



**Негосударственное частное образовательное учреждение
высшего образования
«Технический университет УГМК»**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Направление подготовки

22.03.02 Metallurgy

Профиль подготовки

Metallurgy of non-ferrous metals

Уровень высшего образования

Applied Bachelor

Рассмотрено на заседании кафедры Metallurgy
Одобрено Методическим советом университета 30 июня 2021 г., протокол № 4

г. Верхняя Пышма
2021

Задания и методические указания к выполнению лабораторных работ составлены в соответствии с рабочей программой дисциплины «Физико-химические методы анализа».

Код направления и уровня подготовки	Название направления	Реквизиты приказа Министерства образования и науки Российской Федерации об утверждении и вводе в действие ФГОС ВО	
		Дата	Номер приказа
22.03.02	Металлургия	04.12.2015	1427
Автор – разработчик	Федоровых Н.В.		
Заведующий кафедрой «Металлургия»	Мастюгин Сергей Аркадьевич, д-р техн. наук, доц.		
Продолжительность модуля/дисциплины:	108 часов (3 ЗЕ)		
Место проведения	Мобильная учебная аудитория (424), Лаборатория химических и физико-химических методов анализа (54/1)		
Цель модуля/дисциплины:	<p>– расширение и углубление знаний о химических свойствах элементов и их соединений, входящих в состав сырья, промежуточных и конечных продуктов металлургического производства;</p> <p>– ознакомление с теоретическими основами ряда физико-химических методов анализа, с основными характеристиками и областью применения современных физико-химических методов анализа и тенденции их развития;</p> <p>– изучение характеристик важнейших спектральных, электрохимических и хроматографических методов, используемых для анализа в металлургии</p>		

Лабораторные работы по дисциплине «Физико-химические методы анализа» предусмотрены в объеме 26 часов (очная форма обучения) и в объеме 4 часа (заочная форма обучения).

Лабораторный практикум включает в себя 8 лабораторных работ (очная форма обучения) и 1 лабораторную работу (заочная форма обучения) по основным разделам курса и направлен на углубленное изучение теоретического материала и на приобретение умения, навыков и опыта проведения эксперимента, анализа и обработки его результатов.

При подготовке к выполнению лабораторных работ используются методические указания, в которых описаны методы исследования, условия проведения опытов и сформулированы вопросы и задания к лабораторным работам. С целью оценки уровня освоения материала по каждой лабораторной работе составляется отчет, на основании которого проводится защита лабораторной работы.

Лабораторные работы для очной формы обучения

Код раздела, темы	Номер работы	Наименование работы	Время на выполнение работы (час.)
P2	1	Фотометрическое определение железа в водном растворе с помощью фозлектроколориметра	4
P2	2	Фотометрическое определение кремния, марганца, никеля и хрома в растворах	4
P4	3	Определение цинка и магния методом ионного обмена	4
P3	4	Электрогравиметрическое определение меди и свинца методом внешнего электролиза	4
P3	5	Электрогравиметрическое определение меди в никеле методом внутреннего электролиза	4
P2	6	Определение меди (II) в виде аммиачного комплекса	2
P2	7	Определение железа (II) сульфосалициловой кислотой	2
P2	8	Определение хрома (VI) и марганца (VII) при совместном присутствии	2
Всего:			26

Лабораторные работы для заочной формы обучения

Код раздела, темы	Номер работы	Наименование работы	Время на выполнение работы (час.)
P3	1	Электрогравиметрическое определение меди и свинца методом внешнего электролиза	4
Всего:			4

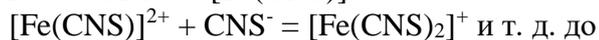
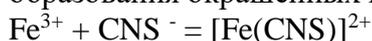
Лабораторная работа №1

Тема: Фотометрическое определение железа в водном растворе с помощью фотоэлектроколориметра

Цель работы: ознакомиться с комплексом исследований, определяющих возможность фотометрических измерений и освоить методику фотометрических определений на фотоэлектроколориметрах.

Сущность метода

Метод заключается в определении содержания определяемого вещества путём сравнения интенсивности окраски его раствора с интенсивностью окраски стандартного раствора с помощью фотоэлектроколориметра, что значительно повышает точность анализа, что значительно повышает точность анализа по сравнению с визуальным колориметрированием. Фотоколориметрическое определение железа основано на образовании окрашенных комплексных соединений железа (III) с CNS-ионом. Окрашивание раствора, содержащего ион Fe^{3+} , проводят путём добавления к нему раствора тиоцианата (роданида) калия или аммония. При этом раствор окрашивается в красный цвет. Ион железа (III) с тиоцианат-ионами в зависимости от их концентрации образует несколько комплексных соединений. В растворе могут существовать тиоцианатные комплексы с координационным числом от 1 до 6. Реакция образования окрашенных комплексов железа проходит по следующей схеме:



При повышении концентрации тиоцианат-ионов в растворе интенсивность окраски комплекса увеличивается. Поэтому при анализе к обоим сравниваемым растворам следует прибавлять совершенно одинаковый избыток реактива.

Соли железа (III), особенно, в разбавленных растворах, подверженных гидролизу, концентрация ионов железа в растворе при этом уменьшается, что приводит к ослаблению окраски раствора.

Во избежание этого гидролиз, подавляют добавлением азотной кислоты. Определению железа с тиоцианат-ионами мешают, прежде всего, те вещества, которые связывают в комплекс ион железа (III) или ион тиоцианата, а также восстановители, способные восстанавливать Fe^{3+} до Fe^{2+} , и большое количество окислителей, разрушающих тиоцианат-ион.

Определение содержания железа в исследуемом растворе можно провести по методу сравнения, стандартной добавки и градуировочного графика. Первые два метода требуют строгого выполнения основного закона фотометрии. Поэтому перед анализом следует проверить выполнимость этого закона для определения железа в виде тиоцианатного комплекса.

Нижний предел диапазона определяемых содержаний данного метода в отношении железа равен 510-5 мг/мл.

Приборы и реактивы

1. Фотоколориметр КФК-2 или другой марки.
2. Колба мерная объемом 100мл, 3 шт.
3. Колба мерная объемом 50мл, 5 шт.
4. Цилиндр мерный объемом 20 мл, 1 шт.
5. Пипетка градуированная.
6. Капельная пипетка, 1 шт.
7. Химический стакан, 1 шт.
8. Кислота азотная плотностью 1,4.
9. Раствор смеси KCNS (или NH_4CNS) и H_2SO_4 , 10%.

