

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

до виконання лабораторних та практичних робіт
із навчальної дисципліни

«ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ВОДИ»

*(для студентів 1 – 3 курсів денної та заочної форм навчання, спеціальності
192 – Будівництво та цивільна інженерія, спеціалізація (освітня програма)
«Гідротехніка (водні ресурси)»)*

Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2018

Методичні рекомендації до виконання лабораторних та практичних робіт із навчальної дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу води» (для студентів 1–3 курсів денної та заочної форм навчання спеціальності 192 – Будівництво та цивільна інженерія, спеціалізація (освітня програма) «Гідротехніка (водні ресурси)») / Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова ; уклад. : О. О. Мураєва, Т. Д. Панайотова, І. С. Зайцева, О. О. Безцінний. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2018. – 75 с.

Укладачі: канд. хім. наук О. О. Мураєва,
канд. хім. наук Т. Д. Панайотова,
канд. хім. наук І. С. Зайцева,
О. О. Безцінний

Рецензент К. Б. Сорокіна, кандидат технічних наук, доцент кафедри водопостачання, водовідведення і очистки вод Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

Рекомендовано кафедрою хімії, протокол № 3 від 24.10.2017.

ЗМІСТ

Вступ.....	4
1 Оптичні методи аналізу. Загальні відомості.....	5
1.1 Фотометричний метод аналізу.....	5
Лабораторна робота № 1 Визначення вмісту іонів міді (II) методом візуального колориметричного дотитрування.....	14
Лабораторна робота № 2 Визначення поверхнево-активних речовин (ПАР) у воді.....	17
Лабораторна робота № 3 Визначення вмісту міді (II) у воді фотометричним методом.....	22
1.2 Рефрактометричний метод аналізу.....	25
Лабораторна робота № 4 Ідентифікація речовин методом рефрактометрії.....	33
Лабораторна робота № 5 Екстракційно-рефрактометричний метод визначення нафтопродуктів у воді.....	36
2 Кондуктометричний метод аналізу. Загальні відомості.....	39
Лабораторна робота № 6 Кондуктометричний метод визначення солевмісту води	48
Лабораторна робота № 7 Визначення кислотності води методом високочастотного кондуктометричного титрування.....	52
3 Потенціометричний метод аналізу. Загальні відомості.....	56
Лабораторна робота № 8 Визначення водневого показника за допомогою лабораторного рН-метра.....	58
Лабораторна робота № 9 Визначення рН і лужності природної води методом потенціометричного титрування.....	64
Лабораторна робота № 10 Визначення вмісту органічних кислот та їх солей методом потенціометричного титрування.....	67
Лабораторна робота № 11 Експресний метод індикаторних трубок (лінійно-колориметричний метод) визначення концентрацій аміаку, ацетону, оксидів вуглецю та азоту в повітрі.....	71

ВСТУП

Дисципліна «Фізико-хімічні методи аналізу води» є складовою частиною сертифікатної програми «Основи аналітичної хімії і фізико-хімічних методів аналізу води».

Методичні рекомендації призначені для студентів 1–3 курсів денної та заочної форм навчання, спеціальність 192 – Будівництво та цивільна інженерія, спеціалізація (освітня програма) «Гідротехніка (водні ресурси)»).

Контроль за станом природного середовища є однією з найважливіших ланок у розв'язанні багатьох екологічних проблем, зокрема охорони водного басейну, повітря тощо. Основним джерелом інформації про стан об'єктів природного середовища є аналіз, тому особливого значення набуває правильність визначення великої кількості хімічних інгредієнтів, наявних у цих об'єктах. Поряд з хімічними методами аналізу широке використання мають фізико-хімічні методи аналізу. Вони відзначаються високою чутливістю і швидкістю виконання аналітичних задач.

Мета цих методичних рекомендацій – ознайомлення студентів з методами фізико-хімічного аналізу, що мають широке застосування у науково-дослідних і виробничих лабораторіях при визначенні вмісту і властивостей речовин у воді, повітрі чи ґрунті або є перспективними для отримання даних, необхідних при розв'язанні екологічних проблем.

Методичні рекомендації побудовані таким чином, що виконанню конкретних лабораторних робіт передуює розгляд у загальних рисах теоретичних основ фізико-хімічного методу, його технічного обладнання, методики виконання вимірів. Під таким кутом зору розглядаються фотометричний, рефрактометричний, потенціометричний та кондуктометричний методи аналізу води. Закріпленню кожної теми сприяють наведені після кожної лабораторної роботи контрольні запитання.

Методичні рекомендації можуть використовуватися студентами протягом навчального семестру, а також під час щорічної навчально-виробничої практики з аналізу води.

1 ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ

Оптичні методи аналізу базуються на взаємодії речовин з електромагнітним випромінюванням. Залежно від характеру цієї взаємодії розрізняють наступні методи:

1. **Абсорбційний метод аналізу** ґрунтується на здатності речовин поглинати електромагнітне випромінювання. До нього належать:

а) **колориметричний метод аналізу** ґрунтується на візуальному порівнянні кольору або інтенсивності забарвлення стандартного та досліджуваного розчину;

б) **фотоелектроколориметричний метод аналізу** ґрунтується на вимірюванні світлопоглинання у видимій частині спектру речовинами (іонами) за допомогою приладів (фотоелектроколориметрів) із спрощеним способом монохроматизації;

в) **спектрофотометричний метод аналізу** ґрунтується на вимірюванні поглинання монохроматичного світла речовинами (іонами) в ультрафіолетовій (УФ), видимій чи інфрачервоній (ІЧ) частинах спектру;

г) **атомно-абсорбційний метод аналізу** ґрунтується на вимірюванні поглинання монохроматичного світла атомами речовин, що знаходяться в газоподібному стані.

2. **Нефелометричний метод аналізу** ґрунтується на вимірюванні інтенсивності розсіяного світла (вимір віддзеркаленого потоку світла); застосовується для неоднорідних систем.

3. **Турбодиметричний метод аналізу** ґрунтується на вимірюванні каламутності системи, що зумовлена розсіюванням світла завислими речовинами (вимір у потоці світла, що проходить); застосовується для аналізу суспензій, емульсій, каламутних розчинів.

4. **Рефрактометричний метод аналізу** ґрунтується на вимірюванні показника заломлення світла розчином.

5. **Люмінесцентний метод аналізу** ґрунтується на вимірюванні випромінювання, що з'являється в результаті виділення надлишку енергії збудженими атомами аналізованої речовини.

