие будут использованы при проведении основного анализа.

По своему назначению титрованные растворы делят на *рабочие* и *исходные*. С помощью рабочих растворов производят титриметрические (объемно-аналитические) определения, узнают количество определяемых веществ в растворах. С помощью же исходных растворов определяют титр и нормальность рабочих растворов.

Титрование при выполнении титриметрических определений производят двумя способами:

а) способом отдельных навесок, при котором берут несколько (2-3) близких по величине навесок анализируемого (или исходного) вещества, помещают каждую в отдельную колбу для титрования, растворяют в произвольном количестве дистиллированной воды и полученные растворы титруют;

б) способом пипетирования - в этом способе навеску анализируемого (или исходного) вещества переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки и тщательно перемешивают, закрыв колбу пробкой. Затем пипеткой берут определенную (аликвотную) часть раствора и титруют ее. Титрование повторяют 3-4 раза.

Необходимо отметить, что способ отдельных навесок будет давать более сопоставимые результаты, так как измерение объема будет производиться только один раз по бюретке. Способ пипети-

$$X = \frac{A}{V},$$

где А – содержание железа по графику, мкг;

V – объем пробы взятой для анализа, мл.

#### **Реактивы:**

1. Роданид аммония или роданид калия, 50% раствор.
2. Персульфат аммония кристаллический.
3. Соляная кислота (плотность 1,12 г/мл).
4. Стандартный раствор железа. 0,351 г соли Мора растворяют в мерной колбе на 500 мл, добавляют 5 мл серной кислоты (плотность 1,84 г/мл) и доводят до метки; в 1 мл раствора содержится 0,1 мг железа. Рабочий раствор готовят разбавлением основного в 20 раз; в 1 мл раствора содержится 0,005 мг железа.

#### **Работа 7 Определение подвижных форм кобальта в почвах с нитрозо-R-солью**

Нитро-R-соль является производной нитрозоафтола-2. Благодаря присутствию сульфогрупп в молекуле нитрозо-R-соли ее комплекс с кобальтом растворим в воде и нерастворим в неполярных растворителях, поэтому нитрозо-R-соль применяют для определения кобальта в водной среде, тогда как нитрозоафтол-2 применяют в экстракционно-фотометрических методах.

Реакцию кобальта с нитрозо-R-солью проводят при нагревании в слабокислой среде в присутствии ацетатного буфера. В ходе реакции  $\text{Co}^{2+}$  окисляется до  $\text{Co}^{3+}$ . Нитрозо-R-соль образует комплексы не только с  $\text{Co}^{3+}$ , но и с  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др. элементами, однако эти комплексы менее прочные, чем с ионами кобальта и легко разрушаются в сильноокислой среде. Влияние железа устраняют добавлением цитрата натрия и смеси фосфорной и азотной кислот.

Почвы классифицируются по содержанию подвижных форм кобальта (таблица).

Таблица. Группировка почв по содержанию подвижных форм микроэлементов (Ринькс, 1963), мг/кг почвы

Степень обеспеченности	Содержание Со, 1 н HNO <sub>3</sub>
<b>МИНЕРАЛЬНЫЕ ПОЧВЫ</b>	
Низкая	1,0
Средняя	1,0 - 3,0
Высока	3,0
<b>ТОРФЯНО-БОЛОТНЫЕ</b>	
Низкая	2,0
Средняя	2,0 - 6,0
Высокая	6,0

#### ХОД РАБОТЫ:

Для определения подвижных форм кобальта взять:

- 1). 25-50 мл 1 н HNO<sub>3</sub> вытяжки по Пейве-Ринькису (при соотношении почва-раствор 1:10, время экстракции 1 ч при взбалтывании на ротаторе);
- 2). 100 мл вытяжки натрия ацетата по Кругловой (1 н раствор CH<sub>3</sub>COONa при содержании CaCO<sub>3</sub> в почве менее 25 % и 2н. CH<sub>3</sub>COONa при содержании CaCO<sub>3</sub> более 25%. Соотношение почва-раствор 1:5, время экстракции 30 мин на ротаторе)
- 3). 50-100 мл аммонийно-ацетатных вытяжек с рН 4,8 по Крупскому и Александровой (1н. CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> буфером рН 4,8 при соотношении почва - раствор 1:5, время экстракции 30 мин на ротаторе).

Затем поместить вытяжку в термостойкий стакан. Прилить 2 мл концентрированной HNO<sub>3</sub> и 2 мл H<sub>2</sub>O, выпарить на закрытой плитке или песчаной бане досуха. Провести вторичную обработку осадка 1 мл концентрированной HNO<sub>3</sub> и 1мл H<sub>2</sub>O и опять выпарить досуха. К осадку прилить 6 мл бидистиллированной воды, подкисленной (1:100) HCl, довести раствор до кипения, прибавить 2 мл маскирующей смеси и кипятить 1 минуту. Реакция раствора должна быть 5,6 - 6,0, в случае необходимости рН установить прикапывая раствор натрия ацетата. Затем к анализируемому раствору прилить 2 мл 0,05%- ного раствора нитрозо-R-соли, 5 мл воды и довести до кипения. Растворы охладить, прилить 3 мл смеси H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> (5 частей концентрированной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и 1 часть HNO<sub>3</sub>

и приготовления их концентрация будет меняться, вследствие того, что гидроксид калия будет вступать в реакцию с оксидом углерода (IV) и парами воды, находящимися в воздухе, хлороводород будет улетучиваться и т. д.

Вещества, которые могут быть использованы для получения растворов с приготовленным титром, называют **исходными (стандартными) веществами**. Последние должны удовлетворять следующим требованиям: вещества должны быть химически чистыми, состав их должен строго соответствовать химической формуле, они должны быть устойчивы в растворе и при хранении в твердом состоянии, для повышения точности концентрации раствора величина их грамм-эквивалента должна быть по возможности наибольшей. К таким веществам относят тетраборат натрия Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O, карбонат натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, щавелевую кислоту H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, оксалат натрия Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, янтарную кислоту H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, хлорид калия KCl, хлорид натрия NaCl, дихромат калия K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и др.

Приготовление титрованных растворов из исходных веществ проводят таким же образом. Навеску вещества, необходимую для получения определенного объема раствора нужной концентрации, рассчитывают по формуле:

$$m = \frac{n \cdot \Xi \cdot V}{1000}$$

Растворы, титр которых находят не по точной навеске, а путем титрования ими раствора того или иного исходного вещества (или наоборот), называют **растворами с установленным титром**. Так, например, титр раствора серной кислоты определяют по тетраборату натрия, концентрацию раствора щелочи - по щавелевой кислоте и т. п.

Титры рабочих растворов могут быть также установлены косвенным путем, например: титр соляной кислоты - по раствору тетрабората натрия, а титр гидроксида калия - по соляной кислоте. Кроме того, в лабораторной практике титрованные растворы готовят, пользуясь "фиксанами" - стандарт-титрами. Фиксанал представляет собой строго определенное количество вещества (или его раствора), помещенного в запаянную ампулу, которое рассчитано для приготовления 1 л (чаще всего) 0,1 н. раствора, Поскольку ампула запаяна, то фиксанал может храниться весьма

В зависимости от характера проводимых определений различают следующие **способы титрования**:

а) прямое титрование, когда определяемый ион непосредственно титруют раствором реагента или наоборот;

б) обратное титрование, при котором к анализируемому раствору приливают некоторый избыток реагента и этот избыток оттитровывают другим реагентом. Данный способ применяют в различных методах титриметрического анализа, в частности в роданометрии;

в) способ замещения, который используют в тех случаях, когда определяемый ион не взаимодействует непосредственно с рабочим раствором, или реагирует с ним в нестехиометрических соотношениях, или же не дает реакции с индикатором. Примером такого способа может служить определение окислителей методом иодометрии.

При любом способе проведения титриметрических определений всегда требуется рабочий титрованный раствор, точное измерение объемов растворов реагирующих веществ, четкое определение точки эквивалентности, правильное вычисление результатов анализа.

### Приготовление исходных и рабочих титрованных растворов

Рабочими титрованными растворами (титрантами) называются растворы с точно известной концентрацией. Титрованные растворы могут быть приготовлены различными способами. Если взять точную навеску нужного вещества ( $m$  г), количественно перенести ее в мерную колбу, растворить и долить дистиллированной водой до метки, а затем закрыть пробкой и перемешать, то получим раствор требуемой концентрации, титр которого будет легко определяться по формуле:

$$T = \frac{m}{V}$$

Титрованные растворы, приготовленные таким способом, называют стандартными растворами или растворами с приготовленным титром. Однако далеко не все вещества могут быть использованы для приготовления таких растворов. Например, гидроксид калия, хлороводород и др. непригодны для приготовления таких растворов, так как в процессе взятия навески

концентрированной) и сразу перемешать. Растворы перенести в градуированные пробирки на 20 мл, довести объем до метки дистиллированной водой и, перемешав, фотометрировать относительно воды в кюветах на 2 см при длине волны 520 - 536 нм (с зеленым светофильтром).

Для построения калибровочного графика в 10 мерных колбочках на 100 мл набирают 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 10 мл рабочего стандартного раствора, содержащего 10 мкг/мл кобальта. Затем в колбочки доливают до 10 мл воды, 2 мл маскирующего раствора, 2 мл 0,05% раствора нитрозо-R-соли и нагревают до кипения. Охлаждают растворы и приливают 3 мл смеси кислот и доводят объем до метки. На основе полученных данных строят калибровочный график, а по нему определяют содержание кобальта в пробах. Расчет содержания кобальта проводят по формуле:

$$X = \frac{a \cdot V_0 \cdot 1000}{H \cdot V_1 \cdot 1000} = \frac{a \cdot V_0}{H \cdot V_1}$$

где  $X$  – содержание кобальта, мг/кг;

$a$  – содержание кобальта (мгк) в пробе, найденное по графику;

$V_0$  – исходный объем вытяжек, мл;

$V_1$  – объем вытяжки, взятый на определение, мл;

$H$  – навеска, г.

### Реактивы:

1. МАСКИРУЮЩИЙ Р-Р: смешать равные объемы 20% раствора цитрата натрия с 40% раствором натрия ацетатом.
2. СМЕСЬ КИСЛОТ: 100 мл концентрированной фосфорной и 20 мл концентрированной азотной кислот.
3. НИТРО-R-СОЛЬ, 0,05% раствор : 0,5 г вещества растворить в бидистиллированной воде и довести объем до 1 л.
4. СТАНДАРТНЫЙ РАСТВОР КОБАЛЬТА (запасной): 0,4770 г кобальта сульфата ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) растворить в бидистиллированной воде, подкислить 1 мл концентрированной серной кислоты и довести объем до 1 л. В 1 мл приготовленного раствора содержится 100 мкг/мл кобальта.
5. РАБОЧИЙ СТАНДАРТНЫЙ РАСТВОР с содержанием 10 мкг/мл кобальта готовят из запасного разведением его в 10 раз. Рабочий стандартный раствор с содержанием 1,0 мкг/мл готовят

разведением 2,5 мл запасного стандартного раствора до 250 мл тем экстрагентом, вытяжка которого исследуется. Разведение 10 мл этого стандартного раствора до 50 мл в соответствующем экстрагенте позволит получить раствор, содержащий 0,2 мкг/мл кобальта. Рабочие стандартные растворы готовят в день анализа.