Ход работы

Получают у лаборанта в двух мерных колбах объемом 100 мл стандартный и испытуемый растворы железа (III). Полученные растворы доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Титр полученного стандартного раствора равен 0,05 мг/мл. 1. Снятие и построение кривой светопоглощения тиоцианатного комплекса железа (выбор светофильтра). В мерную колбу на 100 мл отбирают пипеткой 5мл стандартного раствора железа, добавляют 10 мл смеси KCN и H₂SO₄, 3 - 4 капли HNO₃, доводят до метки водой, перемешивают и заполняют этим раствором кювету с толщиной поглощающего слоя $l = 10$ мм. Рабочие поверхности кювет должны перед каждым измерением тщательно протираться фильтровальной бумагой. При установке кювет в кюветодержатели прибора нельзя касаться пальцами рабочих участков кювет. В соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора производят замеры величины светопоглощения A и коэффициента светопропускания $T\%$, приготовленного выше раствора с каждым из имеющихся в приборе - светофильтров № 3, 4, 5, 6, 7. Полученные данные сводят в таблицу и по ним строят график зависимости $A=f(\lambda)$ и $T=f(\lambda)$. Длины волн пропускания, характеризующие светофильтры, даны в приложении. По построенному графику подбирают светофильтр, которому соответствует максимум A и минимум T . Далее все остальные измерения на приборе производят только с этим выбранным светофильтром!

2. Проверка выполнимости закона Бугера-Ламберта-Бера к раствору тиоцианатного комплекса железа. Закон Бунгера-Ламберта-Бера выполняется для раствора тиоцианатного комплекса железа, если построенные для него графики зависимости $A = f(l)$ и $A = f(c)$ линейные и исходят из начала координат.

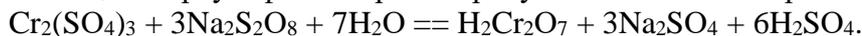
Для построения графика зависимости светопоглощения тиоцианатного комплекса железа от толщины поглощающего слоя, измеряют светопоглощение раствора, приготовленным для снятия кривой светопоглощения, в трех кюветах, имеющих толщину поглощающего слоя 5, 10 и 20 мм.

Полученные данные сводят в таблицу и по ним строят график в координатах « $A - l$ » и делают вывод о выполнимости закона Бугера- Ламберта-Бера. Для построение графика зависимости светопоглощения от концентрации железа, в четыре мерные колбы объемом 50 мл отмерить градуированной пипеткой 1,0 мл; 2,0 мл; 3,0 мл; 4 мл стандартного раствора железа. В каждую колбу добавить 4-5 капель азотной кислоты и 10 мл смеси тиоционата с серной кислотой. Растворы в колбах довести до метки водой и тщательно перемешать. Затем измерить светопоглощение каждого из полученных растворов A_1, A_2, A_3, A_4 (соответственно) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм с выбранным светофильтром. Полученные данные занести в таблицу и по ним построить график в координатах $A= f(V(Fe))$, который полностью соответствует графику $A= f(C(Fe))$, поскольку $C(Fe)$ в растворах стандартной серии, пропорциональна взятым для их приготовления объемам исходного стандартного раствора железа, то ось концентрации можно проградуировать в мл. По виду графика следует сделать вывод о выполнимости закона Бугера-Ламберта-Бера. Этот же график далее используют для определения концентрациями железа в исследуемом растворе по методу градуировочного графика.

3. *Определение концентрации железа в исследуемом растворе* проводят двумя способами – сравнения и стандартной серии.

Способ сравнения. В нем сравнивают светопоглощение 4 мл исследуемого и 4 мл стандартного растворов, окрашенных и разбавленных в мерных колбах на 50 мл, как указывалось выше. Стандартный раствор берут из предыдущего опыта, а исследуемый готовят из исходного исследуемого раствора. Затем измеряют оптическую плотность полученного окрашенного раствора A_x с выбранным светофильтром в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Полученное значение сравнивают со значением A_4 из предыдущего опыта. Расчет содержания железа (мг) производят по формуле:

5) *окрашивание раствора хрома* основано на определении ионов хрома (III) в бихромат-ионы с помощью персульфата натрия в присутствии катализатора нитрата серебра:



Образующиеся при этом дихромат-ионы обладают высоким окислительным потенциалом и способны окислять органический реактив *дифенилкарбазид*,



окисленная форма которого окрашивает водный раствор в красно-фиолетовый цвет, по интенсивности которого и судят о концентрации хрома в анализируемом растворе.

Фотокolorиметрическое определение всех перечисленных элементов производится *по методу добавок*, который представляет собой разновидность метода сравнения и, как и последний, пригоден при строгом соблюдении закона Бугера-Ламберта-Бера.

Порядок выполнения работы

1. Определение кремния

Приборы и реактивы

1. Фотоэлектрокolorиметр КФК-ХЛ-4 или другой марки.
2. Колба мерная объемом 10 мл, 3 шт.
3. Колба коническая объемом 150 мл, 2 шт.
4. Пипетка объемом 5 мл.
5. Микродозатор объемом 100 мкл (0,1 мл) (см. приложение).
6. Цилиндр мерный,
7. Пипетка капельная.
8. Серная кислота - 0,25М и 4М растворы.
9. Молибдат аммония - 5%-ный раствор.
10. Хлорид олова (II) - 2%-ный раствор.
11. Стандартный раствор силиката натрия.

Ход анализа

В мерную колбу на 100 мл получают у лаборанта исследуемый раствор кремния, доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Отбирают пипеткой две аликвоты исследуемого раствора по 5 мл этого раствора и помещают их в конические колбы № 1 и 2 соответственно. В колбу № 2 при помощи микродозатора добавляют 0,1 мл стандартного раствора силиката натрия. Затем в каждую колбу прибавляют по 10 мл воды, 10 мл серной кислоты, 0,25 М и 10 мл молибдата аммония. Содержимое колб тщательно перемешивают и оставляют на 5 мин для полноты завершения реакции. По истечении 5 мин к растворам приливают по 20 мл серной кислоты 4М для предотвращения восстановления избыточного молибдата аммония; перемешивают и прибавляют по 2 мл раствора хлорида олова (II). Последний приливают медленно при перемешивании.

Полученные синие растворы количественно переносят в мерные колбы на 100 мл № 1 и 2 соответственно, доводят до метки водой, перемешивают и фотометрируют при красном светофильтре и подобранной кювете.

Расчет массы кремния проводят по формуле:

$$m_x = \frac{T_{cm} \times V_{cm} \times A_1}{A_2 - A_1} \times \frac{V_{mk}}{V_{nun}}, \text{ г}$$

где T_{cm} - титр стандартного раствора кремния, равный 0,00041/мл; V_{cm} - объем добавки стандартного раствора, мл; A_1 - оптическая плотность исследуемого раствора; A_2 - оптическая плотность исследуемого раствора с добавкой; V_{mk} - объем мерной колбы, мл; V_{pip} - объем пипетки (аликвоты) исследуемого раствора, мл.

2. Определение марганца

Приборы и реактивы

1. Фотоколориметр КФК-ХЛ-4 или другой марки.
2. Колба мерная объемом 100мл, 2 шт.
3. Колба коническая объемом 150 мл, 2 шт.
4. Пипетка объемом 10 мл, 1 шт.
5. Цилиндр мерный.
6. Капельная пипетка.
7. Микродозатор объемом 100 мкл (0,1 мл) (см. приложение).
8. Серная кислота, раствор 1 моль/л.
9. Нитрат серебра - 0,5 % -ный раствор.
10. Персульфат натрия -5 %-ный свежеприготовленный раствор.