6. **Емісійний спектральний метод аналізу** ґрунтується на дослідженні світла, що випромінюється газоподібними атомами речовини.

1.1 Фотометричний метод аналізу

Фотометричний метод аналізу має поширене застосування для визначення концентрації речовин (іонів) у воді чи інших розчинниках. Він ґрунтується на вимірюванні інтенсивності поглинання електромагнітного випромінювання різних ділянок оптичного спектру однорідною системою і об'єднує під єдиною назвою методи 1 а-в.

Головними характеристиками електромагнітного випромінювання є довжина хвилі (λ), частота коливання (ν) та енергія (E). Електромагнітні

випромінювання різної довжини хвилі (коливань) складають електромагнітний спектр. Залежно від довжини хвилі (λ , нм = 10^{-9} м) розрізняють такі діапазони електромагнітного спектру: ультрафіолетовий (УФ) – 200-400 нм, видимий – 400-700 нм, інфрачервоний (ІЧ) – більше 700 нм. Кожна однорідна система має властивість вибірково поглинати випромінювання певної довжини хвилі. Найкраще це спостерігається на системах, поглинаючих випромінювання видимої ділянки спектру. Колір будь-якого забарвленого розчину є додатковим до кольору випромінювання, що поглинається.

Фотометричне визначення речовин (іонів) у розчинах складається з **двох етапів**:

1. *Проведення колориметричної хімічної реакції*, мета якої – переведення досліджуваного компонента в забарвлену речовину, що поглинає електромагнітне випромінювання певної довжини хвилі. Для цього до розчину компонента, який визначають, додають певний реагент, що утворює з компонентом забарвлену речовину (за хімічною природою, як правило, це або комплексна сполука, або продукт окислювально-відновної реакції).

2. *Вимірювання інтенсивності поглинання* електромагнітного випромінювання (світлопоглинання) забарвленим розчином.

Вимірювання світлопоглинання можна виконати різними методами:

а) **колориметричний метод** базується на візуальному порівнянні кольору (інтенсивності забарвлення) розчину, що досліджують, із кольором (інтенсивністю забарвлення) серії стандартних розчинів з відомою концентрацією. При цьому забарвлений розчин поглинає суцільне випромінювання монохроматичної видимої ділянки спектру;

б) **спектрофотометричний метод** базується на вимірюванні інтенсивності монохроматичного світла в УФ-, видимому чи ІЧ-діапазонах спектру;

в) **фотоелектроколориметричний метод** базується на вимірюванні інтенсивності світлопоглинання забарвленим розчином видимої частини спектру за допомогою приладів із спрощеним способом монохроматизації – фотоелектроколориметри (ФЕК, ЛМФ).

Головний закон світлопоглинання

Практичне застосування фотометричного методу визначення концентрації речовин (іонів) у розчинах ґрунтується на **головному законі світлопоглинання Бугера – Ламберта - Бера**.

При проходженні монохроматичного світла з інтенсивністю (I_0) крізь шар однорідного розчину з товщиною (ℓ) і концентрацією поглинаючих світло часток (C) частина світла поглинається ($I_{\text{погл.}}$), розсіюється ($I_{\text{розс.}}$) та відбивається від стінок посуду ($I_{\text{відб.}}$), тому інтенсивність світла, що пройшло (I), менша, ніж I_0 , тобто

$$I_0 = I_{\text{погл.}} + I_{\text{розс.}} + I_{\text{відб.}} + I.$$

Величини $I_{\text{розс.}}$ і $I_{\text{відб.}}$ у прозорих розчинах достатньо малі (у порівнянні з $I_{\text{погл.}}$), тому їх значеннями можна знехтувати. Тоді

$$I_0 = I_{\text{погл.}} + I.$$

Зменшення інтенсивності світла, що проходить крізь розчин певної речовини, підкоряється закону Бугера - Ламберта - Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon C \ell}, \quad (1.1)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого світла;

I – інтенсивність світла, що пройшло крізь шар розчину;

ε – молярний коефіцієнт поглинання або молярний коефіцієнт екстинції, л/моль·см, що характеризує власні властивості речовини поглинати світло певної довжини хвилі, залежить від природи речовини, довжини хвилі, температури й не залежить від концентрації;

C – молярна концентрація поглинаючої речовини, моль/л;

ℓ – товщина поглинаючого шару (товщина кювети), см.

У логарифмічній формі рівняння (1.1) має вигляд

$$\lg \frac{I}{I_0} = -\varepsilon C \ell \quad \text{або} \quad \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon C \ell. \quad (1.2)$$

Здатність розчинів пропускати монохроматичне світло характеризується **коефіцієнтом пропускання** або просто **пропусканням (Т)** і розраховується як

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{у долях}) \quad \text{або} \quad \text{в процентах} \quad \tau = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%. \quad (1.3)$$

Здатність розчинів поглинати світло характеризується **оптичною густиною (D)** і розраховується як

$$D = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (1.4)$$

Беручи до уваги рівняння (1.2) і (1.4), отримуємо рівняння закону Бугера -Ламберта- Бера у формі, придатній для практичного застосування

$$D = \varepsilon C \ell. \quad (1.5)$$

Закон Бугера-Ламберта-Бера: оптична густина розчину з певною товщиною поглинаючого шару прямо пропорційна концентрації розчину.

Графічно залежність D від C має вигляд прямої, що проходить через початок координат.

Закон Бугера-Ламберта-Бера придатний для застосування при виконанні таких умов і обмежень:

- світло повинно бути монохроматичним, а його потік паралельним.
- закон придатний тільки для розбавлених розчинів ($< 0,01M$).
- температура вимірювань має бути незмінною.
- при певній довжині хвилі повинні поглинати тільки частки одного виду, тобто при зміні концентрації, в розчині не повинні проходити побічні реакції

(гідроліз, дисоціація, асоціація, тощо), які призводять до паралельного утворення продуктів, що поглинають світло.

Практичне вимірювання поглинання світла

Вимірювання пропускання τ або поглинання (D) проводять за допомогою абсорбційних приладів – фотоелектроколориметрів (ФЕК і ЛМФ) у видимій частині спектру і спектрофотометрів – у УФ-, видимій – і-ІЧ- частинах спектру. Ці прилади мають схожу конструкцію і відрізняються тільки способом монохроматизації. Головними конструктивними вузлами цих приладів такі:

1. *Джерело випромінювання.* Залежно від робочого діапазону приладів і цілей дослідження розрізняють наступні джерела випромінювання:

- а) лампа розжарювання – застосовується в діапазоні хвиль 350– 3500 нм;
- б) воднева лампа – застосовується в діапазоні хвиль 220–350 нм.