6. АММОНИЙНО-АЦЕТАТНЫЙ БУФЕР (рН=4,8): 108 мл концентрированной уксусной кислоты разводят до 500-600 мл бидистиллированной водой, приливают 75 мл аммиака, доводят до метки и перемешивают. Стеклянным электродом проверяют рН и при необходимости делают корректировку (на 1 л).

7. АММОНИЙНО-АЦЕТАТНЫЙ БУФЕР (рН 4,5): 108 мл концентрированной уксусной кислоты и 55 мл 25% аммиака на 1 л.

### Работа 8 Определение азота, фосфора и калия из одной навески растительного материала

#### ХОД РАБОТЫ:

**Озоление растительного материала.** Навеску 100-300 мг высушенного и измельченного растительного материала или 500-100 мг сырого растительного материала отвешивают на аналитических весах и помещают в колбу Кьельдаля емкостью 100 мл, заливают 5 мл смеси кислот (4 мл концентрированной серной кислоты + 1 мл 30%-ой хлорной кислоты) и закрывают колпачком или воронкой. Смесь кислот готовят непосредственно перед сжиганием. Дают смеси время 1 час для первоначального озоления пробы, затем колбу подогревают на электроплитке или газовой горелке до появления белых паров. Снимают с плитки, осторожно перемешивают, затем снова нагревают, перемешивают и т.д. пока не исчезнут крупные обуглившиеся комочки и образуется однородная темно-бурая масса. После этого колбу снова ставят на плитку и кипятят до полного обесцвечивания раствора.

Параллельно с озолением пробы растительного материала проводят и холостое сжигание: в колбе Кьельдаля точно также сжигают смесь кислот объемом 5 мл и затем переносят в мерную колбу на 100 мл.

**При озолении необходимо соблюдать меры предосторожности: работать только в вытяжном шкафу при закрытых шторках шкафа, в защитных очках.**

**Подготовка пробы к анализу.** После сжигания колбу с

4. При титровании не должны иметь место побочные реакции.

5. Вещества, мешающие определению точки эквивалентности и протеканию основной реакции, должны отсутствовать.

Область вопросов, которые решаются методами титриметрического анализа, не так уж обширна, но реакции, которые могут быть использованы для этой цели, достаточно многочисленны и разнообразны. Их целесообразно разделить на четыре группы:

**Методы кислотно-основного титрования (нейтрализации):** в основу этих методов положены следующие реакции:



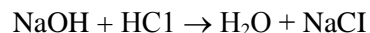
При использовании методов кислотно-основного титрования точка эквивалентности определяется при помощи индикаторов, которые меняют свою окраску в зависимости от реакции среды (величины рН). Этими методами определяют концентрации кислот, щелочей и солей, гидролизующихся в водных растворах.

**Методы окисления-восстановления (редоксиметрия):** основаны на окислительно-восстановительных реакциях, которые протекают между рабочим раствором и определяемым веществом.

**Методы осаждения** основаны на реакциях обмена, при которых определяемый элемент (ион) переходит в осадок. Точку эквивалентности устанавливают различными способами. В зависимости от того, какой реагент используют в качестве рабочего раствора, метод получает соответствующее название. Если используют раствор нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ , то способ называют аргентометрией, если раствор роданида аммония  $\text{NH}_4\text{CNS}$  — роданометрией, при применении раствора соли ртути (I) — меркурометрией и т. д.

**Методы комплексообразования** дают возможность определять целый ряд катионов и анионов, которые обладают способностью образовывать малодиссоциированные комплексные ионы. Особый интерес представляют комплексоны, широко используемые в количественном анализе,— комплексон III (трилон Б).

израсходовано 20,70 мл раствора соляной кислоты. Реакция протекала согласно уравнению:



Нам известно, что 1 мл соляной кислоты содержит 0,03604 г HCl, следовательно, в 20,70 мл будет содержаться  $(20,70 \cdot 0,03604)$  0,7467 г HCl. Зная, что по уравнению реакции на 1 моль HCl (36,46 г) требуется 1 моль гидроксида натрия NaOH (40,00 г), находим количество NaOH:

$$\begin{aligned} 36,46 \text{ г HCl} &\text{ нейтрализуют } 40,00 \text{ г NaOH} \\ 0,7467 \text{ г HCl} &\text{ » } x \text{ г NaOH} \end{aligned}$$

$$x = \frac{40,00 \cdot 0,7467}{36,46} = 0,8194 \text{ (г)}$$

Следовательно, в 20 мл раствора натрия гидроксида содержится 0,8191 г NaOH.

Процесс прибавления раствора соляной кислоты к раствору щелочи, а также любого раствора с известной концентрацией к раствору вещества неизвестной концентрации (или наоборот) называют **титрованием**.

Реакции титриметрических определений должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Момент окончания реакции (точка эквивалентности) должен четко и хорошо определяться. Точка эквивалентности может фиксироваться или по изменению окраски титруемого раствора, или по изменению физико-химических показателей его (электропроводность, окислительно-восстановительный потенциал и др.).

2. Константа равновесия проводимой титриметрической реакции должна быть достаточно велика, а константа обратной реакции по возможности мала. Это условие в данном методе имеет особо важное значение, так как в этом случае не имеется возможности смещать равновесие реакции путем добавления избытка реагента.

3. Скорость аналитической реакции должна быть достаточно велика, чтобы имелась возможность точно фиксировать точку эквивалентности. При реакциях, имеющих небольшую скорость, весьма трудно, а часто даже невозможно определять конец титрования, вследствие чего раствор будет перетитрован.

обесцветившимся раствором охлаждают в вытяжном шкафу. Затем содержимое колбы переносят в мерную колбу на 100 мл, при этом хорошо обмывают дистиллированной водой колпачок или воронку, которым закрывают колбу. Общий объем раствора доводят до 100 мл, тщательно перемешивают. В полученном растворе определяют азот, фосфор и калий.

**Определение азота.** 1-2 мл исследуемого раствора наливают в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют водой примерно до 30-40 мл, приливают 2 мл 25%-го водного раствора сегнетовой соли, перемешивают, добавляют 2 мл реактива Несслера, доводят водой до метки, тщательно, в течение 1 минуты, перемешивают и через 5 минут колориметрируют на ФЭЖе, кювета 50 мм, светофильтр № 4. Аналогично продельывают все операции с холостой пробой. Содержание азота в анализируемом образце определяют по калибровочному графику.

**Определение фосфора.** 1-2 мл исследуемого раствора наливают в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют до 40 мл дистиллированной водой, приливают 2 мл раствора аммония молибденовокислого и хорошо перемешивают, затем добавляют 3 капли свежеприготовленного хлорного олова, доводят водой до метки, перемешивают и через 5 минут колориметрируют на ФЭЖе, кювета 50 мм, светофильтр №8.

Аналогично определяют оптическую плотность и для холостой пробы. Содержание фосфора определяют по калибровочному графику с учетом холостой пробы.

Содержание азота и фосфора вычисляется по следующей формуле:

$$X = \frac{100 \cdot A \cdot V_1}{V_2 \cdot H}$$

где: X – содержание азота или фосфора, %;

A – показания по калибровочному графику, соответствующие показаниям оптической плотности, мг/50 мл;

V<sub>1</sub> – объем, в котором после мокрого озоления растворен образец;

V<sub>2</sub> – объем исследуемого раствора, взятый непосредственно для определения оптической плотности, мл;

H – навеска образца, мг.

**Определение калия.** Калий определяется методом пламенной фотометрии. Содержание калия вычисляется по

следующей формуле:

$$Y = \frac{100 \cdot V \cdot \Pi}{1000 \cdot H}$$

где:  $Y$  – содержание калия в исследуемом образце, %;

$V$  – общий объем раствора после мокрого озоления, 100 мл;

$\Pi$  – показания по калибровочной таблице, соответствующие показаниям пламенного фотометра, мг/л;

1000 – пересчет в мг/л.

#### ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА НА АЗОТ

0,472 г перекристаллизованного и высушенного при 105°C до постоянной массы аммония сульфата перемещают в мерную колбу на 1 л и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор содержит 0,1 мг/мл азота. Этот раствор называют запасным раствором.

Образцовый рабочий раствор готовят из запасного, разбавляя его в 10 раз. Полученный образцовый рабочий раствор содержит 0,01 мг/мл азота. В мерные колбы на 50 мл вносят по 1 мл холостого раствора и приливают разное количество рабочего раствора – 0; 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 4; 6 мл. В каждую мерную колбу добавляют 30 – 40 мл дистиллированной воды, затем 2 мл 25%-го раствора сегнетовой соли, 2 мл реактива Несслера, доводят водой до метки и хорошо, в течение одной минуты, перемешивают. Через 5 минут приготовленные растворы колориметрируют на ФЭКе, кювета 50 мм, светофильтр №4. Все определения делают в трехкратной повторности.

#### ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА НА ФОСФОР

Перекристаллизованный и высушенный до постоянного веса при 105°C калия гидрофосфат массой 0,4387 г, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л. Полученный запасной раствор содержит 0,1 мг/мл фосфора. Образцовый рабочий раствор готовят из запасного, разбавляя его в 100 раз. Полученный рабочий раствор содержит 0,001 мг/мл фосфора.

В мерные колбы на 50 мл наливают по 2 мл холостого раствора, разбавляют дистиллированной водой и добавляют в

градуировочный график зависимости почернения от концентрации. По такому графику затем определяют содержание элемента. Для определения плотности почернения линий на спектрограмме применяют микрофотометр и двухлучевой микрофотометр.

При фотоэлектрическом эмиссионном анализе аналитические линии регистрируют с помощью фотоэлементов. Результат анализа указывается на шкале измерительного прибора или фиксируется на ленте самосписывающего прибора.

#### Тема 4 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1 Сущность, особенности и методы титриметрического анализа

2 Приготовление исходных и рабочих титрованных растворов

Титриметрический анализ имеет ряд преимуществ перед гравиметрическим методом, а именно: скорость выполнения определений, относительную простоту операций, достаточную точность получаемых результатов. Указанные положения ставят титриметрические методы анализа на одно из первых мест в лабораторной практике химических, пищевых, металлургических и других производств. В этом виде анализа взвешивание заменяется измерением объемов как определяемого вещества, так и реагента, который применяется при данном определении.

Сущность его определяется следующим примером: даны два раствора - первый раствор соляной кислоты, содержащий 0,03604 г в 1 мл, и второй раствор гидроксида натрия неизвестной концентрации. Требуется определить, сколько граммов гидроксида натрия содержится в 20 мл этого раствора. Для этого определенный объем раствора (20 мл) гидроксида натрия наливают в коническую колбу, добавляют 2-3 капли индикатора метилового оранжевого и начинают прибавлять по каплям из бюретки раствор соляной кислоты, непрерывно перемешивая содержимое колбы. Реакцию нейтрализации ведут до тех пор, пока раствор не приобретет оранжевую окраску. После этого производят отсчет по шкале бюретки и определяют, сколько миллилитров раствора соляной кислоты израсходовалось на нейтрализацию. Рассчитывают содержание гидроксида натрия NaOH. Допустим, что

сравнении интенсивности спектральных линий образца с интенсивностью линий в спектре стандартного образца, содержание определяемого элемента в котором известно.