Ход анализа

Две аликвоты по 10 мл исследуемого раствора пипеткой помещают в конические колбы № 1 и 2 соответственно. В колбу № 2 при помощи микродозатора добавляют 0,1 мл (100 мкл) стандартного раствора, содержащего фосфор и марганец. Затем в обе колбы прибавляют по 10 мл серной кислоты, 5 мл нитрата серебра и 5 мл персульфата натрия. Растворы нагревают на электроплитке и кипятят 5 мин, охлаждают под струёй воды до комнатной температуры и количественно переносят в мерные колбы на 100 мл № 1 и 2 соответственно. Доливают до метки водой, перемешивают и измеряют оптические плотности A_1 и A_2 соответственно при зеленом светофильтре и подобранной кювете.

Расчет содержания марганца аналогичен расчету содержания кремния (п. 1).

3. Определение фосфора

Приборы и реактивы

1. Фотоколориметр КФК-ХЛ-4 или другой марки.
2. Водяная баня с температурой воды 60°C.
3. Колба мерная объемом 100 мл, 3 шт.
4. Колба коническая объемом 150 мл, 2шт.
5. Пипетка объемом 10 мл.
6. Микродозатор (см. приложение) объемом 100 мкл (0,1 мл).
7. Цилиндр мерный; 2 шт.
8. Капельная пипетка.
9. 5%-ный раствор молибдата аммония в соляной кислоте
10. Сульфит натрия сухой.

Ход анализа

В мерную колбу на 100 мл получают у лаборанта исследуемый раствор, содержащий фосфор и марганец, доводят до метки водой, перемешивают.

Отбирают 2 аликвоты этого раствора пипеткой на 10 мл и помещают их в конические колбы № 1 и № 2 соответственно. В колбу № 2 при помощи микродозатора добавляют 0,1 мл (100 мкл) стандартного раствора, содержащего фосфор и марганец. Затем в каждую колбу добавляют при перемешивании по 6 мл смеси молибдата аммония с соляной кислотой. Растворы нагревают на

водяной бане и добавляют периодически порциями примерно, по 0,1 г сульфата натрия (**в вытяжном шкафу при включенной тяге!**), каждый раз перемешивая раствор, до тех пор, пока не получится чисто синий цвет раствора.

Полученные синие растворы количественно переносят в мерные колбы на 100 мл №1 и №2 соответственно, доливают до метки водой, перемешивают и измеряют оптические плотности A_2 и A_1 соответственно на фотоколориметре при красном светофильтре и подобранной кювете.

Расчет массы фосфора аналогичен расчету содержания кремния (п. 1).

4. Определение никеля

Приборы и реактивы

1. Фотоэлектроколориметр КФК-ХЛ-4 или другой марки.
2. Колба мерная объемом 100 мл, 3 шт.
3. Пипетка объемом 10 мл.
4. Микродозатор объемом 100 мкл (0,1 мл) (см. приложение).
5. Цилиндр мерный.
6. Сегнетова соль (виннокислый калий-натрий) - 5 % щелочной раствор.
7. Персульфат аммония (натрия) - 7% свежеприготовленный раствор.
8. Диметилглиоксим (ДМГО) - 1% спиртовой раствор.
9. Капельная пипетка.

Ход анализа

В мерную колбу на 100 мл получают у лаборанта исследуемый раствор, содержащий никель, и хром, доливают до метки водой, тщательно перемешивают.

Для определения никеля отбирают пипеткой две аликвоты по 10 мл исследуемого раствора и помещают их в мерные колбы объемом 100 мл №1 и 2 соответственно. В колбу № 2 при помощи дозатора добавляют 0,1 мл стандартного раствора, содержащего никель и хром. Затем в обе колбы прибавляют 5 мл растворов диметилглиоксима, сегнетовой соли и 10 мл персульфата аммония при энергичном перемешивании.

Полученные окрашенные растворы разбавляют до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают, измеряют оптические плотности A_2 и A_1 с помощью фотоколориметра при желто-зеленом светофильтре.

Расчет содержания никеля аналогичен расчету содержания кремния (п. 1).

5. Определение хрома

Приборы и реактивы

1. Фотоэлектроколориметр КФК-ХЛ-4 или другой марки
2. Колба, мерная объемом 100 мл, 2 шт.
3. Колба коническая объемом 150 мл, 2 шт.
4. Пипетка объемом 5 мл.
5. Микродозатор объемом 100 мкл (0,1 мл)
6. Цилиндр мерный.
7. Кислота серная - 1 моль/л.
8. Персульфат аммония - 7 %-ный свежеприготовленный раствор.
9. Нитрат серебра - 0,5 %-ный раствор.
10. Дифенилкарбазид - насыщенный спиртовой раствор.
11. Стандартный раствор, содержащий хром и никель, концентрация хрома 0,0004 г/мл.

Ход анализа

Отбирают пипеткой две порции по 5 мл исследуемого раствора и помещают их в конические колбы № 1 и 2 соответственно. В колбу № 2 при помощи микродозатора добавляют 0,1 мл

стандартного раствора, содержащего хром и никель. Затем в обе колбы прибавляют по 20 мл серной кислоты, 5 мл персульфата аммония (натрия) и 5 мл нитрата серебра. Растворы нагревают на электроплитке и кипятят не менее 5 мин для разложения избытка персульфата. После этого растворы охлаждают под струей воды до комнатной температуры и прибавляют к ним по 10 мл спиртового раствора дифенилкарбазида.

Полученные окрашенные растворы количественно переносят в мерные колбы, вместимостью 100 мл № 1 и № 2 соответственно. Измеряют абсорбционности A_2 и A_1 соответственно на фотоколориметре при зеленом светофильтре и подобранной кювете.

Расчет содержания хрома аналогичен расчету содержания кремния (п. 1).

Лабораторная работа №3

Тема: Определение цинка и магния методом ионного обмена

Цель работы: изучение анализа с использованием анионитной хроматографической колонки на примере определения цинка и магния в водном растворе при совместном присутствии.

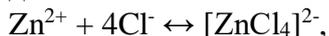
Сущность метода

Разделение элементов в сильноокислых растворах можно выполнить при помощи анионитов, которые поглощают из растворов все элементы, образующие анионы. Элементы, входящие в состав анионов, отделяются таким образом от элементов необразующих анионы и остающихся в растворе. На этом основано разделение и количественное определение цинка и магния при их совместном присутствии в растворе, поскольку цинк, образующий хлоридный комплекс, связывается анионитом, а магний, не образующий подобного комплекса, остается в растворе, пропущенном через анионитную колонку. Процесс разделения начинают с регенерации анионита в хроматографической колонке путем его промывания раствором соляной кислоты. При этом анионит приобретает состав, который условно можно выразить формулой RCl и способен диссоциировать по схеме

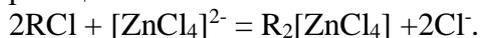


где R^+ - высокомолекулярный катион.