2. *Система лінз; дзеркал і діафрагм* – потрібні для створення паралельності потоку випромінювання.

3. *Монохроматор* – пристрій для вибіркового виділення потоку світла певної довжини хвилі (монохроматизація). У фотоелектроколориметрах для монохроматизації використовують скляні **абсорбційні світлофільтри**, що здатні вибірково пропускати випромінювання досить вузької ділянки спектру ($\lambda \pm 20 - 40$ нм). У спектрофотометрах використовують монохроматори, які дають більш високий ступінь монохроматизації ($\lambda \pm 0,5 - 2$ нм), – це диспергуючі призми або дифракційні ґратки.

Принцип вибору світлофільтра

При вимірюванні світлопоглинання надзвичайно важливим є правильний вибір світлофільтру.

Кожен світлофільтр має власну криву пропускання $T = f(\lambda)$ (рис.1.1) і характеризується двома сталими для кожного світлофільтру параметрами (вказуються в паспорті світлофільтра):

- $\lambda_{\text{еф}}$ – ефективна довжина хвилі випромінювання, яке максимально пропускається світлофільтром;
- $(\lambda_1 - \lambda_2)$ – півширина пропускання – це інтервал хвиль, при якому пропускання світла дорівнює 50 %.

Кожна речовина характеризується своїм спектром поглинання $D=f(\lambda)$ (рис. 1.2). Положення максимуму спектру поглинання (λ_{max}), характер і вигляд спектру є важливими оптичними характеристиками речовини. У забарвлених речовин λ_{max} лежить у видимій частині спектру.

Принцип вибору світлофільтра: світлофільтр для кожного розчину вибирають таким чином, щоб максимальне поглинання розчином речовини співпадало з максимальним пропусканням (мінімальним поглинанням) світла

цієї ж довжини хвилі світлофільтром (рис. 1.3) тобто бажано, щоб $\lambda_{\text{эф.}} = \lambda_{\text{max}}$.

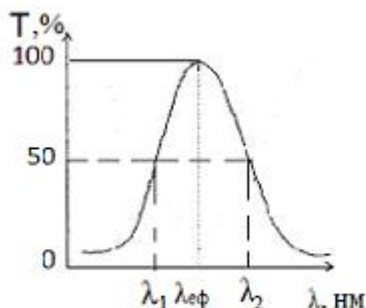


Рис. 1.1 – Спектр пропускання світлофільтру

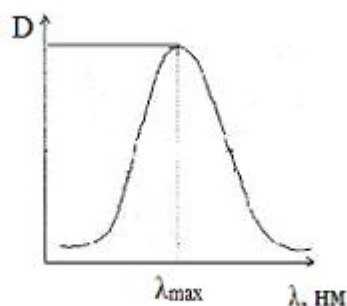


Рис. 1.2 – Спектр поглинання розчину

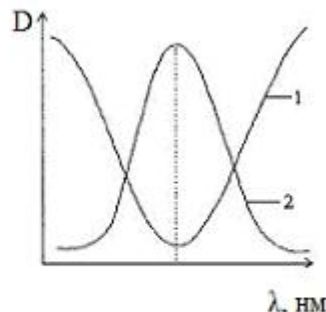


Рис. 1.3 – Спектри поглинання: 1 – світлофільтр; 2 – розчин

Практично світлофільтр вибирають наступним чином:

Спосіб 1. Готують інтенсивно забарвлений розчин визначеної речовини. Виміряють пропускання (поглинання) цього розчину з кожним світлофільтром. Придатним для фотометрії буде світлофільтр, при використанні якого розчин буде мати мінімальне пропускання T (або максимальне поглинання D).

Спосіб 2. Якщо розчин має певне забарвлення, то світлофільтр можна вибрати за спеціальними таблицями (див. табл. 1.1). Відомо, що колір розчину прямо зумовлений кольором світла, яке поглинається розчином і є до нього додатковим. Наприклад, якщо розчин має синє забарвлення, то це означає, що він максимально поглинає жовте світло і отже при фотометруванні слід використовувати жовтий світлофільтр. І навпаки, якщо розчин жовтий, то світлофільтр повинен бути синім.

Таблиця 1.1 – Колір розчину і відповідні їм світлофільтри

Колір розчину	Область максимального поглинання променів розчином, нм	Колір світлофільтра
Жовто-зелений	400–450	Фіолетовий
Жовтий	450–480	Синій
Оранжевий	480–490	Зелено-синій
Червоний	490–500	Синьо-зелений
Пурпуровий	500–560	Зелений
Фіолетовий	560–575	Жовто-зелений
Синій	575–590	Жовтий
Зелено-синій	590–625	Оранжевий
Синьо-зелений	625–700	Червоний

4. *Кювети*. При роботі у видимій і ближній ІЧ – частинах спектру всі оптичні деталі й кювети скляні. При роботі в УФ – частині спектру застосовують кварцову оптику й кювети.

5. *Фотоелемент (приймач випромінювання)* використовується для перетворення енергії світла на електричну енергію. Це металева пластина, на яку напиляють шар напівпровідника (селен, сірчисте срібло). Потік світла, що падає на фотоелемент, збуджує в ньому електричний струм (фотострум). Сила фотоструму пропорційна інтенсивності потоку світла.

6. *Підсилювач сигналу*.

7. *Прилад-індикатор (міліамперметр)* використовується для реєстрації фотоструму. Шкала міліамперметра градуйована в одиницях пропускання τ .

Вимірювання пропускання τ абсорбційними приладами ґрунтується на порівнянні сигналу від розчину, що досліджується, з сигналом від розчину, світлопоглинання якого дорівнює нулю (розчин порівняння).

В залежності від способу вимірювання розрізняють одно – і двопроменеві прилади. На рисунку 1.4 наведена принципова оптична схема однопроменевого фотоелектроколориметра ЛМФ-72.