Источниками возбуждения могут служить пламя, электрическая дуга, искра, импульсный или электровакуумный разряд. Дуговой разряд дает температуру 5000 – 7000 °С, при котором в возбужденное состояние переходят атомы большинства элементов. В высоковольтной искре с температурой 7000 – 15000 °С возбуждаются атомы элементов с высоким потенциалом возбуждения. Импульсный и электровакуумные разряды используют для возбуждения инертных газов.

По методу регистрации спектра различают несколько видов эмиссионного спектрального анализа. При визуальном анализе качественный состав определяют непосредственным наблюдением видимого спектра. Более точен фотографический анализ, по которому спектр фотографируют на фотопластинку, которую затем рассматривают на спектрографе при качественных определениях или фотометрируют с помощью микрофотометра при количественных определениях. На фотографической пластинке получают фиксированный ряд линий, соответствующих спектральным линиям исследуемого образца, степень почернения которых пропорциональна интенсивности этих линий.

Плотность почернения линий на фотопластинке измеряют с помощью микрофотометров. Световой поток пропускают через незачерненную часть фотопластинки, а затем направляют его на фотоэлемент с гальванометром. Отмечают отклонение стрелки гальванометра по шкале. Затем световой поток пропускают через зачерненную часть пластинки и снова отмечают отклонение стрелки гальванометра.

Плотность почернения определяют по уравнению:

$$S = \lg(I_0/I)$$

где  $I_0$  - интенсивность света, прошедшего через незачерненную часть фотопластинки;

$I$  - интенсивность света, прошедшего через зачерненную часть фотопластинки.

Поскольку плотность почернения пропорциональна концентрации элемента, по показаниям гальванометра строят

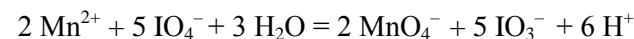
колбы разное количество рабочего раствора: 0; 2; 4; 6; 8; 10 мл. Затем приливают по 2 мл раствора аммония молибденовокислого и по 3 капли свежеприготовленного хлорного олова. Доводят водой до метки, тщательно перемешивают и через 5 минут приготовленные растворы фотоколориметрируют на ФЭКе, кювета 50 мм, светофильтр № 8.

#### Реактивы:

1. Сегнетова соль ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 25%-ный раствор.
2. Реактив Несслера. Используется готовый реактив.
3. Аммоний молибденовокислый ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ): 25 г кристаллогидрата растворяют в 200 г горячей дистиллированной воды. После охлаждения раствор фильтруют через заранее промытый дистиллированной водой плотный фильтр в 1-литровую мерную колбу. Отдельно в термостойкой колбе готовят раствор серной кислоты: к 520 мл дистиллированной воды медленно, осторожно, не допуская перегрева, приливают 280 мл серной кислоты конденсированной. После охлаждения раствор серной кислоты приливают к раствору аммония молибденовокислого, доводят дистиллированной водой до метки и переливают в темную склянку, в которой раствор может сохраняться длительное время.
4. Хлорид олова (II): 0,625 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 25 мл 10%-го раствора  $\text{HCl}$ . Раствор нестойкий, поэтому его готовят в день употребления.

### Работа 9 Определение марганца (II)

**Сущность метода.** Аквакомплексы марганца (II) не поглощают в видимой части спектра, поэтому марганец (II) окисляют до перманганат-иона периодатом калия:



Перманганат-ион поглощает свет при длине волны 525-530 нм. Определению мешают хлорид-ионы.

#### ХОД РАБОТЫ:

Для построения градуировочного графика в пять конических колб вместимостью 100 мл вводят по 30 мл воды, стандартный

раствор соли марганца (0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,7 мг). Добавляют 6 мл серной кислоты, 2 мл фосфорной кислоты и 0,3 г калия периодата. Нагревают растворы до кипения и выдерживают 5 мин, охлаждают. Затем переносят в мерные колбы вместимостью 50 мл и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре при 520 нм. Используют кюветы с толщиной слоя 1-3 см.

Для определения содержания марганца 30 мл анализируемого раствора, содержащего 0,05-0,7 мг  $Mn^{2+}$  и не содержащего хлоридов, помещают в коническую колбу и проводят все операции.

#### Реактивы:

1. Стандартный раствор марганца, 0,1 мг /мл.
2. Калия периодат, кристаллический.
3. Фосфорная кислота, концентрированная.
4. Серная кислота, 3М раствор.

### Работа 10 Определение фосфора

**Сущность метода.** Фосфор в кислой среде образует с молибдат-ионом и ванадат-ионом смешанную молибденованадфосфорную гетерополикислоту оранжевого цвета (поглощение при 400 нм,  $\epsilon = 2,5 \cdot 10^3$ ). Интенсивность окраски увеличивается с течением времени.

#### ХОД РАБОТЫ:

Для построения градуировочного графика в пять мерных колб вместимостью 50 мл вводят по 20 мл дистиллированной воды, стандартный раствор фосфора (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мг). Добавляют 1 мл азотной кислоты, 5 мл молибденованадиевого реагента, выдерживают 3-5 мин, разбавляют водой до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность при 420 нм относительно раствора холостого опыта, который готовят по той же методике, но без добавления раствора фосфора. Кюветы с толщиной слоя 10-30 мм.

Для определения содержания фосфора 20 мл анализируемого раствора помещают в колбу на 50 мл и проводят все указанные операции.

#### Реактивы:

1. Стандартный раствор фосфора, 0,1 мг/ мл. Готовят растворением

линий измерены, поэтому выбор наиболее чувствительных линий не представляет труда. Когда величины сил осцилляторов в спектре элемента неизвестны, можно экспериментально выбрать наиболее чувствительные линии. В результате экспериментальных исследований установлено, что наиболее чувствительные в поглощении линии часто не совпадают с наиболее интенсивными атомными линиями элементов в эмиссионном спектральном анализе, в том числе и в пламенной фотометрии. Объясняется это тем, что интенсивность излучения резонансных линий зависит не только от  $N_i$  и  $f$ , но и от участка спектра. Изменение интенсивности при температурах пламени или дугового разряда практически обусловлено экспоненциальным множителем, определяющим участок спектра, поэтому интенсивность излучения быстро падает в короткую область спектра.

Таким образом, эмиссионный спектр имеет иное распределение резонансных линий по интенсивности, чем спектр поглощения. Более интенсивными в испускании являются резонансные линии с большей длиной волны; более чувствительные в поглощении линии лежат в коротковолновой стороне от наиболее интенсивной в испускании резонансной линии (или совпадают с ней). Для большинства элементов, кроме газов, галогенов и некоторых неметаллов, наиболее интенсивные резонансные линии расположены в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, легко доступных для измерения.

### 2 Эмиссионная спектроскопия

Атомы элементов в возбужденном состоянии испускают излучение со строго определенной длиной волны. Спектры испускания (эмиссионные спектры) для каждого элемента индивидуальны, они состоят из определенного набора характерных линий, по которым можно определять элементный состав вещества и его концентрацию.

При эмиссионном спектральном анализе исследуемую пробу испаряют или сжигают, если это жидкое или твердое вещество, затем подвергают действию высокой температуры или электрического заряда для перевода атомов в возбужденное состояние и регистрируют спектр. Качественный эмиссионный анализ сводится к расшифровке линий в спектре анализируемого образца. Количественный анализ основан на

атомами, проходя через атомный пар, образованный путем испарения и диссоциации соединения определяемых элементов, вводимых в пламя в виде аэрозоля.

Наибольшее распространение получил пламенный способ испарения и атомизации соединений определяемых элементов, хотя в принципе, с успехом могут быть использованы и другие способы. Например: испарение пробы из графитовой кюветы, нагретой до высокой температуры, испарение и создание свободных атомов при помощи квантового или плазменного генератора, а также распыление и атомизация исследуемой пробы в полном катоде.

Все способы получения поглощающих слоев можно отнести к двум группам: равновесным и импульсным. По чувствительности импульсные методы (графитовая кювета, импульсная лампа, лазерный луч) должны превосходить равновесные (пламя, разряд в полном катоде, печь Кинга), т.к. для достижения и поддержания равновесной концентрации элемента в поглощающей ячейке требуется значительно большее количество вещества по сравнению с тем, которое сосредоточено в поглощающей ячейке в каждый момент. При импульсном испарении пробы для создания концентрации паров в ячейке, равной равновесной, потребовалось бы в  $3 \cdot 10^4$  раза меньшее количество веществ, чем в пламени. Но техника регистрации спектров поглощения при импульсном испарении сложнее, чем для равновесных методов, так как в первом случае необходимо регистрировать быстро изменяющийся сигнал, а во втором - постоянный. Поглощение света атомным паром подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера.

Ввиду того, что атомное поглощение соответствует переходам атомов из более низких в более высокие энергетические состояния, величина поглощения зависит от заселенности нижнего уровня, соответствующего наблюдаемой линии. Заселенность возбужденных уровней незначительна по сравнению с заселенностью нижнего уровня, поэтому наибольшее поглощение наблюдается для линий, соответствующих поглощательным переходам с нижнего невозбужденного уровня. Эти линии в атомно-абсорбционном анализе называют резонансными. Коэффициент поглощения пропорционален силе осциллятора  $f$  для данного перехода и концентрации поглощающих атомов на нижнем уровне  $N_i$ .

Для многих элементов силы осцилляторов спектральных

навески 0,439 г  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (х.ч.) в 1 л дистиллированной воды.

2. Молибденованадиевый реагент готовят следующим образом: 40 г молибдата аммония растворяют при нагревании до  $50-60^\circ\text{C}$  в 400 мл воды и добавляют 8 мл  $\text{HNO}_3$  (конц.) (раствор 1); 1,2 г  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  растворяют при нагревании до  $50-60^\circ\text{C}$  в 200 мл воды и добавляют 200 мл  $\text{HNO}_3$  разведенной в соотношении 1:3 (раствор 2); смешивают оба раствора и добавляют 100 мл  $\text{HNO}_3$  (конц.), разведенной в соотношении 1 : 2.

### Работа 11 Определение нитратов в почвах

**Сущность метода.** Реакцию Грисса с успехом используют для определения малых количеств нитратов, нитритов, солей аммония. Нитраты предварительно восстанавливают, а амины окисляют до нитрата, который принимает участие в реакции диазотирования аминов. Поэтому реакция специфична, поскольку диазотирование протекает только в присутствии нитрит-иона.

Нитраты из почв извлекают раствором хлорида калия и восстанавливают гидразином. Для ускорения восстановления применяют соли меди. В качестве диазосоставляющей используют сульфаниловую кислоту (или сульфаниламид), в качестве азосоставляющей –  $\alpha$ -нафтиламин.