Анализируемый раствор обрабатывают соляной кислотой. При этом ион цинка Zn^{2+} при достаточно высокой концентрации хлорид ионов образует комплексный анион

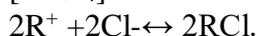
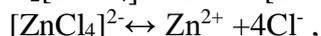


а магний остается в виде катиона Mg^{2+} . Пропускание через колонку с анионитом анализируемого раствора, содержащего ионы $[ZnCl_4]^{2-}$ и Mg^{2+} , приводит к ионообменной реакции



Анионный комплекс цинка задерживается анионитом, а выходящий из колонки раствор (1-й элюат) содержит только магний в виде Mg^{2+} .

Промывание колонки водой приводит к понижению концентрации хлорид ионов, что вызывает диссоциацию сорбированной комплексной соли и ее ионов



Или суммарно



В результате анионит переходит в первоначальную форму, а катионы Zn^{2+} оказываются в растворе (2-й элюат), вытекающем из колонки.

Определение ионов магния и цинка заканчивают титрованием полученных растворов (элюатов) с помощью стандартного раствора комплексона III (этилендиаминтетраацетата динатрия - ЭДТА), упрощенно изображаемого формулой $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

При титровании к раствору содержащему ионы определяемого металла приливают буферный раствор, обеспечивающий необходимое значение pH, и вводят индикатор. Индикатор образует цветное комплексное соединение с ионами металла, окрашенное иначе, чем сам индикатор и менее прочное, чем с комплексом III. В процессе титрования, при введении химически эквивалентного количества ЭДТА, индикатор выделяется в свободном виде и наблюдается изменение окраски титруемого раствора. По измеренному объему титранта, пошедшему на титрование, рассчитывают содержание ионов в растворе по формуле закона эквивалентности. Таким образом, ионообменная хроматография выступает в данном случае только как метод разделения определяемых веществ при их совместном присутствии, а собственно анализ выполняется титриметрически.

Приборы и реактивы

- 1) стеклянная хроматографическая колонка, содержащая анионит ЭДЭ-10П;
- 2) штатив лабораторный;
- 3) колба коническая на 250 см³ (3 шт.);
- 4) стакан химический на 50 см³;
- 5) цилиндр мерный на 10 см³;
- 6) цилиндр мерный на 20 см³;
- 7) бюретка на 25 см³;
- 8) раствор хлороводородной кислоты (2М HCl);
- 9) раствор хлороводородной кислоты (6М HCl);
- 10) раствор ЭДТА (0,05 н.);
- 11) аммиачный буферный раствор;
- 12) индикатор метиловый оранжевый;
- 13) индикатор хромоген черный Т;
- 14) дистиллированная вода в промывалке.

Порядок выполнения работы

Выполнение работы начать с регенерации анионита в ионообменной хроматографической колонке. Для этого промыть колонку 30 мл дистиллированной воды порциями приблизительно по 10 мл. Очередную порцию приливать из стаканчика на 50 мл только после прекращения вытекания предыдущей. Затем аналогично промыть колонку приблизительно 70 мл 2М раствора HCl.

Получить контрольный раствор у лаборанта в мерную колбу на 100 мл, разбавить до риски дистиллированной водой и тщательно перемешать. Приготовленный *раствор №1* содержит ионы магния и цинка.

Подставить под носик колонки *колбу №2* на 250 мл. Промыть аналитическую пипетку на 20 мл этим раствором и перенести ею порцию раствора в стаканчик на 50 мл. В стаканчик добавить мерным цилиндром 8 - 9 мл 6М раствора HCl. Полученный таким образом приблизительно 2М раствор по HCl, содержащий $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ и Mg^{2+} , пропустить через подготовленную колонку, собирая элюат в *колбу №2*. Стаканчик промыть 2М раствором HCl и промывные воды тоже пропустить через колонку. Ионы $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ связываются анионитом, а *раствор (элюат) №2*, выходящий из колонки содержит только ионы Mg^{2+} .

После окончания сбора раствора *№2*, подставить под носик колонки *колбу №3* и извлечь из анионита ионы цинка. Для этого пропустить через колонку приблизительно 70 мл

дистиллированной воды. Ион $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ диссоциирует с образованием иона Zn^{2+} . Вытекающий из колонки *раствор (элюат) №3* собрать в коническую колбу №3.

Затем приступить к титриметрическому анализу растворов №1,2,3 в соответствующих колбах. Для освоения методики титрования следует начать с анализа исходного раствора №1. Для этого в колбу №1 перенести пипеткой на 20 мл пробу исходного раствора, добавить приблизительно до 100 мл дистиллированной воды, 10 мл аммиачного буфера, несколько кристалликов индикатора «*хромогена черного Т*» и полученный красно-фиолетовый раствор *медленно* титровать раствором комплексона III до синего цвета без фиолетового оттенка. Записать объем титранта, пошедший на титрование (V_1). Определение содержания магния провести в растворе колбы №2, а цинка – в растворе колбы №3. Для этого в раствор №2 добавить из капельницы 2-3 капли индикатора метилового оранжевого. В полученный розовый раствор добавить из капельницы 6М раствор аммиака до желтого цвета, 10 мл аммиачного буфера, приблизительно 50 мл дистиллированной воды, несколько кристалликов индикатора и *медленно* титровать стандартным раствором комплексона III от красно-фиолетового цвета до синего (*объем V_2*). Аналогично оттитровать содержимое колбы №3 (*объем V_3*). При правильном титровании $V_1 = V_2 + V_3$.

По объему раствора комплексона III (V_2 и V_3), пошедшего на титрование, рассчитать массу ионов магния и цинка в контрольном растворе по формулам:

$$m(\text{Mg}^{2+}) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})V_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})M(\frac{1}{2} \text{Mg})}{1000},$$

$$m(\text{Zn}^{2+}) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V_3(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot M(\frac{1}{2} \text{Zn})}{1000}.$$

где $m(\text{Mg}^{2+})$ и $m(\text{Zn}^{2+})$ – массы ионов магния и цинка, г; $V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ – объем раствора $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, пошедший на титрование, мл; $c(1/2\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ – молярная концентрация эквивалента раствора $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, моль/дм³; $M(\text{Mg}^{2+})$ и $M(\text{Zn}^{2+})$ – молярные масса эквивалента ионов магния и цинка, г/моль.

Лабораторная работа №4

Тема: Электрогравиметрическое определение меди и свинца методом внешнего электролиза

Цель работы: изучение практического применения электрогравиметрического анализа

Сущность анализа

В состав латуни входят медь 50-80%, цинк 20-50%, свинец до 2% и др. Медь, свинец и цинк обладают различными окислительными потенциалами:

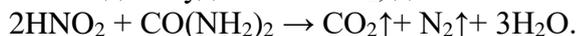
$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{В},$$

$$E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = - 0,126 \text{ В},$$

$$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ В},$$

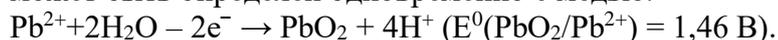
что позволяет для определения меди в присутствии цинка приложить к электродам напряжение, достаточное для количественного электроосаждения меди, но недостаточное для осаждения цинка. Удобнее всего для электролитического разделения меди и цинка использовать азотнокислые растворы, поскольку после полного осаждения меди на катоде будет протекать процесс восстановления ионов NO_3^- , препятствующих разряду ионов водорода и цинка.