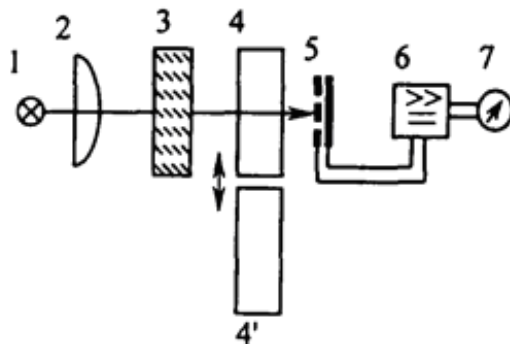


Рисунок 1.4 – Оптична схема фотоелектроколориметра ЛМФ-72М:
1 – джерело світла; 2 – система лінз; дзеркал і діафрагм; 3 – світлофільтр;
4, 4' – кювети з розчином порівняння і розчином, що фотометрують;
5 – фотоелемент; 6 – підсилювач; 7 – прилад-індикатор (міліамперметр)

Умови й застереження при проведенні фотометричних вимірів

При проведенні фотометричних вимірів потрібно дотримуватися певних умов і застережень:

- кювети повинні бути чистими, зовнішні стінки сухими; до робочої поверхні кювети (нижче рівня розчину) не можна доторкатися пальцями; перед заповненням кювети обов'язково прополіскують розчином, що досліджують;
- кювети заповнюють до такого рівня, щоб увесь потік випромінювання проходив крізь шар розчину;
- кювети встановлюють у кюветну камеру завжди однакою способом – щоб уникнути помилок, пов'язаних з розсіюванням і віддзеркалюванням світла;
- вимірювання виконують тільки при щільно закритій кришці кюветної камери;

• товщину кювети вибирають таким чином, щоб значення оптичної густини, яку вимірюють, вкладалося в оптимальний інтервал 0,1–1,0. Оскільки $D = \varepsilon C \ell$, то збільшення товщини кювети (ℓ) відповідно призводить до зростання чутливості визначення D . Однак, кювети повинні мати товщину не більшу за 5 см, бо із зростанням товщини збільшуються втрати світла на розсіювання.

Проведення вимірів на приладі ЛМФ-72 М

Загальний вигляд лабораторного фотометра ЛМФ-72М показано на рисунку 1.5.

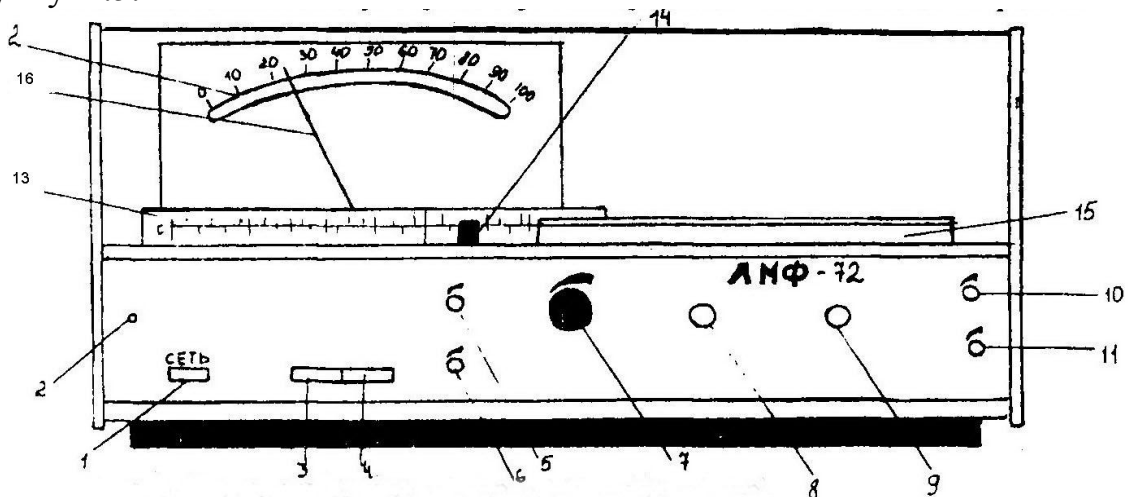


Рисунок 1.5 – Загальний вигляд фотометра ЛМФ-72 М:

- 1 – кнопка увімкнення;
- 2 – індикатор увімкнення;
- 3 – кнопка увімкнення режиму «Флуориметрія»;
- 4 – кнопка увімкнення поширювача шкали;
- 5 – ручка точного встановлення нуля («Встановлення нуля, точно»);
- 6 – ручка грубого встановлення нуля («Встановлення нуля, грубо»);
- 7 – ручка встановлення шкали (Встановлення «100»);
- 8 – ручка переключення роду робіт («Рід роботи»);
- 9 – ручка переміщення кювет;
- 10 – ручка точного встановлення чутливості («Чутливість, точно»);
- 11 – ручка грубого встановлення чутливості («Чутливість, грубо»);
- 12 – шкала мікроамперметра;
- 13 – номограма для перерахунку пропускання τ в оптичну густину D ;
- 14 – щілина для встановлення світлофільтра;
- 15 – кришка кюветної камери.

Підготовка приладу до роботи

1. Увімкнути прилад (рис. 5) і прогріти його протягом 30 хв.
2. Встановити потрібний світлофільтр так, щоб його дзеркальна поверхня була з лівого боку.
3. Перекрити оптичний канал, для цього ручку 8 «Рід роботи» висунути до упору на себе.

4. Ручку 6 «Встановлення 0, грубо» обертанням за годинниковою стрілкою, а ручки 10 і 11 «Чутливість, грубо» чітко обертанням проти годинникової стрілки вивести в крайні ліві положення.
5. Встановлення нуля – ручкою 5 «Встановлення нуля, точно» стрілку приладу встановити на нуль.
6. Встановлення 100 – ручку 8 «Рід роботи» засунути до упору від себе ручкою 7 «Встановлення 100» стрілку приладу встановити на позначку 100.
7. Натиснути кнопку 4 «Розширювач шкали» і ручкою 6 «Встановлення нуля, грубо» встановити стрілку приладу на позначки 20 або 25.
8. Ручками 10 і 11 «Чутливість, грубо» встановити стрілку приладу на позначку 100.

Вимірювання пропускання розчинів

Маніпулювання при встановленні чи вийманні кювет з кюветної камери проводять тільки коли стрілка приладу встановлена на нулі, тобто оптичний канал перекрито, бо в супротивному випадку фотоелемент приладу може згоріти.

1. Робота проводиться при вимкнених кнопках «Розширювач» і «Флюорометрія».

2. У кюветну камеру (ручка 8 «Рід роботи» засунута до упору (прилад показує нуль) встановлюють дві кювети – одна кювета з досліджуваним розчином (правий утримувач), друга – з розчином порівняння – лівий утримувач.