#### ХОД РАБОТЫ:

Для построения градуировочного графика в восемь мерных колб вместимостью 250 мл помещают стандартный раствор нитрата калия, что соответствует содержанию азота (0; 1; 2; 3; 4; 6; 8; 10; 12 мг/мл) или в пересчете на массовую долю азота в почве (0; 2; 5; 10; 15; 20; 25; 30 мкг на 1 г почвы). Разбавляют до метки водой. В конические колбы вместимостью 200 мл помещают по 5 мл каждого из приготовленных растворов, добавляют 10 мл раствора натрия пиррофосфата и 10 мл реактива Грисса (раствор 2) и снова перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность при 545 нм относительно раствора градуировочного графика, не содержащего нитрат калия (первый раствор ряда). Кюветы с толщиной слоя 1-3 см.

Для определения нитрата в почве навеску встряхивают с раствором хлорида калия, отфильтровывают и отбирают в колбу 5 мл фильтрата. Далее проводят все указанные операции. Если

значение А выходит за пределы градуировочного графика, разбавляют фильтрат в несколько раз раствором хлорида калия.

#### **Реактивы:**

1. Стандартный раствор калия нитрата, 0,125 мг/мл (0,903 г высушенного при 100-105°C KNO<sub>3</sub> растворяют в 1 л 1М раствора калия хлорида).
2. Реагент Грисса готовят следующим образом: (раствор 1) - в колбу вместимостью 1 л помещают 500 мл воды, 100 мл H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (концентрированной), 5 г сульфаниламида и 1 г нафтиламина, встряхивают смесь до полного растворения и разбавляют до метки водой; раствор хранят в склянке из оранжевого стекла не более 3 месяцев; (раствор 2) - в колбу вместимостью 1 л помещают 250 мл раствора 1 и 0,2 г ЭДТА, разбавляют до метки водой (раствор готовят в день определения).
3. Аммония сульфат, 0,25%-ный раствор (27,5 г (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> растворяют в 1 л воды, хранят не более 3 мес.).
4. Натрия пиррофосфат, 0,5%-ный раствор (5 г Na<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и 8 г NaOH растворяют в 1 л воды, хранят не более 3 месяцев).
5. Калия хлорид, 1 М раствор.

#### **Работа 12 Определение сульфат-ионов в почвах**

Метод основан на извлечении подвижной серы (сульфатной из незасоленных 1н раствором KCl при отношении почвы к раствору 1:2,5 с последующим турбидиметрическим определением её в виде сульфата бария).

#### **ХОД РАБОТЫ:**

Навеску почвы 20 г взвешивают на технических весах, переносят в конические колбы на 250 мл и приливают 50 мл 1н раствора KCl, перемешивают на мешалке в течении 1 часа (или встряхивать течение 3 мин и оставлять на 18-20 часов). Затем фильтруют через складчатый фильтр. Первые 2-3 мл фильтрата отбрасывают. Если фильтрат мутный, то его перефильтровывают. 5-20 мл фильтрата, в зависимости от содержания SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, переносят в мерную колбу на 50 мл. К этому фильтрату добавляют 10 мл осаждающего реактива, доводят раствор до метки и тщательно в течение 30 секунд взбалтывают. Затем фотоколориметрируют на

#### **Тема 3 СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ**

- 1 Атомно-абсорбционный спектральный метод анализа
- 2 Эмиссионная спектроскопия

Спектральные методы анализа основаны на изучении оптических спектров испускания или поглощения. Различают атомно-абсорбционный метод спектрального анализа (анализ по спектрам поглощения) и эмиссионный спектральный анализ (анализ по спектрам испускания). Спектральный анализ широко применяют для качественного и количественного анализа различных веществ. По характеристическим линиям спектра можно определить элементный состав вещества, а интенсивность спектральной линии является мерой концентрации вещества в пробе.

#### **1 Атомно-абсорбционный спектральный метод анализа**

Среди новейших физико-химических методов исследования нужно назвать атомно-абсорбционный анализ. Этим методом можно производить количественное определение большей части элементов периодической системы в различных объектах внешней среды, не прибегая при анализе микро- и макроэлементов к предварительному разделению определяемых элементов или к отделению мешающих примесей, что влечет за собой увеличение погрешности определения и увеличение его трудоемкости. Атомно - абсорбционный спектральный анализ характеризуется высокой избирательностью. Он отличается от длительного и кропотливого химического метода быстротой определения, более простым приготовлением образцов, точностью и чувствительностью.

Принцип атомно-абсорбционного спектрального анализа основан на способности атомов металлов поглощать свет характеристических длин волн.

Характеристические длины волн составляют линейчатый эмиссионный спектр, определенный для каждого элемента. Свет от источника резонансного излучения поглощается свободными

величины рН в масштабе 1 см – 1 единица рН. Кривые буферности почвы: 1 – чистый песок; 2 – дерново-подзолистая почва, горизонт А; 3 – чернозём типичный, горизонт А<sub>1</sub>.

9. Все операции, описанные в п.п. 1 – 8 повторить для чистого песка.
10. Измерить «площадь буферности», т.е. площадь, заключённую между кривыми буферности почвы и песка.
11. По полученным данным рассчитать дозу извести, необходимую для доведения рН почвы до заданного значения (по указанию преподавателя).
12. На графике буферности отложить на оси ординат заданную величину рН и провести через эту точку прямую, параллельную оси абсцисс до пересечения с кривой буферности. Из точки пересечения опустить перпендикуляр на ось абсцисс. Точка на оси абсцисс соответствует тому количеству щёлочи, которое нужно добавить к 10 г почвы, чтобы получить требуемое значение рН.
13. Рассчитать количество CaCO<sub>3</sub>, эквивалентное необходимому количеству щёлочи.

Например, графически найдено, что для создания необходимой величины рН к 10 г почвы следует добавить А мл 0,1Н раствора щёлочи, т.е. А 0,1 мг/экв основания. Тогда к 1г почвы следует добавить  $A \cdot 0,1 / 10 = 0,01 \cdot A$  мг/экв основания.

1 мг/экв основания эквивалентен 50 мг CaCO<sub>3</sub> и, следовательно, на 1г почвы требуется  $0,01 A \cdot 50 = 0,5 A$  CaCO<sub>3</sub>.

Для известкования пахотного слоя почвы на площади 1 га, если вес пахотного слоя принять приблизительно равным 3000 т, потребуется  $0,5 A \cdot 3 \cdot 10^9$  мг CaCO<sub>3</sub> или  $1,5 A \cdot 10$  т CaCO<sub>3</sub> на 1 га.

ФЭКе, светофильтр № 4, кюветы на 50 мм.

Аналогично готовят холостой раствор почвенной вытяжки, только берут воду вместо вытяжки. Содержание SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> определяют по калибровочной прямой.

**Построение калибровочной кривой.** Исходный рабочий раствор содержит в 1 мл 50 мкг серы. Навеску 272 г K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (предварительно перекристаллизованную и высушенную при 105°С) растворяют в 1 л дистиллированной воды. В мерные колбы на 50 мл вносят: 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10 мл образцового раствора, что соответствует: 0; 25; 50; 100; 200; 300; 400 и 500 мкг серы. После прибавляют 10 мл осаждающего реактива, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают 30 секунд и определяют оптическую плотность на ФЭКе, светофильтр № 4, кюветы на 50 мм.

Строят график зависимости оптической плотности от содержания серы. Содержание серы определяют по формуле:

$$A = \frac{Y \cdot a}{Y_1 \cdot H}$$

где А – содержание серы, мг/кг почвы,

У – исходный объём вытяжки, мл,

а – содержание серы, найденное по графику, мкг/50 мл,

У<sub>1</sub> – объём вытяжки, взятый на определение, мл,

Н – навеска почвы, г.

#### ОСАЖДАЮЩИЙ РЕАКТИВ

20 г BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O растворяют в 400 мл воды, добавляют 10 мл концентрированной HCl, 500 мл глицерина, доводят дистиллированной водой до 1 л в мерной колбе, хорошо перемешивают.

## Тема 2 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

- 1 Полярографический метод анализа
- 2 Потенциометрический метод анализа

### 1 Полярографический метод анализа

**Работа с полярографом.** Подготовить капающий ртутный электрод. Дать прогреться полярографу не менее 1 часа.

В электродную ячейку заливают определенное количество фонового электролита (0,1М HCl) и производят полярографирование. К фоновому электролиту добавляют 0,1 мл раствора сульфата меди, снимают полярограмму и отмечают потенциал пика. Потенциал пика является характеристикой анализируемого вещества.

Полярографирование обоих растворов следует производить в одинаковых условиях (с одним и тем же капилляром, с одинаковым периодом капания ртути, при одинаковой концентрации одного и того же фона и при одинаковой чувствительности полярографа). Чувствительность полярографа должна быть такой, чтобы получить пик определяемого компонента в исследуемом растворе высотой 75-100 мм по диаграммной ленте. Определение высоты пика необходимо производить с возможно большой точностью. Концентрация исследуемого компонента определяется высотой пика на переменноточковой полярограмме.

Полярограммы растворов при концентрации определяемых элементов  $10^{-6}$  моль/л и выше обычно представлены пиками, расшифровка которые не представляет трудности, т.к. пики симметричны. Высотой пика является перпендикуляр, опущенный из его вершины на линию фоновой кривой.

**Очистка ртути.** Ртуть, применяемая для капельного электрода должна быть чистой и сухой, не содержать амальгам металлов. Загрязненная и влажная ртуть прилипает к стенкам капилляра и может явиться причиной больших погрешностей в анализах.

Для очистки от механических примесей ртуть фильтруют через бумажный фильтр, в центре которого иглой прокалывают отверстия. После этого ртуть промывают дистиллированной водой

почвы и чистого песка.

### ХОД РАБОТЫ:

1. На технических весах взять семь навесок почвы по 10 г из средней лабораторной пробы, растёртой и пропущенной через сито с диаметром отверстий 1 мм.
2. Перенести почву в плоскодонные колбы ёмкостью 100 мл с пробками.
3. В каждую колбу прилить дистиллированную воду, освобождённую от  $\text{CO}_2$ , в количестве, указанном в таблице.
4. Добавить в три колбы 0,1Н раствор HCl, а в три другие колбы – 0,1Н раствор NaOH в количествах, указанных в таблице:

Таблица

№ колбы	Объёмы приливаемых растворов, мл			рН суспензии
	H <sub>2</sub> O	NaOH	HCl	
1.	13	-	12	
2.	19	-	6	
3.	22	-	3	
4.	25	-	-	
5.	22	3	-	
6.	19	6	-	
7.	13	12	-	

5. Плотно закрыть колбы пробками и встряхивать их на ротаторе в течение 1 часа.
6. Дать суспензии осесть и слить надосадочную жидкость из каждой колбы в стаканчики для потенциометрических определений.
7. Измерить рН суспензий с помощью стеклянного водородного электрода, как указано в разделе 2.1, и занести результаты измерений в таблице, в соответствующую графу.
8. Построить кривую буферности почвы, откладывая по оси абсцисс количество прилитой кислоты и щёлочи в масштабе 1 см – 2 мл 0,1Н раствора, а по оси ординат – соответствующие

3. Перенести навеску в плоскодонную колбу ёмкостью 100 мл, прилить 25 мл 1н раствора KCL и взболтать содержимое колбы на ротаторе в течение 10 мин.
4. Дать более крупным частицам суспензии осесть и слить надосадочную жидкость в стаканчик для потенциометрических измерений.
5. Измерить величину рН солевой вытяжки, как указано в разделе 2.1 настоящего руководства.
6. Рассчитать дозу извести, необходимую для данной почвы, используя таблицу. (Таблица, предусматривает создание в почве слабокислой реакции, которая является оптимальной для большинства сельскохозяйственных культур).