Обычно с азотнокислыми растворами приходится иметь дело после растворения металла или сплава в азотной кислоте. Такие растворы всегда содержат оксиды азота, а, следовательно, и азотистую кислоту. Последняя способна растворять осажденную на катоде медь, поэтому необходимо удалять HNO_2 , добавляя в анализируемый раствор мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$



На полноту осаждения меди оказывает также кислотность раствора. Необходимо, чтобы с самого начала раствор содержал достаточное количество кислоты, так как при ее недостатке на катоде может осажаться закись меди Cu_2O . В этом случае вместо золотистого осадка металлической меди на катоде получается черный осадок меди и ее закиси. Причиной является понижение кислотности раствора, вследствие восстановления азотной кислоты (точнее ионов NO_3^-) до ионов NH_4^+ . Для восполнения убыли кислоты в раствор следует добавлять H_2SO_4 .

Свинец в азотнокислой среде количественно электроосаждается на аноде в виде диоксида и может быть определен одновременно с медью.



Полнота осаждения диоксида свинца зависит также от кислотности раствора. Осаждение свинца только на аноде происходит только при концентрации азотной кислоты в растворе не менее 15-20%. В солянокислой среде свинец осаждается почти количественно на катоде. Напряжение для выделения свинца на аноде должно быть не менее 2,0–2,5В. При этом напряжении достигается практически полное выделение и свинца и меди.

Приборы и реактивы

1. Стабилизированный источник постоянного тока.
2. Магнитная мешалка.
3. Стержень магнитной мешалки.
4. Электролизер (хим. стакан) с анализируемым раствором.
5. Платиновый сетчатый катод.
6. Спиральный алюминиевый электрод.
7. Вольтметр на 3 В.
8. Делитель напряжения (переменное сопротивление).
9. Амперметр.
10. Стакан химический емк. 200 – 300 мл.
11. Цилиндр мерный емк. 15 – 25 мл.
12. ИК-лампа.
13. Весы аналитические.
14. Эксикатор.
15. Азотная кислота, разбавленная 1:1.
16. Мочевина сухая $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.
17. Серная кислота, разбавленная 1:1.
18. Промывалка с дистиллированной водой.

Ход выполнения анализа

Анализ проводят с помощью электролизной установки. Испытуемый раствор латуни получают у лаборанта в электролизер (стакан вместимостью 200–300 мл). Прибавляют 20 мл азотной кислоты (1:1), разбавляют водой примерно до половины вместимости стакана, погружая на дно стержень магнитной мешалки. Затем подготавливают к анализу два платиновых сетчатых электрода. Платиновые электроды должны быть чистыми и совершенно сухими и храниться перед и после работы только в эксикаторе. **Помните, что с платиновыми электродами надо обращаться бережно и осторожно!** Не следует касаться руками рабочей части (сетки) электрода, так как при этом электроды загрязняются, и электрохимического осаждения металлов не происходит.

Каждый из полученных электродов взвешивают на аналитических весах с точностью до 4-го знака и присоединяют к клеммам электролизной установки, соблюдая полярность: большой сетчатый – к катоду (–), а малый (помещаемый внутри большого) – к анодной клемме (+).

Укрепив электроды, погружают их в электролизер, который устанавливают на магнитную мешалку, доливают в электролизер воды так, чтобы верхняя часть электродов оставалась не погруженной в раствор примерно на 2 см. После этого включают магнитную мешалку и источник стабилизированного тока для начала электролиза.

Через 15-20 мин после начала электролиза проверяют полноту осаждения свинца на аноде, добавляя в электролизер немного воды и наблюдая, образуется ли еще коричневый налет на верхней свежепогруженной в раствор части анода.

Если коричневый налет более не образуется, то приливают к раствору около 4 мл серной кислоты (1:1) и продолжают электролиз еще 15-20 мин. После чего в раствор доливают еще немного воды и наблюдают, осаждается ли медь на свежепогруженной в раствор части катода.

При медленном осаждении меди или исчезновении ее осадка на катоде, что объясняется присутствием в растворе азотистой кислоты, в раствор следует добавить небольшое количество (0,5- 0,8 г) мочевины.

Убедившись в полноте выделения меди и свинца, электролиз считают законченным и приступают к промыванию осадков. Для этого электроды извлекают из электролизера, не отключая источника тока, иначе выделившиеся осадки вновь начнут растворяться. Не прерывая ток, колодку с электродами закрепляют наверху штатива и промывают электроды в дистиллированной воде, подводя стакан с водой под электроды снизу. Через несколько секунд этот стакан убирают и заменяют следующим с чистой водой. Таким образом, производят промывку

электродов 2-3 раза. По окончании промывки ток отключают, снимают электроды и сушат под ИК-лампой при температуре 100-105°C в течение 15 мин. После сушки катод охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают на аналитических весах. Анод с осадком двуокиси свинца сушат при температуре 200° в течение 30 мин и так же после охлаждения в эксикаторе взвешивают.

Расчет содержания меди и свинца в латуни производят по привесу электродов.

После проверки результата анализа электроды сдают лаборанту.

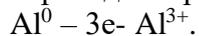
Лабораторная работа №5

Тема: Электрогравиметрическое определение меди в никеле методом внутреннего электролиза

Цель работы: изучение практического применения электрогравиметрического анализа

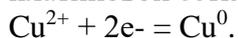
Сущность анализа

Примесь меди в никеле может составлять от нескольких сотых долей процента до 0,5%. Для определения меди анализируемый металлический никель растворяют в азотной кислоте и выделяют медь из кислого раствора на платиновом катоде. Ионы Cu^{2+} будут количественно выделяться из раствора на платиновом сетчатом катоде, если этот электрод соединить (закоротить) с алюминиевым анодом. В полученном таким образом гальваническом элементе алюминий, имеющий меньший окислительно-восстановительный потенциал, растворяется, переходит в раствор, отдавая электроны:



Высвобождающиеся при этом электроны переходят по проводу «закоротки» к платиновому электроду, так как платина более электроположительный металл, чем алюминий. В результате платиновая сетка становится отрицательно заряженной и к ней электростатически притягиваются ионы меди, как наиболее электроположительного металла в растворе. Платина

отдает электроны Cu^{2+} -ионам, восстанавливая их до металлической меди, оседающей на платиновой сетке:



Вместо Al можно употреблять и другие металлы (Zn, Fe, Pb и др.), имеющие потенциал, более отрицательный, чем у выделяемого металла.

Присутствие азотистой кислоты в растворе недопустимо. Нежелательно также присутствие в растворе ионов трехвалентного железа, которые замедляют осаждение. Содержание железа в никеле незначительно и его легко можно восстановить до двухвалентного сульфатом гидразина, который одновременно удаляет из раствора и азотистую кислоту. Для ускорения электролиза раствор можно подогреть до 80-85°C.