3. За кюветою порівняння виставляють спочатку нуль, а потім – 100.

4. Ручкою переміщення кювет, кювету з розчином, який досліджують, вводять до оптичного каналу і за шкалою приладу визначають пропускання розчину τ .

5. За номограмою, що закріплена на приладі, переводять пропускання τ в оптичну густину D , або розраховують її за формулою $D = \lg \frac{1}{\tau}$.

Способи визначення концентрації речовин

1. Метод градуйованого (калібрувального) графіка

– готують 4–6 стандартних (еталонних) розчинів з відомою концентрацією досліджуваної речовини C ;

– при певних світлофільтрі й товщині кювети вимірюють оптичну густину кожного стандартного розчину відносно розчину порівняння, а також розчину, який досліджують (D_x);

– для стандартних розчинів будують градуйований графік залежності оптичної густини від концентрації $D=f(C)$ (рис. 1.6) і за D_x знаходять C_x .

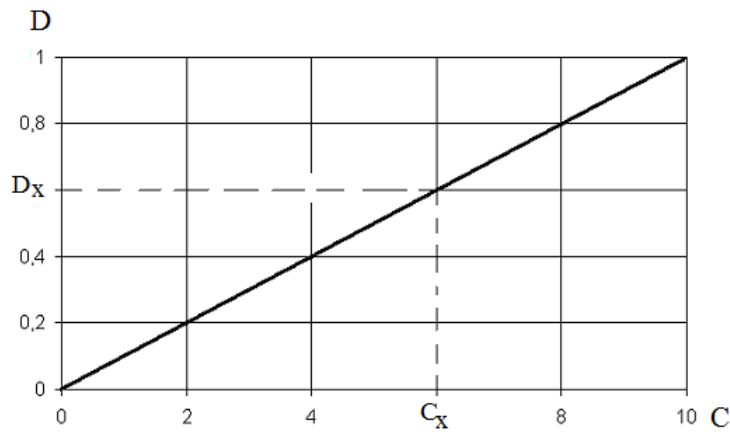


Рисунок 1.6 – Градуирований графік

Примітка. Як розчин порівняння можна використовувати:

- розчинник (наприклад, дистильована вода);
- розчинник з реактивами, окрім компоненту, що визначають;
- досліджуваний розчин без реагентів.

Інтервал концентрацій стандартних розчинів має бути таким, щоб концентрація розчину, який досліджують, знаходилася в його середині, а значення оптичної густини було в межах $0,1-1,0$ (менше помилка, максимальне відтворення).

2. Метод порівняння оптичної густини стандартного розчину (D_{CT}) і розчину, який досліджують (D_x)

Цей метод розрахунку концентрації речовин застосовується лише тоді, коли відомо, що закон Бугера-Ламберта-Бера виконується безперечно:

– проводять вимір оптичної густини стандартного розчину (D_{CT}) і розчину, який досліджують (D_x):

$$D_{CT} = \varepsilon C_{CT} \ell$$

$$D_x = \varepsilon C_x \ell$$

Якщо $\ell = \text{const}$ і $\varepsilon = \text{const}$, то

$$\frac{D_{CT}}{D_x} = \frac{C_{CT}}{C_x} \Rightarrow C_x = \frac{D_x \cdot C_{CT}}{D_{CT}} .$$

3. Метод домішок

Цей метод застосовують для врахування впливу домішок:

- визначають оптичну густину (D_x) розчину речовини з концентрацією C_x ;
- додають до розчину відому кількість цієї ж речовини (C_{x+CT}) і знову визначають оптичну густину (D_{x+CT}).

Оптична густина розчину, який досліджують,

$$D_x = \varepsilon C_x \ell .$$

Оптична густина розчину із стандартною домішкою

$$D_{x+CT} = \varepsilon (C_x + C_{CT}) \ell .$$

Тоді

$$\frac{D_x}{D_{x+CT}} = \frac{C_x}{C_x + C_{CT}} \Rightarrow C_x = \frac{D_x C_{CT}}{D_{x+CT} - D_x} .$$

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ІОНІВ МІДІ МЕТОДОМ ВІЗУАЛЬНОГО КОЛОРИМЕТРИЧНОГО ДОТИТРОВУВАННЯ

1.1 Самостійна підготовка

Засвоїти матеріал: класифікація оптичних методів аналізу. Поглинання світла забарвленими сполуками. Об'єднаний закон Бугера-Ламберта-Бера: залежність між інтенсивністю світлового потоку, концентрацією забарвленої речовини та товщиною шару розчину. Оптична густина, коефіцієнт поглинання. Візуальна колориметрія. Фотоколориметрія. Апаратура: оптична схема фотоколориметра та техніка виконання аналізів. Підбір світлофільтра та товщини кювети. Калібрувальний графік, його побудова та використання.

Виконати вправи

1. Розрахуйте масову частку (%) сульфатної кислоти в розчині, отриманого шляхом змішування 200 мл 2М розчину H_2SO_4 густиною 1,29 г/мл з 500 мл води.

2. Обчисліть кількість мілілітрів 5М розчину ортофосфатної кислоти густиною 1,287 г/см³, необхідну для одержання 3л 10%- ного розчину густиною 1,055г/мл.

3. Визначте рН розчину, одержаного при розчиненні 4 г натрій гідроксиду в 10 л води.

4. Розрахуйте рН розчину, який отримали при розведенні 50 мл 20%-ного розчину оцтової кислоти водою до 1000 мл. Густина розчину 1,05 г/мл. Константа дисоціації кислоти $1,74 \cdot 10^{-5}$.

5. Розрахуйте величини рН, при яких починається осадження Кобальт гідроксиду(II) з 0,1М розчину Кобальт сульфату (II). $DP_{Co(OH)_2} = 2,0 \cdot 10^{-15}$.

1.2 Робота в лабораторії

1.2.1 Посуд та реактиви

1. Мірні колби місткістю 100 і 500 мл.
2. Бюретки місткістю 25 мл.
3. Піпетки на 50 і 100 мл.
4. Конічні колби місткістю 200 мл.
5. **Робочий розчин солі міді**, що вміщує 1 мг міді в 1 мл розчину: наважку 3,931 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ г (х.ч) розчиняють у 25 мл 2М розчину H_2SO_4 і доводять об'єм розчину до 1 л дистильованою водою.
6. Сульфатна кислота, 2М розчин.
7. Амоніак, 5%- ний розчин.