Таблица - Дозы углекислой извести, необходимые для известкования кислых почв, т/га

Механический состав почвы	Реакция почвы и рН солевой вытяжки				
	Сильнокислые 4,5 и менее	Среднекислые		Слабокислые	
		4,6	4,8	5,0	5,2
Супесчаные Легкосуглинистые	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0
Средне суглинистые	6,0	5,5	5,0	4,5	4,0
Тяжело суглинистые	8,0	7,5	6,5	5,5	5,0

### Работа 8 Определение буферности почвы и расчёт дозы извести, необходимое для доведения рН почвы до требуемого значения

Под буферностью почвы понимают способность почв противостоять изменению реакции среды при добавлении к почве кислоты или щёлочи. Одним из способов определения буферности является «нахождение площади буферности», т.е. площади ограниченной графическим кривыми буферности исследуемой

в толстостенной делительной воронке. Для удаления металлов её пропускают через специальную стеклянную воронку (высотой 85-100 см), наполненную 10 %-ной азотной кислотой, затем 2-3 раза через эту же колонку, которую наполняют 5 %-ным раствором нитрата одновалентной ртути в 5%-ной азотной кислоте. Раствор для очистки меняют 3 раза. Затем ртуть промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по лакмусовой бумаге. Промытую ртуть высушивают кусочками фильтровальной бумаги. Затем её протирают ватой, смоченной в спирте. Сухую ртуть фильтруют через бумажный фильтр в чистую сухую склянку, которую плотно закрывают чистой сухой резиновой пробкой.

При работе с ртутью необходимо соблюдать меры предосторожности, чтобы предотвратить отравления: не проливать её на лабораторные столы и пол; электролитическая ячейка и склянки с ртутью должны находиться в эмалированной кювете. По окончании анализа надо тщательно осмотреть кювету, стол и при обнаружении капель ртути немедленно собрать их медной лопаточкой.

*Перед началом работы и по её окончании необходимо, хорошо проветрить помещение.*

### 2 Потенциометрический метод анализа

**Сущность метода.** Потенциометрия относится к электрохимическим методам анализа и объединяет методы, основанные на измерении ЭДС обратимых электрохимических цепей, когда потенциал рабочего электрода близок к равновесному значению. Потенциометрия включает редоксметрию, ионометрию и потенциометрическое титрование.

В потенциометрии электроды играют роль индикаторов. В прямой потенциометрии определяют значение электродного потенциала, вычисляя затем концентрацию определяемого иона в растворе. Этот метод часто используется в рН-метрии. В объемном методе анализа при потенциометрическом титровании цветной индикатор заменяют металлическим электродом. Окончание реакции определяется по резкому изменению электродного потенциала в эквивалентной точке (скачок потенциала).

Величина потенциала электрода зависит от природы электрода, концентрации и природы раствора, в который опущен

электрод, от характера химических реакций, температуры и т.п.

**Равновесный потенциал.** Равновесный электродный потенциал – величина электродного потенциала, возникшая на границе металл – раствор. Его зависимость от концентрации ионов металла в растворе выражается уравнением Нернста:

$$E_x = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln C_{Me} \quad (2.1)$$

где  $E_x$  - стандартный электродный потенциал металлического электрода при данной концентрации ионов металла в растворе;

$E_0$  - стандартный потенциал металлического электрода (при концентрации ионов равной единице);

$C_{Me}$  - концентрация ионов металла;

$R$  - универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314$  Дж/моль·К;

$T$  – температура, К;

$F$  – число Фарадея,  $F = 96500$  Кл;

$n$  – заряд иона металла.

При потенциометрическом анализе используют уравнение (3.1), принимая температуру равной  $+25^{\circ}\text{C}$  и подставляя соответствующие значения  $R$  и  $T$  с учетом коэффициента перехода от натуральных логарифмов к десятичным (2,3026). Тогда уравнение (3.2) будет иметь вид

$$E_x = E_0 + \frac{0,58}{n} \cdot \lg C_{Me} \quad (2.2)$$

Окислительно-восстановительная система характеризуется определенным значением потенциала, фиксируемым платиновым электродом и зависящим от природы системы, от концентрации окисленной и восстановленной формы вещества:

$$E_x = E_0 + \frac{0,58}{n} \cdot \lg \frac{[\text{окисл}]^a [\text{H}^+]^m}{[\text{восст}]^b} \quad (2.3)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $m$  – соответствующие стехиометрические коэффициенты у окислителя, восстановителя и иона водорода из уравнения реакции.

**Стандартные потенциалы.** Для определения значения потенциала используют метод, основанный на сравнении

3. Хлорсеребряный электрод.
4. Магнитная мешалка.
5. Стакан для титрования вместимостью 100 мл.
6. Мерная колба вместимостью 200 мл - 2 шт.
7. Пипетка на 50 мл.
8. Пипетка на 2 мл.
9. Микробюретка на 2 мл.
10. Стандартный раствор  $HCL$  (0,01 моль/л).
11. Раствор  $KCL$  (1 моль/л).
12. Вода дистиллированная.

### Работа 7 Определение потребности почвы в известковании по величине рН солевой вытяжки

Величины рН солевых вытяжек определяют только для почв с кислой или нейтральной реакцией водной суспензии. По этим величинам можно установить, на сколько та или иная почва нуждается в известковании.

Таблица – Потребность в известковании почв

рН солевой вытяжки	Потребность в известковании
4,5	Сильная
4,5 – 5,0	Средняя
5,1 – 5,5	Слабая
5,5	Не нуждается

#### ХОД РАБОТЫ:

1. Приготовить 1н раствор  $KCL$ , используя дистиллированную воду, освобожденную от  $CO_2$ . Если рН полученного раствора больше 6,0 или меньше 5,5 довести его рН до величины 5,5 – 6,0 по индикаторной бумаге, добавляя по каплям 1н раствор  $KOH$  или 1н  $HCL$ .
2. На технических весах взять навеску почвы в количестве 10 г из средней лабораторной пробы, растёртой и пропущенной через сито с диаметром отверстия 1 мм.

Этот график должен иметь вид прямой линии, пересекающей ось  $\alpha$

Так как раствор  $KCL$  и использованная для разбавления дистиллированная вода могли содержать некоторое количество примесей основного или кислотного характера, то для определения количества  $Na_2CO_3$  или  $HCL$  следует аналогично оттитровать «холостую» (контрольную) пробу. Для этого во вторую мерную колбу наливают 2 мл раствора  $KCL$  и доливают колбу до метки дистиллированной водой. На титрование также берут 50 мл раствора.

Количество  $Na_2CO_3$  ( $n Na_2CO_3$  ммоль) или  $HCL$  ( $n HCL$  ммоль) рассчитывают по формулам:

$$n Na_2CO_3 = 4C_{HCL} (V_{экр} - V'_{экр})$$

$$n HCL = 4C_{HCL} (V'_{экр} - V_{экр})$$

где  $C_{HCL}$  - концентрация стандартного раствора  $HCL$ , моль/л;  
 $V'_{экр}$ ,  $V_{экр}$  - эквивалентные объемы титранта (с учетом знаков) при титровании раствора задачи и холостой пробы, мл.

При определении эквивалентного объема титранта расчетным методом достаточно добавления к титруемому раствору всего 1-2 порций стандартного раствора. В этом случае в стакан для титрования наливают пипеткой 50 мл титруемого раствора и измеряют его pH. Затем из бюретки приливают стандартный раствор  $HCL$  до достижения pH=4,3. Записывают объем добавленного титранта  $V_1$  и установившееся значение pH ( $pH_1$ ). После этого добавляют еще 1 мл раствора  $HCL$  и вновь записывают соответствующие значения прилитого объема титранта  $V_2$  и pH ( $pH_2$ ).

Если же начальное значение pH < 4,3, то можно принять  $V_1=0$  и ограничиться одной добавкой титранта объемом 1-2 мл ( $V_2$ ), точно измерив pH раствора до ( $pH_1$ ) и после ( $pH_2$ ) добавления титранта.

Эквивалентный объем стандартного раствора  $HCL$  в обоих случаях рассчитывают по формуле:

$$V_{экр} = V_2 - V_1 / [(V_0 + V_2)/(V_0 + V_1)] \cdot 10^{\Delta pH} - 1$$

где  $\Delta pH = pH_1 - pH_2$ .

#### Аппаратура, реактивы и материалы:

1. pH-метр любой марки.
2. Стекланный электрод.

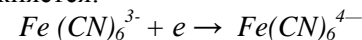
потенциала одного электрода с потенциалом другого. В качестве эталона выбирают водородный электрод. Он представляет собой платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью, насыщенную водородом при нормальном атмосферном давлении и погруженную в раствор с активностью водородных ионов равной 1 моль/л. Водород, адсорбированный платиной, ведет себя по отношению к водородным ионам в растворе так же, как металлический электрод по отношению к своим ионам. Установившееся равновесие соответствует уравнению:



Потенциал водородного электрода условно принимают равным нулю, а любому другому электроду, измеренному по отношению к нему, приписывают потенциал, равный ЭДС гальванического элемента.

**Стандартным электродным потенциалом металла  $E_0$**  называется потенциал электрода, погруженного в раствор соответствующей соли с активностью ионов в 1 г-эquiv, измеренный относительно нормального водородного электрода. Заряд металлического электрода, стоящего в электрохимическом ряду после водорода, будет отрицательным, до водорода - положительным.

**Реальные потенциалы.** В реальных условиях в ряде случаев значения стандартных потенциалов не могут служить для сравнения поведения систем. Обычно анализируемые растворы содержат кроме ионов, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях, и ионы комплексообразователей, способных вступать во взаимодействие с окисленной или восстановленной формой вещества, оказывая влияние на величину окислительно-восстановительных потенциалов. Например, стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  равен +0,77 В; в присутствии цианид-ионов в результате комплексообразования электродный процесс окисления-восстановления осложняется:



и потенциал окислительно-восстановительной системы изменяется до +0,36 В.

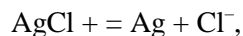
Таким образом, реальный окислительно-восстановительный потенциал – потенциал, зависящий не только от свойств

окислительно-восстановительной системы, но и от среды, в которой протекает реакция. В большинстве случаев его значение определяется только экспериментально. Введение комплексообразователей часто позволяет проводить реакции, которые соответственно стандартным потенциалам не должны протекать. Реальные потенциалы необходимы при определении хода потенциометрического титрования. Вследствие недостаточной изученности реальных потенциалов применяют теоретически вычисленные равновесные потенциалы.