Приборы, реактивы, посуда

1. Электролизная установка, состоящая из электролизера – хим. стакан на 200 мл, колодки для закрепления электродов.
2. Весы аналитические.
3. Эксикатор.
4. Электроды платиновый сетчатый и алюминиевый.
5. Цилиндр на 10-20мл.
6. Баня водяная.
7. Промывалка с водой.
8. Гидроксид натрия NaOH, 10% раствор.
9. Серная кислота H_2SO_4 , разбавленная 1:1.
10. Сульфат гидразина $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, 1% раствор.

Ход выполнения анализа

Анализ проводят с помощью электролизной установки для внутреннего электролиза.

Получают платиновый сетчатый электрод и взвешивают его на аналитических весах с точностью до 10-4 г. Алюминиевый спиралевидный электрод-анод промывают в растворе NaOH около 30 с, для очистки от оксидной пленки.

Раствор анализируемого металла получают у лаборанта в стакан на 200 мл. К раствору осторожно из капельницы прибавляют при перемешивании 10% раствор NaOH до начала появления не исчезающей при перемешивании мути основных солей никеля. После этого к раствору прибавляют около 4 мл серной кислоты (1:1), 10 мл сульфата гидразина и разбавляют водой примерно до половины объема стакана. Раствор нагревают на водяной бане до ~ 80°C.

Платиновый сетчатый и алюминиевый электроды закрепляют в электродной колодке без различия полярности так, чтобы спираль алюминиевого электрода находилась внутри платиновой сетки и не касалась ее. Погружают электродную пару в анализируемый раствор в стакане, находящийся на водяной бане так, чтобы верхняя часть платиновой сетки осталась непогруженной в раствор примерно на 1 см.

С этого момента начинается электролиз. Через 40 мин после начала электролиза проверяют полноту осаждения меди. Для этого добавляют дистиллированной воды столько, чтобы платиновый электрод был полностью погружен в раствор, и наблюдают, осаждается ли медь на свежепокрытой раствором поверхности платиновой сетки.

Если через 3-5 мин после добавления воды не наблюдается появления осадка меди на свежепокрытой раствором поверхности электрода, то электролиз считают законченным и приступают к промыванию электрода с медным осадком.

Для этого колодку с электродами извлекают из раствора и закрепляют на верхней части штатива. Промывку ведут дистиллированной водой 2-3 раза, подводя каждый раз стакан с

промывной водой под электроды. После промывки платиновый электрод снимают, и сушат при температуре 1050С в течение 15 мин под ИК-лампой.

По окончании сушки электрод охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах.

Содержание меди в анализируемом объекте определяют по привесу платинового электрода. Полученный результат проверяют у преподавателя и в случае правильного результата анализа платиновый электрод сдают лаборанту.

Лабораторная работа №6

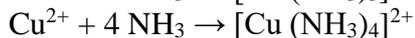
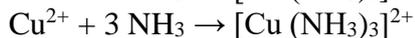
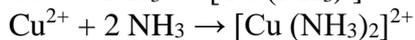
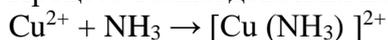
Тема: Определение меди (II) в виде аммиачного комплекса

Цель работы: изучение способов определения меди в растворах

Сущность анализа

Определение меди (II) основано на образовании комплексных ионов с аммиаком, обладающих интенсивной сине-фиолетовой окраской.

Процесс взаимодействия ионов меди с аммиаком носит ступенчатый характер:



Это означает, что в растворе будет находиться смесь нескольких аммиакатов меди, количественное соотношение между которыми зависит от концентрации аммиака. Для аналитических целей необходимо выбирать такую концентрацию аммиака, при которой в растворе преобладает один из комплексов. Обычно определение проводят при $\lg [\text{NH}_3] = 1$, когда в растворе находится только тетрааммиакат меди. Определению мешают ионы металлов, образующие окрашенные комплексы с аммиаком, например, кобальт и никель, или малорастворимые гидроксиды железа, свинца, алюминия. Для устранения мешающего влияния элементов применяют маскирующие комплексообразователи.

Приборы, реактивы, посуда

1. Стандартный раствор соли меди, содержащий 1 мг меди (II) в 1 мл.
2. Аммиак, 5%-ный раствор.
3. Колбы мерные вместимостью 50 мл.
4. Бюретки вместимостью 25 мл.
5. Цилиндр мерный вместимостью 10 мл.
6. Фотоэлектроколориметр, спектрофотометр любого типа.

Ход выполнения анализа

I. Метод градуировочного графика

1. Приготовление стандартных растворов. Готовят 5 стандартных растворов, содержащих 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 мг Cu (II) в 50 мл. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл вносят 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 мл стандартного раствора Cu (II), добавляют в каждую колбу по 10 мл 5%-ного раствора аммиака и доводят объем раствора до 50 мл дистиллированной водой, перемешивают и выдерживают 10 минут.

2. Выбор аналитической длины волны. В области длин волн 600–700 нм поочередно с каждым светофильтром (или на спектрофотометре через каждые 10–20 нм) в кюветах с толщиной

поглощающего слоя 20 мм измеряют оптическую плотность наиболее интенсивно окрашенного стандартного раствора относительно дистиллированной воды (раствор сравнения). В качестве аналитической выбирают длину волны, при которой наблюдается максимум оптической плотности.

3. Измерение оптической плотности стандартных растворов. При выбранной длине волны в тех же кюветах измеряют оптическую плотность всех стандартных растворов относительно дистиллированной воды. Каждое измерение повторяют до получения трех воспроизводимых результатов, данные заносят в таблицу

$C_{Cu(II)}$, мг/мл	A_1	A_2	A_3	A

4. Анализ контрольного раствора. В мерную колбу с анализируемым раствором, содержащим ионы меди (II), добавляют 10 мл 5%-ного раствора аммиака и доводят содержимое колбы до метки дистиллированной водой; раствор выдерживают 10 минут до завершения реакции. В тех же условиях измеряют оптическую плотность (A_x), данные заносят в таблицу.

5. Обработка результатов. По средним значениям оптической плотности стандартных растворов строят градуировочный график в координатах $A_{ст} = f(C_{ст})$, затем по значению оптической плотности исследуемого раствора A_x с помощью графика находят соответствующее ей значение концентрации.

II. Метод добавок

1. Приготовление исследуемых растворов. Получают у преподавателя три мерных колбы вместимостью 50 мл с исследуемым раствором, содержащим ионы меди (II). Во вторую колбу вносят 5,0 мл, а в третью – 10,0 мл стандартного раствора Cu (II), добавляют в каждую колбу по 10 мл 5%-ного раствора аммиака и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают и выдерживают 10 минут.

2. Выбор аналитической длины волны. В области длин волн 600–700 нм поочередно с каждым светофильтром (или на спектрофотометре через каждые 10–20 нм) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 20 мм измеряют оптическую плотность наиболее интенсивно окрашенного раствора относительно дистиллированной воды (раствор сравнения). В качестве аналитической выбирают длину волны, при которой наблюдается максимум оптической плотности.