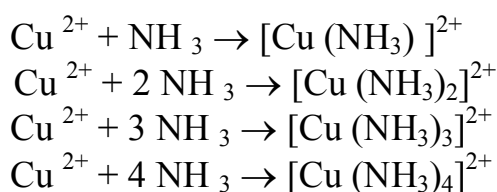
8. Досліджувана вода № 1: в колбу на 500 мл піпеткою наливаємо 100 мл робочого розчину (1мг/1мл) і дистильованою водою доводимо до позначки. Отримуємо розчин з концентрацією 200 мг/л.

9. Досліджувана вода № 2: у колбу на 500 мл піпеткою наливаємо 50 мл робочого розчину (1мг/1мл) і дистильованою водою доводимо до позначки. Отримуємо розчин з концентрацією 100 мг/л.

1.2.2 Загальні положення

Визначення міді (II) ґрунтується на реакції взаємодії іонів міді з амоніаком з утворенням комплексних сполук, що мають інтенсивне синьо-фіолетове забарвлення.

Процес взаємодії іонів міді (II) з амоніаком носить ступінчастий характер:



Це означає, що в розчині може знаходитися суміш комплексних сполук міді різної будови, кількісне співвідношення між якими залежить від концентрації амоніаку. Для аналітичних цілей необхідно вибирати таку концентрацію амоніаку, при якій в розчині переважає один з комплексів. Зазвичай визначення проводять за умови, коли в розчині знаходиться тільки тетраамоніакат міді $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Визначення вмісту іонів міді здійснюють *методом візуального колориметричного дотитрування*. Він ґрунтується на порівняння інтенсивності забарвлень досліджуваного розчину міді і розчину порівняння. До води, що досліджують, додають усі необхідні реактиви (5%- вий розчин амоніаку), в результаті чого вона набуває синьо-фіолетового забарвлення певної інтенсивності. Розчин порівняння (холоста проба) це дистильована вода, що містить усі реактиви в таких же кількостях, що й досліджуваний розчин. Цей розчин титрується стандартним розчином солі міді (1мг/мл) до зрівнювання забарвлень обох розчинів. При рівності забарвлень в однакових об'ємах містяться однакові кількості забарвлених речовин. Знаючи кількість доданого стандартного розчину з відомою концентрацією речовини, можна розрахувати концентрацію досліджуваного розчину з невідомою концентрацією цієї речовини. Використовується немонохроматичне світло. Закон світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера не дотримується. Точність вимірювання концентрації $\pm 5-10\%$.

1.2.3 Проведення роботи

Для виконання роботи необхідно взяти два однакові конуси (чисті, прозорі, одного виробника, на однаковий об'єм).

1. У першу конічну колбу піпеткою набрати 100 мл води, що досліджують. Додати циліндром 20 мл 5 % - ного розчину амоніаку.

2. У другу конічну колбу піпеткою набрати 100 мл дистильованої води (*холоста проба*). Циліндром додати 20 мл 5 % - вого розчину амоніаку.

3. Наповнити бюретку робочим розчином $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (1мг/1мл).

4. Холосту пробу повільно титрувати робочим розчином, ретельно перемішуючи, до отримання такого ж забарвлення, як і у досліджуваної проби води (п.1).

Концентрацію іонів $X(Cu^{2+})$ розраховують за формулою:

$$X(Cu^{2+}) = \frac{C \cdot V_1 \cdot 1000}{V_2} \text{ мг/л,}$$

де С – концентрація вихідного робочого розчину (1мг міді в 1 мл розчину);

V_1 – об'єм робочого розчину, який пішов на дотитрування, мл;

V_2 об'єм досліджуваної проби води, що аналізували, мл.

Контрольні питання

1. На якій реакції ґрунтується визначення вмісту іонів міді (II)?
2. Чим відрізняється візуальна колориметрія від фотоелектроколориметрії?
3. Що таке метод «стандартних серій»?
4. У чому сутність метода колориметричного дотитрування?
5. Який оптичний закон лежить в основі фотометричного метода аналізу?
6. Які принципи вибору світлофільтра та товщині кювети?
7. Що таке метод градуйованого графіку?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

ВИЗНАЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН (ПАР) У ВОДІ

2.1 Самостійна робота

Проробити такі питання : фотометричний метод аналізу. Головний закон світлопоглинання. Класифікація поверхнево-активних речовин (ПАР). Поняття про екстракцію, екстрагенти, застосування екстракції.

Виконати вправи

1. При визначенні ОП-7 у воді 20 мл розчину роданокобальта і 20 мл стічної води збовтували з 5 мл хлороформа. Отриманий екстракт фотометрували: його оптична густина була 0,6, а після очищення води від ОП-7 – 0,2. Визначити концентрацію ОП-7 у стічній воді до і після очищення, якщо відомо, що для побудови градуйованого графіка були використанні такі дані:

Об'єм стандартного розчину

ОП-7 (1г/ л), в мл	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Оптична густина D	0,07	0,14	0,28	0,42	0,56	0,70.

Розрахуйте ефективність видалення ОП-7 із стічної води.

2.2 Загальні положення

Поверхнево-активні речовини (ПАР) – це речовини, здатні адсорбуватися на поверхні розподілу фаз і знижувати їх поверхневий натяг. ПАР сприяють змочуванню тіл водою, впливають на стійкість суспензій емульсій і пін, мають високу миючу дію. Тому їх використовують як миючі засоби, стабілізатори водяних дисперсій, пластифікатори у виробництві пластмас, будматеріалів тощо. Внаслідок широкого використання ПАР майже в усіх галузях народного господарства та у побуті, вони знаходяться в природних, господарсько-побутових і промислових стічних водах. Присутність ПАР у стічних водах перешкоджає біологічному очищенню води, уповільнює відстоювання, псує органолептичні якості води, збільшує її токсичність.

Поверхнево-активні речовини мають дифільну будову, тобто молекула ПАР одночасно має як гідрофобну, так і гідрофільну групи. Як гідрофобні групи переважно виступають вуглеводневі радикали з 10-18 атомами вуглецю. До гідрофільних груп відносяться – COOH, – COONa, – SO₃Na, – OH, – NH₂. Якщо гідрофобні групи не розчиняються у воді та намагаються «відштовхнутися» від неї, то гідрофільні, навпаки, легко взаємодіють з нею.