**Электроды.** Все равновесные электроды разделяются на две основные группы, связанные с наличием или отсутствием электродных реакций. Дальнейшая классификация обычно проводится по природе веществ, участвующих в электродном процессе.

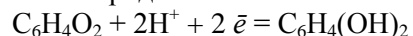
Группа электродов с электрохимической реакцией достаточно представительна. Если в реакции наряду с металлом принимают участие его простые или комплексные ионы, то говорят об электродах I рода. К ним относят и амальгамные. Потенциал таких электродов обратим по ионам металла, выступающим в качестве потенциалопределяющих.

При погружении металла в раствор, анионы которого (Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, S<sub>2</sub><sup>-</sup>) образуют с катионами металла труднорастворимое соединение, покрывающее поверхность металла, получается электрод II рода. Типичным является хлоросеребряный:



потенциал которого обратим по ионам Cl<sup>-</sup>. Стандартные потенциалы электродов I и II рода, созданных на основе одного и того же металла, связаны через произведение растворимости трудно растворимого соединения. Менее распространены электроды III рода, в которых металл контактирует с двумя труднорастворимыми соединениями, обладающими общим анионом.

Металл электрода может непосредственно не участвовать в электродной реакции (Pt, Au), но способствовать передаче электронов между растворимыми Ox- и Red-формами реагента: Cu<sup>2+</sup> + e = Cu<sup>+</sup>; и т.д. Зачастую в окислительно-восстановительную реакцию включаются иные компоненты раствора, в частности H<sup>+</sup>, как в хингидронном электроде:



либо до точки эквивалентности, позволяет выбрать для определения эквивалентного объема титранта (V<sub>экв</sub>) участок кривой титрования в кислой области (при pH < 4,3), где диссоциация угольной кислоты практически подавлена. Для этого при определении малых концентраций как оснований, так и сильных кислот в качестве титранта применяют раствор сильной кислоты (HCL). В первом случае объем находят по участку кривой титрования, лежащему за точкой эквивалентности, во втором - точку эквивалентности вообще не проходят, т.е. титруют методом добавок. В обоих случаях эквивалентный объем титранта можно также найти расчетным методом.

#### ХОД РАБОТЫ:

Анализируемый раствор с низкой концентрацией Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или HCL удобнее готовить непосредственно перед определением из более концентрированного раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или HCL, например, 5 · 10<sup>3</sup> моль/л раствора. Для этого раствор, содержащий не более 0,02 ммоль Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или HCL, переносят в мерную колбу вместимостью 200 мл, добавляют для поддержания постоянной ионной силы 2 мл раствора KCL и доливают колбу до метки дистиллированной водой.

В сухой стакан для титрования наливают пипеткой 50 мл (V<sub>0</sub>) полученного раствора, погружают в него электроды и, перемешивая раствор магнитной мешалкой, приступают к титрованию. Стандартный раствор HCL приливают порциями по 0,2 мл, каждый раз записывая общий объем прилитого титранта (V) и соответствующее значение pH. При титровании растворов с pH > 4,3 запись данных титрования можно начинать после достижения pH = 4,3.

Форма записи результатов анализа :

Объем раствора HCL, мл	pH	V <sub>0</sub> + V, мл	ΔpH = pH <sub>0</sub> - pH*	(V <sub>0</sub> + V) · 10 <sup>ΔpH</sup>

\* За pH<sub>0</sub>, в принципе, можно взять любое значение pH, но удобнее принять его равным близким к значению 4,3.

Для нахождения эквивалентного объема титранта V<sub>экв</sub> строят график в координатах (V<sub>0</sub> + V) · 10<sup>ΔpH</sup> – V.

эквивалентности.

Массы  $J^-$  ( $m J^-$ , мг) и  $Cl^-$  ( $m Cl^-$ , мг) вычисляют по формулам:

$$m J^- = 5V_1 C(AgNO_3) \cdot MJ$$

$$m Cl^- = 5(V_1 - V_2) \cdot C(AgNO_3) \cdot MCl$$

где  $V_1, V_2$  - объемы стандартного раствора  $AgNO_3$ , израсходованные на титрование  $J^-$  (первая точка эквивалентности) и  $J^- + Cl^-$  (вторая точка эквивалентности), мл;  
 $C AgNO_3$  концентрация раствора,  $AgNO_3$ , моль/мл;  
 $MJ: MCl$  - молярные массы йода и хлора, г/моль.

#### Аппаратура, реактивы и материалы:

1. Потенциометрическая установка для компенсационного титрования.
2. Серебряный электрод.
3. Каломельный или хлорсеребряный электрод.
4. Магнитная мешалка.
5. Стакан для титрования вместимостью 50 мл,
6. Микробюретка на 2 мл.
7. Мерная колба вместимостью 50 мл.
8. Пипетка на 10 мл - 2 шт.
9. Стандартный раствор  $AgNO_3$  (0,1 моль/л).
10. Раствор  $Ba(NO_3)_2$  ( $w = 5\%$ ).
11. Раствор  $Na_2S_2O_3$  (насыщ.).

#### Работа 6 Определение малых количеств карбоната натрия и соляной кислоты в разбавленных растворах

**Сущность метода.** Титрование с использованием цветного индикатора оснований и сильных кислот в очень разбавленных растворах часто невозможно или связано с большой ошибкой. Определение точки эквивалентности по интегральной или дифференциальной кривым потенциометрического титрования в этом случае также приводит к ошибочным результатам; в основном, из-за влияния на pH раствора вблизи точки эквивалентности диссоциации угольной кислоты, обычно присутствующей в растворе.

В отличие от указанных методов, метод Грана, основанный на линеаризации участков кривой титрования, лежащих либо после,

Газовые электроды, фактически также относящиеся к окислительно-восстановительным, обычно выделяют в отдельную группу, наиболее важен водородный электрод. Входящая в его состав платинированная платина, катализируя процесс диссоциативной адсорбции  $H_2 = 2Hадс$ , способствует установлению равновесия между  $H^+$  и  $Hадс$ . Водородный электрод, как и хингидронный, используют при определении pH среды.

Значительный научный и практический интерес вызывают электродные системы, в которых отсутствует переход электронов через границу раздела фаз, а происходит неэквивалентный обмен ионами, находящимися в граничащих фазах. Такую систему можно создать, разделив растворы электролита ионселективной мембраной. Результатом установившегося равновесия ионообменного процесса является образование ЭДС на границах мембраны с растворами. Сумма возникающих при этом гальванических потенциалов, измеряемая при помощи электродов сравнения, размещенных в растворах по обе стороны мембраны, представляет собой мембранный потенциал. Конструкции мембранных ионселективных электродов (ИСЭ), созданных на базе различных твердых или жидких мембран, весьма многообразны. Среди ИСЭ с твердой гомогенной некристаллической мембраной наиболее известен стеклянный. Применение ИСЭ в аналитических целях предполагает предварительное построение калибровочного графика по определяемому иону или веществу. Используемые в таких измерениях вольтметры со шкалой, проградуированной в единицах концентраций, называются иономерами.

#### Индикаторные электроды метода нейтрализации.

Электроды, используемые для титрования кислот и оснований, являются индикаторными по отношению к концентрации ионов водорода. Мы рассмотрим два типа электродов: сурьмяный и стеклянный, которые могут с успехом применяться в анализе для реакции нейтрализации и определения pH растворов.

**Сурьмяный электрод  $Sb/Sb_2O_3$**  – электрод второго рода, составленный из металла и его малорастворимой окиси. Этот электрод используется для определения концентрации ионов водорода, так как металлический электрод в присутствии своего малорастворимого оксида выполняет функции водородного электрода.

Достоинства сурьмяного электрода:

- простота и удобство в обращении;
- возможность применения при анализе растворов кислот и щелочей;
- возможность применения при анализе растворов, содержащих электролитические яды - сульфиды, цианиды.

Недостаток сурьмяного электрода: не вполне обратимый электрод и измеряемые им потенциалы не вполне подчиняются уравнению Нернста.

**Стекланный электрод** для измерения рН изобрел в 1909 г. Фриц Габер. Стекланный электрод включает в себя стекланный шарик диаметром 15-20 мм с толщиной стенок 0,06-0,1 мм, изготовленный из стекла, содержащего большое количество щелочных металлов - лития или натрия, и расположенный на конце стеклнной трубки. Если этот шарик заполнить раствором с определенным значением рН и опустить его в анализируемый раствор с другим значением рН, то на поверхности шарика возникает потенциал, величина которого изменяется соответственно разности рН между внутренним и внешним растворами. На поверхности стеклнного электрода устанавливается сложное равновесие, связанное со взаимной диффузией ионов водорода из раствора в стекло и ионов натрия или лития стекла в раствор.

Достоинства стеклнного электрода:

- на точность определений рН не влияет присутствие окислителей или восстановителей;
- на электрод не действуют яды, коллоиды и другие вещества, искажающие точность определений рН;
- позволяет работать с кислыми и щелочными растворами в широком диапазоне рН (от 0 до 12-13).

Недостатки стеклнного электрода:

- нельзя использовать обычную потенциометрическую установку вследствие большого сопротивления электрода;
- при работе обнаруживается явление «потенциал асимметрии стеклнного электрода» - явление, когда обе поверхности стеклнного электрода соприкасаются с растворами, концентрации водородных ионов в которых одинаковы, на внутренней и внешней поверхностях электрода возникают разные потенциалы. Это свидетельствует о различии в свойстве внутренней и

$PPAgCl = 10^{-10}$ ,  $PP AgJ = 10^{-16}$ . При титровании смеси хлорид- и иодид-ионов раствором  $AgNO_3$  сначала осаждается  $AgI$  и лишь после того, как практически все ионы  $I^-$  будут связаны, начинается осаждение  $AgCl$ .

Таким образом, индикаторный электрод, реагирующий на изменение концентрации ионов  $Ag^+$  в растворе (серебряный электрод), покажет два скачка потенциала: первый - соответствующий осаждению  $I^-$ , а второй осаждению  $Cl^-$ .

Для предотвращения образования коллоидных растворов галогенидов серебра и уменьшения адсорбции галогенид-ионов образующимся осадком в титруемый раствор добавляют сильный электролит (обычно нитрат бария).

#### ХОД РАБОТЫ:

Раствор, содержащий не более 0,8 ммоль смеси  $Cl^-$  и  $I^-$ , переносят в мерную колбу на 50 мл, доводят водой до метки и хорошо перемешивают. В стакан для титрования наливают пипеткой аликвотную часть раствора и добавляют такой же объем раствора  $Ba(NO_3)_2$ .

Перед каждым титрованием серебряный электрод очищают от возможной пленки галогенидов серебра. Для этого его на короткое время погружают в раствор  $Na_2S_2O_3$  после чего тщательно промывают дистиллированной водой.