3. Измерение оптической плотности. При выбранной длине волны в тех же кюветах измеряют оптическую плотность всех исследуемых растворов относительно дистиллированной воды. Каждое измерение повторяют до получения трех воспроизводимых результатов, данные заносят в таблицу

$C_{Cu(II)}$, мг/мл	A_1	A_2	A_3	A

4. Обработка результатов. Содержание ионов меди в растворе можно найти расчетным и графическим способами.

а) расчетный способ:

$$C_x = C_{cm} \frac{A_x}{A_{x+cm} - A_x}$$

где C_x – концентрация вещества в исследуемом растворе; $C_{ст}$ – концентрация добавки в исследуемом растворе; A_x – оптическая плотность исследуемого раствора; $A_{x+ст}$ – оптическая плотность исследуемого раствора с добавкой

б) графический способ:

При графическом способе строят график зависимости оптической плотности исследуемых растворов от концентрации добавки.

III. Метод дифференциальной фотометрии

1. Приготовление стандартных растворов.

Готовят 6 стандартных растворов с содержанием 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0 мг меди(II). В мерные колбы вместимостью 50 мл вносят 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0 мл стандартного раствора меди, добавляют в каждую колбу 10 мл 5%-ного раствора аммиака и разбавляют содержимое колб дистиллированной водой до метки, перемешивают и выдерживают 10 минут.

2. Выбор аналитической длины волны.

В области длин волн 600–700 нм поочередно с каждым светофильтром (на спектрофотометре через каждые 10–20 нм) измеряют оптическую плотность раствора с наиболее интенсивной окраской относительно дистиллированной воды (раствор сравнения) в кюветах длиной 20 мм. В качестве аналитической выбирают волну, при которой наблюдается максимальное значение оптической плотности.

3. Измерение оптической плотности стандартных растворов.

При выбранной $\lambda_{ан}$ измеряют оптическую плотность стандартных растворов относительно раствора сравнения, которым служит один из стандартных растворов, например, с содержанием меди (II) 7,5 мг. Современные фотоэлектроколориметры позволяют фиксировать отрицательные значения оптической плотности, поэтому используют прямой порядок измерений. Для фотометрических приборов стрелочного типа со шкалой используют обратный порядок измерений: оптическую плотность раствора сравнения измеряют относительно анализируемого раствора и измеренной величине приписывают знак «минус». Измерения повторяют до трех воспроизводимых результатов, данные заносят в таблицу.

$C_{Cu(II)}$, МГ/МЛ	A_1'	A_2'	A_3'	A'

4. Анализ контрольного раствора. В мерную колбу с анализируемым раствором, содержащим ионы меди (II), добавляют 10 мл 5%-ного раствора аммиака и доводят содержимое колбы до метки дистиллированной водой; раствор выдерживают 10 минут до завершения реакции. В тех же условиях измеряют оптическую плотность контрольного раствора относительно выбранного раствора сравнения.

5. Обработка результатов. Содержание меди находят расчетным путем и по градуировочному графику.

а) расчетный способ:

$$C_x = C_o + FA_x'$$

$$F = \frac{C_o - C_{ст}}{A_{см}'}$$
 или
$$F = \frac{C_{см} - C_o}{A_{см}'}$$

где C_x – концентрация вещества в исследуемом растворе, C_o – концентрация вещества в растворе сравнения, $C_{ст}$ – концентрация вещества в стандартном растворе, A_x' – относительная оптическая плотность исследуемого раствора, $A_{см}'$ – относительная оптическая плотность стандартного раствора, F – фактор пересчета

б) графический способ:

При графическом способе строят график зависимости относительной оптической плотности от концентрации стандартных растворов.

Лабораторная работа №7

Тема: Определение железа (II) сульфосалициловой кислотой

Цель работы: изучение способов определения железа в растворах

Сущность анализа

Железо (III) в зависимости от кислотности раствора образует с сульфосалициловой (2-гидрокси-5-сульфобензойной) кислотой ряд окрашенных комплексов. При рН 1.8–2.5 образуется красно-фиолетовый катионный комплекс – моносальфосалицилат Fe(III) ($\lambda_{\max} = 510$ нм; $\epsilon = 1800$), при рН 4–8 в растворе преобладает комплексный анион дисульфосалицилата железа (III) коричнево-оранжевого цвета.

В щелочных средах ($9 < \text{pH} < 11,5$) образуется комплекс желтого цвета ($\lambda_{\max} = 416$ нм; $\epsilon = 5800$). При $\text{pH} > 12$ происходит его разложение с выпадением в осадок гидроксида железа. Ранее считалось, что в щелочной среде образуется трисульфосалицилат железа (III). В настоящее время полагают, что в щелочной среде происходит не присоединение третьего лиганда, а депротонирование бис-комплекса.

Железо (II) не образует комплексов с сульфосалициловой кислотой, поэтому в кислой среде можно определять Fe(III) в присутствии Fe(II). Определению не мешают катионы магния, марганца, меди, алюминия, р.з.э., ацетат-, борат-, роданид-, фосфат-анионы; исключение составляют фторид-ионы.

В щелочной среде Fe(II) легко окисляется до Fe(III), и с помощью сульфосалициловой кислоты можно проводить определение Fe(II), а также суммарного содержания Fe(II) и Fe(III).

Приборы, реактивы, посуда

1. Стандартный раствор железа (II), 0,1 мг/мл.
7. Сульфосалициловая кислота, 10%-ный раствор.
8. Аммиак, 10%-ный раствор.
2. Колбы мерные вместимостью 50 мл.
9. Пипетки градуированные вместимостью 1мл, 5 мл.
10. Цилиндры мерные вместимостью 10 мл.
3. Фотокolorиметр (спектрофотометр) любого типа.

Ход выполнения анализа

I. Метод градуировочного графика

1. *Приготовление стандартных растворов.* Готовят 5 эталонных растворов с содержанием 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30 мг железа(II). Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл пипеткой вносят 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мл стандартного раствора железа (II), в каждую колбу добавляют по 5 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, по 5 мл 10%-ного раствора аммиака и содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой, выдерживая 10 минут.

2. *Приготовление раствора сравнения.* В колбу вместимостью 50 мл вносят все растворы, используемые для приготовления эталонных растворов, кроме раствора соли железа, и содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой.

3. *Выбор аналитической длины волны.* В области длин волн 400–480 нм в кюветах длиной 10 мм измеряют оптическую плотность стандартного раствора с наиболее интенсивной окраской по отношению к раствору сравнения поочередно с каждым светофильтром (или на спектрофотометре через каждые 10–20 нм). В качестве $\lambda_{\text{ан}}$ выбирают ту, при которой оптическая плотность максимальна.

4. *Измерение оптической плотности стандартных растворов.* Измеряют оптическую плотность всех эталонных растворов относительно раствора сравнения в тех же кюветах при

выбранной длине волны. Измерения повторяют до получения трех воспроизводимых результатов и данные заносят в таблицу.