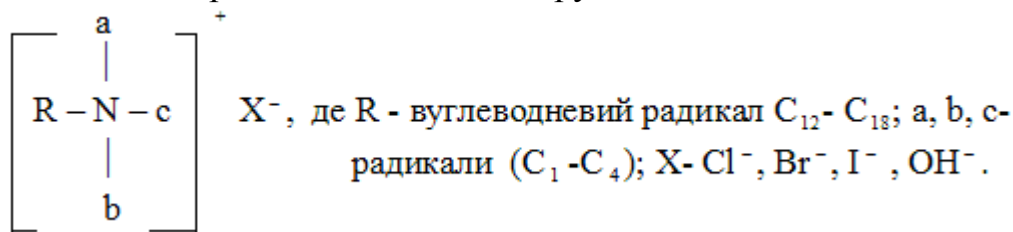
За типом походження розрізняють природні ПАР і синтетичні ПАР (СПАР).

За типом утворення у розчинах часток ПАР поділяють на аніоноактивні, катіоноактивні та неіоногенні.

Аніоноактивні ПАР дисоціюють у водних розчинах на великі за розміром органічні аніони, що зумовлюють поверхневу активність розчинів, та

малі катіони, які впливають на ступінь розчинності ПАР. Прикладом аніоноактивних ПАР можуть бути солі вищих карбонових ($\text{RCOO}^- \text{Na}^+$) і сульфокислот ($\text{RSO}_3^- \text{Na}^+$), складні ефіри вищих спиртів і сірчаної кислоти ($\text{ROSO}_3^- \text{H}^+$) або їх солі ($\text{ROSO}_3^- \text{Na}^+$); R- вуглеводні радикали ($\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$), (C_6H_5-). Аніоноактивні ПАР складають 2/3 з усіх ПАР, що виробляють у світі.

Катіоноактивні ПАР дисоціюють у водних розчинах на великі за розміром органічні катіони, що зумовлюють поверхневу активність розчинів, та малі неорганічні аніони. Прикладом є гідроксид або галогенід тетраалкіламонію з різними алкільними групами



Катіоноактивні ПАР – токсичні речовини, тому їх використовують значно менше, ніж інші види ПАР,

Неіоногенні ПАР – похідні поліоксиетиленів $\text{R-O}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$ у воді не дисоціюють. Поліоксиетиленові ефіри алкіл фенолів- найбільш поширена група неіоногенних ПАР- це миючі засоби ОП-4, ОП-7, ОП-10.

2.3 Фотометричне визначення неіоногенних ПАР

Для стічних вод, які вміщують неіоногенні ПАР (НПАР) у кількості меншій за 0,2 мг/л, застосовують метод визначення НПАР, що базується на взаємодії НПАР з йодом і хлоридом барію.

2.3.1 Прилади, посуд і реактиви:

1. Фотоелектроколориметр ЛМФ-72 М.
2. Світлофільтр № 5.
3. Кювети товщиною 10 мм
4. Піпетки місткістю: на 5 мл – 1 шт., на 10 мл – 1 шт.
5. Мірна колба місткістю 25 мл – 7 шт.
6. Мірна колба місткістю 100 мл – 2 шт.
7. Мірна колба місткістю 1 л – 1 шт.
8. Конічна колба місткістю 250 мл – 2 шт.
9. **I розчин реагентів** – готують шляхом розчинення 12,7 г I_2 і 25 г KI у дистильованій воді в мірній колбі на 1 л.
10. **II розчин реагентів** – готують шляхом змішування 100 мл розчину HCl (1:4) із 100 мл 10%-ного розчину BaCl_2 у співвідношенні 1:1.
11. Стандартний розчин НПАР– 0,01 г/л.

2.3.2 Методика визначення

1. Приготування **робочого розчину** реагентів: I і II розчини реагентів зливають у співвідношенні 1:3.

2. Приготування робочих розчинів НПАР і побудова градуйованого графіка. До 6 мірних колб на 25 мл послідовно вносять 1, 3, 5, 7, 10, 12 мл стандартного розчину НПАР (0,01 г/л), додають до кожного розчину по 1,5 мл робочого розчину і доводять об'єм до 25 мл. При цьому утворюються розчини з концентрацією НПАР 0,0004; 0,0012; 0,002; 0,0028; 0,004 і 0,0048 г/л. Кожний розчин витримують 20 хв. і вимірюють його оптичну густину (D), для цього використовують світлофільтр № 5 і кювету завтовшки 10 мм. Вимірювання проводять відносно кювети порівняння, в якій міститься розчин з усіма реагентами, окрім НПАР. Згідно з отриманими даними будують градуйований графік у координатах D – C (г/л).

3. **Визначення НПАР у стічній воді.** До мірної колби на 25 мл піпеткою послідовно вносять 1,5 мл робочого розчину реагентів (див. пункт 1) і 1-23 мл (залежно від вмісту НПАР у воді) проби досліджуваної води і доводять до позначки дистильованою водою, збовтують і витримують 20 хв. Далі фотометрують при тих же умовах, що в пункті 2.

За градуйованим графіком визначають вміст НПАР (г/л). Концентрацію НПАР у стічній воді розраховують за формулою

$$C_x = \frac{0,01 \cdot a \cdot 1000}{V} \quad (\text{мг/л}),$$

де a – кількість НПАР, що визначили згідно з графіком, г/л;

V – об'єм проби, що взяли для аналізу, мл.

Гранично допустима концентрація НПАР у воді водоймищ 0,1 мг/л.

2.4 Фотометричне визначення аніонних ПАР (АПАР)

2.4.1 Прилади, посуд і реактиви

1. Фотоелектроколориметр ЛМФ-72 М.
2. Світлофільтр червоний ($\lambda = 650$ нм).
3. Кювети товщиною 30 мм.
4. Ділильні лійки місткістю 200–250 мл.
5. Піпетки місткістю 2, 5, 10, 15, 25 мл.
6. Мірні колби місткістю 25 мл, 100 мл і 1 л.
7. Фосфатний буферний розчин – готують розчиненням 10 г Na_2HPO_4 у 900 мл дистильованої води і додають 1Н розчин до рН 10, об'єм розчину доводять до 1 л.
8. Нейтральний розчин метиленової сині – розчиняють 0,35 г метиленової сині в 1 л дистильованої води.

9. Кислий розчин метиленової сині – розчиняють 0,35 г метиленової сині в 500 мл дистильованої води, додають 6,5 мл концентрованої сірчаної кислоти і доводять об'єм до 1 л.