Подготовив серебряный электрод, его погружают с электродом сравнения в титруемый раствор. Включив мешалку, приступают к титрованию раствором  $AgNO_3$ , приливая его по 0,2 мл. В областях обоих скачков потенциала добавляют по 0,05 мл раствора, выжидая после каждого прибавления титранта некоторое время установления ЭДС ячейки.

#### Форма записи результатов титрования:

Объем раствора $AgNO_3$ , мл	$\Delta V$	Э.Д.С. ячейки (E), мВ	$\Delta E$	$\Delta E / \Delta V$

На основании полученных данных строят графики в координатах  $E - V$  и  $\Delta E / \Delta V - V$ , по которым определяют обе точки

0,4М). После прибавления каждой порции щелочи хорошо перемешивать и записать значение по бюретке и значение рН. В области небольших изменений рН прибавить по 0,5 мл, вблизи же ожидаемых точек конца титрования по 0,05 мл. Продолжать титрование до тех пор, пока не будет достигнуто рН скачка. По полученным данным построить график зависимости объема раствора едкого натра от рН и дифференциальную кривую в координатах  $\Delta pH/\Delta V$  от  $V(NaOH, \text{мл})$ . По построенным кривым определить значение рН в эквивалентных точках.

#### Работа 4 Определение салициловой кислоты в сточных водах методом потенциометрического титрования

**Сущность метода.** Метод основан на потенциометрическом титровании салициловой кислоты (СК) раствором щелочи. Точность метода 2,5%.

##### ХОД РАБОТЫ:

Аликвотную часть сточной жидкости (1-10 мл в зависимости от содержания салициловой кислоты) помещают в стакан для титрования, добавляют воду до 50 мл и титруют потенциометрически до резкого скачка потенциала.

**Расчет.** Содержание салициловой кислоты  $X$ , мг/л, находят по формуле

$$X = \frac{a \cdot K \cdot 0,0138}{V \cdot 1000}$$

где  $a$  - объем 0,1 н раствора KOH, пошедшего на титрование, мл;

$K$  - коэффициент для приведения концентрации KOH точно к 0,1Н;

0,0138 - количество СК, соответствующее 1 мл точно 0,1 Н раствора, KOH, мг;

$V$  - объем сточной воды, мл.

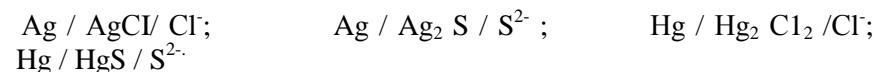
#### Работа 5 Определение содержания хлорид- и иодид- ионов при их совместном присутствии

**Сущность метода.** Определение ионов  $Cl^-$  и  $I^-$  при их совместном присутствии основано на значительном различии растворимостей  $AgCl$  и  $AgI$ .

внешней поверхностей стеклянного электрода из легкоплавкого стекла с большой электропроводимостью, очень тонкими стенками. Чем больше потенциал асимметрии, тем менее устойчивы показания рН.

**Индикаторные электроды методов осаждения и комплексообразования.** В связи с тем что методы осаждения и комплексообразования играют важную роль в химическом анализе, необходимо ознакомиться с двумя типами электродов: серебряными и ртутными, образующими в растворе солей серебра и ртути системы  $Hg / Hg^{2+}$ ;  $Ag / Ag^+$ . С помощью последних можно потенциометрически определить концентрацию ионов серебра и ртути, а также концентрации тех ионов, которые с серебряными и ртутными ионами образуют труднорастворимые соли и комплексы.

Другой тип электродов, используемых при осаждении и комплексообразовании - это металлические электроды, покрытые труднорастворимой солью того же металла: хлористосеребряные, сернистортутиные и т.п., образующие в системе следующие системы, определяющие их потенциалы:



Значения последних зависят от концентрации катиона и аниона труднорастворимой соли в растворе, и поэтому эти электроды используются для определения концентраций ионов металлов и анионов:  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $S^{2-}$ .

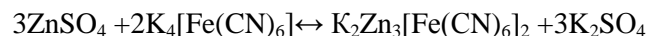
Если раствор насыщен труднорастворимой солью, то концентрация ионов металла вычисляется из произведения растворимости (ПР):

$$[Ag^+] = ПР / [Cl^-]$$

$$E = E_{0 Ag^+/Ag} + 0,58 \lg ПР / [Cl^-]$$

В ряде случаев применяют и индифферентный электрод, вводя при этом в раствор окислительно-восстановительную систему: раствор, содержащий ионы какого-либо металла в двух степенях окисления. Рабочий раствор должен реагировать с одним из ионов окислительно-восстановительной системы, но так, чтобы это взаимодействие имело место только после завершения

основной реакции между определяемым веществом и рабочим раствором. В качестве примера рассмотрим определение цинка путем его осаждения раствором ферроцианида калия с образованием труднорастворимого соединения:



При потенциометрическом титровании цинка ферроцианидом калия ионы цинка не участвуют в процессе установления потенциала платинового электрода. Чтобы сделать возможным процесс титрования, в раствор вводят некоторое количество ферроцианида калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . При образовании малодиссоциируемого соединения  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  в процессе титрования до эквивалентной точки концентрация анионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  значительно ниже, чем концентрация анионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , и соответственно установившемуся соотношению концентраций этих ионов потенциал платинового электрода принимает определенное значение. По окончании реакции осаждения цинка в растворе обнаруживается избыток  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , дающий резкое изменение потенциала системы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , и соответственно скачок потенциала платинового электрода указывает на точку эквивалентности.

Выбор индикаторного электрода ограничивает область применения потенциометрического титрования для реакций осаждения и комплексообразования, так как многие металлические электроды не могут применяться в химическом анализе вследствие ряда существенных недостатков:

1. Пассивируются на воздухе слоем образующихся оксидов, поэтому дают правильные показания потенциала только при больших концентрациях, не регистрируя малых концентраций и их изменения;
2. Неприменимы для анализа растворов, в которых имеются ионы металла, расположенного в ряду напряжений за металлом индикаторного электрода, так как возможно вытеснение из раствора соли одного металла другим.
3. Для анализа кислых растворов не могут в качестве индикаторных электродов использоваться металлы, растворимые в кислотах.

В качестве индикаторных электродов нашли применение ионообменные мембраны, функционирующие как обратимые

Таблица – Данные приближенного титрования (наносить на график синими точками)

<i>N</i> точки	1	2	3	4	5	6	.....
V NaOH, мл							
<i>E</i> , мВ							
$\Delta E / \Delta V$							
$\Delta V / \Delta E$							

Таблица – Данные точного титрования (наносит на график красными точками)

<i>N</i> точки	1	2	3	4	5	6	.....
V NaOH, мл							.....
<i>E</i> , мВ							.....
$\Delta E / \Delta V$							.....
$\Delta V / \Delta E$							.....

4. Построить два графика:  $\Delta E / \Delta V - V$ ,  $\Delta V / \Delta E - V$ . На каждый график нанести данные приближенного и точного титрования. Определить графически точки эквивалентности, соответствующие концу титрования  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , обозначенные соответственно  $V_1$  и  $V_2$

6. Рассчитать массу (мг)  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в исследуемом растворе (объем раствора кислот - 10 мл), по формулам:

$$m_{\text{HCl}} = 36,5 V_1 C_{\text{NaOH}}$$

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60(V_2 - V_1) C_{\text{NaOH}}$$

### Работа 3 Потенциометрическое титрование фосфорной кислоты

#### ХОД РАБОТЫ:

10 мл 0,2М раствора фосфорной кислоты пипеткой налить в стакан на 250 мл, погрузить туда электродную пару, добавить дистиллированной воды так, чтобы электроды погрузились в раствор примерно на 1 см, и приступить к титрованию ( $\text{NaOH}$ ,

Потенциометрический метод анализа позволяет провести количественное определение компонентов в смеси кислот, если константы диссоциации различаются не менее чем на три порядка. Например, при титровании смеси, содержащей соляную и уксусную кислоты, на кривой титрования обнаруживаются два скачка. Первый свидетельствует об окончании титрования  $HCl$ , второй скачок наблюдается при оттитровывании  $CH_3COOH$ .

Главное преимущество потенциометрического метода, по сравнению с другими методами анализа, быстрота и простота проведения измерений. Он позволяет проводить определение в мутных и окрашенных растворах, вязких пастах, в водных и неводных растворителях используя микроэлектроды. Можно проводить потенциометрическое титрование в пробах, где содержание определяемых веществ достигает 0,5-1,0 %.

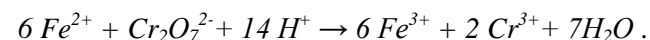
Цель работы - определение содержания соляной и уксусной кислот в их смеси методом потенциометрического титрования. Титрант - 0,1 н. раствор  $NaOH$ .

#### ХОД РАБОТЫ:

1. Получите в два стаканчика раствор для титрования.
2. В первом стаканчике проведете приближенное титрование. Для этого установите стаканчик с раствором на магнитную мешалку, опустите в него магнит и погрузите в исследуемый раствор стеклянный и хлорсеребряный электроды, соединенные с рН-121. Включите магнитное перемешивание и, убедившись, что магнит не задевает электроды, измерьте первое значение Э.Д.С.. Опустите носик бюретки, заполненной 0,1 н раствором  $NaOH$  в стаканчик (так, чтобы он не касался раствора кислот) и порциями по 1 мл добавляйте щелочь в раствор. После добавления каждой порции титранта производите измерение Э.Д.С., дав предварительно установиться показаниям прибора. Данные титрования записываются в таблицу. По достижении второго скачка потенциала продолжайте титрование до тех пор, пока не убедитесь, что дальнейшее изменение Э.Д.С. незначительно.
3. Во втором стаканчике проведите точное титрование. Установив первый скачок при приближенном титровании. В области скачка титрант добавляйте порциями по 0,5 мл, записывая каждый раз показания прибора в таблицу.

электроды к любому иону, например к ионам  $H^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и др., и позволяющие использовать их в потенциометрическом титровании в качестве индикаторных электродов.

**Индикаторные электроды метода окисления – восстановления.** При окислительно-восстановительном титровании индикаторными электродами служат индифферентные металлы: платина, палладий, золото. Наиболее широкое использование в потенциометрии нашел платиновый электрод в виде проволоки, пластинки или сетки. В условиях окислительно-восстановительного процесса платиновый индикаторный электрод принимает потенциал, соответствующий окислительно-восстановительной системе. Рассмотрим титрование раствора железа (II) бихроматом калия по схеме



Концентрация ионов  $Fe^{2+}$  уменьшается, а концентрация ионов  $Fe^{3+}$  увеличивается. При этом потенциал платинового электрода соответствует окислительно-восстановительной системе железа  $E_{Fe^{3+} / Fe^{2+}}$ . После эквивалентной точки ионы железа (II) отсутствуют в растворе, а введенный избыток бихромата калия создает окислительно-восстановительную систему хрома  $E (Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+})$ . Соответственно этому платиновый электрод после эквивалентной точки принимает потенциал окислительно-восстановительной системы хрома. Переход потенциала платинового индикаторного электрода от одной окислительно-восстановительной системы к другой сопровождается скачком потенциала в точке эквивалентности, что указывает на конец титрования.