$C_{Fe(II)}$, МГ/МЛ	A_1	A_2	A_3	A

6. *Анализ контрольного раствора.* К анализируемому раствору, содержащему неизвестное количество железа (II), добавляют необходимые реактивы и измеряют оптическую плотность приготовленного раствора в тех же условиях.

7. *Обработка результатов.* По средним значениям оптической плотности эталонных растворов строят градуировочный график. Затем по оптической плотности анализируемого раствора с помощью графика определяют количество железа (II) в растворе.

II. Метод добавок

1. *Приготовление исследуемых растворов.* Получают у преподавателя три мерных колбы вместимостью 50 мл с исследуемым раствором, содержащим ионы железа (II). Во вторую колбу добавляют 1,0 мл, а в третью – 1,5 мл стандартного раствора Fe (II), вносят в каждую колбу по 5 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, по 5 мл 10%-ного раствора аммиака и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают и выдерживают 10 минут.

2. *Приготовление раствора сравнения.* В колбу вместимостью 50 мл вносят все растворы, используемые для приготовления эталонных растворов, кроме раствора соли железа, и содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой.

3. *Выбор аналитической длины волны.* В области длин волн 400–480 нм поочередно с каждым светофильтром (или на спектрофотометре через каждые 10–20 нм) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм измеряют оптическую плотность наиболее интенсивно окрашенного раствора относительно раствора сравнения. В качестве аналитической выбирают длину волны, при которой наблюдается максимум оптической плотности.

4. *Измерение оптической плотности.* При выбранной длине волны в тех же кюветах измеряют оптическую плотность всех исследуемых растворов. Каждое измерение повторяют до получения трех воспроизводимых результатов, данные заносят в таблицу.

$C_{Cu(II)}$, МГ/МЛ	A_1	A_2	A_3	A

5. *Обработка результатов.* Содержание ионов железа в растворе можно найти расчетным и графическим способами.

а) расчетный способ:

$$C_x = C_{cm} \frac{A_x}{A_{x+cm} - A_x}$$

где C_x – концентрация вещества в исследуемом растворе; C_{cm} – концентрация добавки в исследуемом растворе; A_x – оптическая плотность исследуемого раствора; A_{x+cm} – оптическая плотность исследуемого раствора с добавкой

б) графический способ:

При графическом способе строят график зависимости оптической плотности исследуемых растворов от концентрации добавки.

Лабораторная работа №8

Тема: Определение хрома (VI) и марганца (VII) при совместном присутствии

Цель работы: изучение способов определения хрома и марганца в растворах

Сущность анализа

Необходимым условием проведения точных определений является правильный выбор аналитической длины волны. При анализе двухкомпонентной системы возможны следующие варианты.

1. Спектры поглощения определяемых компонентов не накладываются друг на друга. Это наиболее простой случай, и анализ ведут, определяя компоненты смеси поочередно при соответствующей длине волны.
2. Спектры поглощения компонентов смеси частично накладываются друг на друга. В этом случае выбирают длину волны, при которой наблюдается максимальное поглощение одного компонента, а поглощение другого компонента пренебрежимо мало. При длине волны, соответствующей максимуму поглощения второго компонента, поглощением первого компонента пренебречь нельзя, поэтому измеренная оптическая плотность смеси будет представлять собой аддитивную величину.

Растворы, содержащие перманганат- и дихромат-ионы, имеют значительно различающиеся спектры поглощения. В спектрах поглощения этих ионов можно выделить участок (λ_2), где поглощением одного из компонентов можно пренебречь. В области максимального поглощения дихромат-иона (λ_1) оптическая плотность перманганата калия остается еще значительной, поэтому можно записать:

$$A_x(\lambda_1) = A_{\text{Mn}}(\lambda_1) + A_{\text{Cr}}(\lambda_1) \quad \text{и} \quad A_x(\lambda_2) = A_{\text{Mn}}(\lambda_2)$$

т.к. дихромат-ион не поглощает при длине волны λ_2 . Концентрацию марганца (VII) и хрома (VI) можно найти графическим путем.

Приборы, реактивы, посуда

1. Стандартный раствор KMnO_4 , 0,1 мг/мл.
2. Стандартный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,1 мг/мл.
3. Колбы мерные вместимостью 50 мл.
4. Пипетки градуированные вместимостью 10 мл.
5. Фотоколориметр (спектрофотометр) любого типа.

Ход выполнения анализа

1. *Приготовление стандартных растворов.* В мерные колбы помещают по 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора KMnO_4 и содержимое разбавляют до метки дистиллированной водой. В мерные колбы помещают по 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мл стандартного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и содержимое разбавляют до метки дистиллированной водой.

2. *Выбор аналитической длины волны.* Регистрируют спектр поглощения индивидуальных компонентов. Для этого измеряют оптическую плотность наиболее концентрированного раствора KMnO_4 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) в кюветах длиной 1 см в области длин волн 400–750 нм поочередно со всеми светофильтрами (или через каждые 10–20 нм на спектрофотометре) относительно дистиллированной воды (*раствор сравнения*). Данные наносят на один график зависимости $A = f(\lambda)$. Затем выбирают длину волны, при которой наблюдается суммарное поглощение обоими окрашенными соединениями (λ_1) и длину волны, при которой поглощает лишь перманганат-ион (λ_2).

3. *Измерение оптической плотности стандартных растворов.*

Измеряют оптические плотности стандартных растворов перманганата калия при выбранных длинах волн λ_1 и λ_2 , для стандартных растворов дихромата калия измерения проводят при λ_1 . Измерения проводят до получения трех воспроизводимых результатов, находят среднее, данные заносят в таблицу.

KMnO_4 ,	$A(\lambda_1)$	$A(\lambda_2)$.	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,	$A(\lambda_1)$
-------------------	----------------	------------------	-------------------------------------	----------------

$C, \text{ мг/мл}$			$C, \text{ мг/мл}$	

4. *Анализ контрольного раствора.* Исследуемый раствор, содержащий неизвестные количества Cr(VI) и Mn(VII) , разбавляют в мерной колбе до метки дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность смеси в тех же кюветах при выбранных длинах волн λ_1 и λ_2 . Данные заносят в таблицу.

5. *Обработка результатов.*

5.1. По данным таблицы строят 3 градуировочных зависимости на одном графике: $A(\lambda_2) - C$ (KMnO_4) – кривая 1, $A(\lambda_1) - C$ (KMnO_4) – кривая 2, $A(\lambda_1) - C$ ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) – кривая 3.

5.2. Используя градуировочную зависимость 1, находят концентрацию перманганат-ионов по оптической плотности смеси, измеренной при длине волны λ_2 . По градуировочной зависимости 2 находят оптическую плотность раствора перманганата данной концентрации при длине волны λ_1 , затем по разности поглощения смеси при λ_1 и раствора перманганата при λ_1 находят оптическую плотность дихромат-ионов при данной длине волны и с помощью градуировочной зависимости 3 находят соответствующую ей концентрацию дихромат-ионов в смеси.