**Аппаратурное оформление потенциометрии.** В практике потенциометрического анализа используются компенсационный и некомпенсационный методы определения ЭДС электронной пары. Последняя представляет собой индикаторный электрод и электрод сравнения, погруженные в соответствующие растворы. В результате образуется гальванический элемент, в котором происходят химические и концентрационные изменения, вызывающие поляризацию электродов, что ведет к непрерывному

уменьшению ЭДС. ЭДС гальванического элемента определяется непосредственно чувствительными измерительными приборами, последовательно с которыми включается большое и точно известное сопротивление. При включении измерительного прибора в сеть гальванического элемента необходимо, чтобы внешнее сопротивление сети было во много раз больше внутреннего. Тогда о напряжении между электродами элемента можно будет судить по силе тока. Подобная схема позволяет по изменению силы тока в цепи определять изменения Э.Д.С. испытуемого гальванического элемента. Шкала чувствительности прибора может быть отградуирована в милливольтмах - милливольтметры; в амперах - гальванометры; в единицах измерения анализа, например в значениях рН, т.е. эти измерительные приборы выступают в роли индикаторов.

Рассмотрим некомпенсационный метод. Достоинства метода следующие:

- не играет роли абсолютная величина ЭДС гальванического элемента;
- изменение разности потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения в точке эквивалентности можно определить либо по резкому скачку стрелки индикаторного прибора, либо при последовательном движении стрелки прибора по различному размаху ее колебания при одинаковом добавлении рабочего раствора в процессе титрования;
- метод прост по своему аппаратному оформлению.

Недостатки метода:

- отсутствие четкого указания на приближение точки эквивалентности;
- выравнивание разности потенциалов между электродами во времени;
- некоторое расхождение в значениях скачков потенциала при параллельных титрованиях.

Установка для потенциометрического титрования состоит из следующих элементов:

- электродной пары - платиновый индикаторный электрод и вольфрамный электрод сравнения, опущенный в анализируемый раствор;

### Реактивы:

1. Стандартный раствор калия нитрата, 0,1 М.
2. Раствор калия сульфата, 1М.

## Работа 2 Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода. При потенциометрическом титровании могут быть использованы следующие типы химических реакций, в ходе которых изменяется концентрация потенциалопределяющих ионов: реакции кислотно-основного взаимодействия, реакции окисления-восстановления, реакции осаждения и комплексообразования.

При кислотно-основном титровании используют, как правило, стеклянный электрод с Н-функцией (измерительный) и хлорсеребряный (вспомогательный).

Потенциал измерительного электрода в процессе титрования изменяется в соответствии с уравнением Нернста. Если графически изобразить зависимость потенциала электрода от количества добавленного титранта, то получится кривая, по которой можно найти конечную точку (или точки) титрования.

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

В простом и удобном методе Грана точка эквивалентности определяется по графику в координатах  $\Delta V / \Delta E - V$ . Перед точкой эквивалентности и после нее кривая Грана линейна, а сама точка эквивалентности находится как точка пересечения этих прямых. Достоинства и удобства метода Грана особенно заметны при анализе разбавленных растворов, позволяя определить точку эквивалентности с достаточной точностью вследствие линейности графика.

«+m V», то Э.Д.С. составляет +358 мВ или +0,358 В. Если измерение производилось при нажатой кнопке «-mV», ЭДС раствора равно -358 мВ или -0,358 В.

4. После окончания работы необходимо выполнить пункты 4 и 5 предыдущего раздела.

### **Работа 1 Определение нитрат-ионов в почвах с помощью нитрат селективного электрода**

**Сущность метода.** Содержание нитрат-ионов в почвах очень удобно контролировать с помощью нитрат-селективного электрода. Серийный нитрат-селективный электрод ЭМ-NO<sub>3</sub>-01 выполняет электродную функцию в интервале рNO<sub>3</sub> от 0,4 до 4,0 при рН 2,0-9,0. Определению нитрат-иона не мешает 100-кратный молярный избыток хлорида, 500-кратный избыток гидрокарбонат- и ацетат-ионов и 100-кратный избыток фторид- и сульфат-ионов.

#### **ХОД РАБОТЫ:**

Для извлечения нитрат-ионов из почвы 20 г пробы взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, переносят в коническую колбу, приливают 50 мл 1М раствора сульфата калия и перемешивают на механическом ротаторе (встряхивателе) 3 мин. Полученную суспензию используют для определения нитрат-ионов.

Для построения градуировочного графика готовят растворы с рNO<sub>3</sub> 2,0; 3,0 и 4,0. Для этого исходный стандартный 0,1 М раствор нитрата калия (рNO<sub>3</sub> 1,0) разбавляют в 10 раз 1М раствором сульфата калия. Полученный раствор с рNO<sub>3</sub> 2,0 разбавляют в 10 раз 1М раствором калия сульфата и, наконец, полученный раствор с рNO<sub>3</sub> 3,0 разбавляют в 10 раз 1М раствором калия сульфата.

Приготовленные растворы наливают в три чистых сухих стаканчика и измеряют потенциал нитрат-селективного электрода относительно хлор-серебряного электрода сравнения, перенося электроды из раствора с меньшей концентрацией в раствор с более высокой концентрацией. Строят градуировочный график в координатах  $E$  (мВ) - рNO<sub>3</sub>. Измеряют потенциал нитрат селективного электрода в приготовленной вытяжке из почвы и по градуировочному графику находят величину рNO<sub>3</sub>.

- гальванометра, измеряющего ЭДС электродной пары;
- механической мешалки для перемешивания раствора;
- аккумулятора на 1,3 или 2,2 В;
- сопротивления порядка 5000-20000 Ом, устанавливаемого опытным путем; для этой цели рекомендуется использовать штепсельные или декадные магазины сопротивления.

Для некомпенсационного потенциометрического титрования отечественная промышленность изготавливает ламповые потенциометры или ламповые рН-метры и ламповые усилители. Особый интерес для потенциометрии представляют рН-метры, ламповые схемы которых предназначены для усиления малых токов и позволяют измерять разности потенциалов в электрохимических ячейках с очень высоким сопротивлением.

**Ионометрия. Ионоселективные электроды.** Основной задачей ионометрии является разработка, изучение и применение широкого круга ионоселективных электродов, обратимых к большому числу катионов или анионов. Ионометрия находит применение и в практике химического анализа, например, при определении галогенидов в природных водах в связи с нормированием их содержания в питьевой воде.

Ионоселективные электроды получают на основе различных веществ: твердых и жидких ионитов, моно- и поликристаллов, антибиотиков, хелатов. В настоящее время предложено и исследовано несколько десятков типов ионоселективных электродов, многие из которых выпускаются промышленностью. Появление большого числа новых электродов значительно расширило инструментальную базу потенциометрического метода, с помощью которого осуществляется контроль за ионным составом разнообразных сред. Жидкие иониты и хелаты являются наиболее перспективной основой для ионоселективных электродов ввиду того, что их избирательные свойства могут широко варьировать.

### **ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

**Настройка рН-метра для измерения рН.** Проверка и перестройка рН-метра производится по стандартным буферным растворам. Буферными называются растворы, обладающие

определенным значением рН и способные поддерживать его почти постоянным при введении в раствор сильной кислоты или сильного основания. Стандартные буферные растворы готовят из фиксаналов, которые представляют собой запаянные в стеклянные ампулы смеси определенных солей или кислот. Для приготовления стандартного буферного раствора необходимо пробить стеклянными бойками отверстие в ампуле и растворить её содержимое в определенном объеме воды, обычно в одном литре.

Во избежание ошибок, перед помещением электродов в буферный раствор, необходимо тщательно отмыть их дистиллированной водой от предыдущего раствора и аккуратно снять оставшуюся каплю со стеклянного электрода фильтровальной бумагой.

#### **Определение крутизны водородной функции стеклянного электрода.**

1. Приготовить из фиксаналов серию буферных растворов с рН: 1,68; 3,56; 4,01; 6,85; 9,18.
2. Для каждого буферного раствора измерить величину потенциала электродной системы.
3. Построить график экспериментальной зависимости потенциала  $\varphi$  от рН и определить крутизну электродной функции в мВ/рН согласно уравнению:  $\varphi$  потенциала (мВ) =  $\varphi_0$ (мВ) – S {мВ/ рН} · рН
4. Сравнить полученное значение рН с теоретически рассчитанной величиной.

#### **Порядок работы на рН-121**

рН-121 - милливольтметр - прибор, предназначенный для определения величины рН, рNa, рК, рI и окислительно-восстановительных потенциалов.

#### **Измерение рН растворов**

1. При ручной термокомпенсации нажать кнопку «О, t» (кнопка должна быть отжата) и ручкой «температура раствора» установить стрелку показывающего прибора против отметки, соответствующей показанию термометра, опущенного в исследуемый раствор. Отсчет берется по верхней шкале, проградуированной от 0 до 100.
2. Нажать кнопку диапазона «-1-14» и кнопку «рН». По нижней шкале показывающего прибора, проградуированного от -1 до 14, произвести примерное измерение величины рН раствора.
3. Для определения точного значения рН раствора необходимо

нажать кнопку выбора диапазона, соответствующего значению измеряемого рН. Измерение может производиться в следующих узких диапазонах: «-1-4»; «4-9»; «9-14». Отсчет показаний следует производить по верхней шкале показывающего прибора, руководствуясь отцифровкой, соответствующей выбранному диапазону. Например, для измерения «неточного» значения рН нажимаем кнопку широкого диапазона «-1-14» и кнопку «рН». По нижней шкале определяем, что рН раствора примерно равно 6,8. Таким образом, эта величина находится в диапазоне «4-9». Для определения точного значения рН нажимаем кнопку диапазон «4-9» и по верхней шкале находим значение рН, равное 6,78.

4. При замене контролируемого раствора и по окончании измерения должна быть нажата кнопка «0, t».

5. После каждого измерения электроды необходимо промывать дистиллированной водой, а после окончания работы опустить в стакан с дистиллированной водой.

#### **Измерение ЭДС растворов**

1. Установить температуру исследуемого раствора.
2. Нажать кнопку широкого диапазона измерений «-1-14» и кнопку «+mV» или «-mV». Произвести отсчет показаний по нижней шкале. Таким образом производится измерение приблизительного значения ЭДС раствора.
3. Нажать кнопку соответствующего «узкого» диапазона: «-1-4», «4-9», «9-14» и произвести отсчет показаний по верхней шкале показывающего прибора, руководствуясь отцифровкой, соответствующей выбранному диапазону. Полученные показания необходимо умножить на 100. Например, для определения приблизительного значения Э.Д.С. раствора необходимо нажать кнопку «широкого» диапазона «-1-14» и кнопку «+mV». Если произойдет «зашкаливание», то нужно нажать кнопку «-mV». По нижней шкале определить величину Э.Д.С. Предположим, что она составляет 3,6, т.е. находится в диапазоне «-1-4». Нажимаем кнопку диапазона «-1-4» и производим отсчет показания по верхней шкале. Она составляет 3,58. Полученную величину умножаем на 100. Таким образом, если измерение производилось при нажатой кнопке