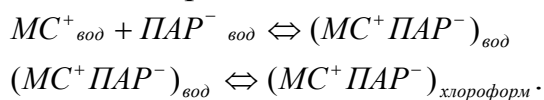
10. Хлороформ (ЧДА).

11. Лаурилсульфонат натрію, стандартний розчин.

Головний розчин. У колбі на 1 л розчиняють 1,000 г лаурилсульфату натрію в дистильованій воді, додають 1 мл хлороформу і доводять об'єм до 1 л.

Робочий розчин. Розбавляють 10,0 мл головного розчину дистильованою водою до 1000 мл; він завжди повинен бути свіжоприготовленим; 1 мл розчину містить 1,0000 мг лаурилсульфонату натрію.

Визначення базується на здатності аніонів ПАР⁻ утворювати з катіонами барвника метиленової сині (МС⁺) розчинні в хлороформі комплекси, які мають інтенсивний синій колір:



Сама метиленова синь у хлороформі не розчиняється. Метод достатньо чутливий. Молярний коефіцієнт поглинання комплексу становить $2,31 \cdot 10^4$.

Визначенню АПАР заважають сульфіді, сульфіти та інші відновники, які відновлюють метиленову синь. Їх впливу можна запобігти попереднім окисленням пероксидом водню. Заважає також великий вміст хлоридів, нітратів, роданідів та білків. Впливу цих речовин можна позбутися, якщо екстрагувати комплекс з лужного середовища при рН=10. Дуже заважають визначенню

катіоноактивні поверхнево-активні сполуки, які утворюють з аніонами ПАР безбарвні й стійкі солі. Останні погано розчиняються у воді, але досить добре розчинні у хлороформі. Катіонні ПАР можна вилучити, пропускаючи досліджувану воду через колонку з катіонітом.

2.4.2 Методика визначення

При вмісті АСПАР менше 0,8 мг/л беруть об'єм проби 250 мл; 0,8–2 мг/л – 100 мл; 2–4 мг/л – 50 мл. Якщо об'єм проби менше 100 мл, його доводять до 100 мл дистильованою водою.

1. Відібрану порцію проби переносять у ділительну лійку місткістю 500 мл, додають 10 мл фосфатного буферного розчину з рН 10 на кожні 100 мл проби і 5 мл нейтрального розчину метиленової сині та 15 мл хлороформу. Обережно збовтують 2 хв.

2. Після розшарування фаз зливають шар хлороформу в іншу ділительну лійку, до якої попередньо налили 100 мл дистильованої води і 5 мл кислого розчину метиленової сині. Вміст другої лійки збовтують протягом 2 хв. і після розшарування фаз зливають нижній хлороформний шар крізь маленьку лійку, в яку попередньо вміщують тампон просоченої хлороформом вати, в мірну колбу місткістю 50 мл.

3. У першу лійку наливають ще 10 мл хлороформу і повторюють наведені в п.1 і 2 операції. Екстракцію проводять ще раз порціями хлороформу по 10 мл і 5 мл. Усього в мірній колбі має зібратися близько 40 мл хлороформних екстрактів. Вміст колби доводять до позначки на 50 мл хлороформом і перемішують.

4. Вимірюють оптичну густину хлороформного екстракту (D_x) у кюветі з товщиною шару 3 см відносно кювети порівняння з дистильованою водою. Виміри проводять з червоним світлофільтром при довжині хвилі 650 нм.

5. Приготування розчинів АПАР для побудови градуйованого графіка: відбирають 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 мл стандартного розчину АПАР (лаурилсульфонату натрію) з концентрацією 0,01 мг/мл, розбавляють кожен порцію водою до 100 мл, що відповідає вмісту лаурилсульфонату відповідно 0,2–0,5–1,0–1,5–2,0–3,0 мг/л, і продовжують аналіз як відзначено в п.1-3. Для кожного робочого розчину вимірюють оптичну густину і будують градуйований графік у координатах $D - C$ (мг/л).

Концентрацію АПАР, мг/л (C_x) обчислюють за формулою

$$C_x = \frac{C \cdot V_{\text{екстр}}}{V},$$

де C – кількість АПАР, знайдена за градуйованим графіком, мг/л;

$V_{\text{екстр}}$ – об'єм хлороформного екстракту, мл;

V – об'єм проби води, мл.

Гранично допустима концентрація АПАР у воді водоймищ – 0,5 мг/л.

Примітка. Після визначень усі хлороформні екстракти збирають і зберігають для подальшого використання.

Контрольні питання

1. Що являють собою аніоноактивні СПАР?
2. На чому ґрунтується визначення АСПАР у воді?
3. Що таке екстракція та екстрагент?

Список літератури

1. Унифицированные методы анализа воды. – М. : Химия, 1971. – С. 348–350.
2. Методы определения вредных веществ в воде водоемов / под ред. А. П. Шицковой. – М. : Медицина, 1981. – С. 339–342.
3. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды. – Киев : Наукова думка, 1980. – С. 456.

Лабораторна робота № 3

Визначення вмісту міді (II) у воді фотометричним методом

3.1 Самостійна робота

Проробити такі питання: фотометричний метод аналізу. Вибір світлофільтрів, товщини кювети. Головний закон світлопоглинання. Способи визначення концентрації речовин фотометричним методом. Принципова схема фотоелектроколориметра.

Виконати вправи

1. Переведіть дані вимірювання пропускання в оптичну густина: а) 22,2%; б) 52,5%; в) 79,6%.

2. Пропускання розчину $KMnO_4$ з концентрацією 5 мкг/см³ при 520 нм дорівнює 0,400. Розрахуйте молярний коефіцієнт поглинання $KMnO_4$, якщо товщина кювети 2 см.

3. Коефіцієнт молярного поглинання комплексної сполуки алюмінію з алізарином дорівнює $1,6 \cdot 10^3$ л/моль·см при $\lambda = 485$ нм. Яку кювету потрібно взяти для фотометрування, щоб оптична густина розчину була не менше 0,3, при вмісті алюмінію $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

3.2 Загальні положення

Присутність міді в підземних водах пов'язана із складом гірських порід. У поверхневих водах мідь присутня внаслідок забруднення їх стічними водами хімічних і металургійних підприємств. Джерелом міді у воді також може бути корозія мідних трубопроводів і споруд для охолодження води при зворотних системах водопостачання. У питних та поверхневих водах зустрічається мідь, внесена альгіцидними препаратами, що знищують водорості.

Мідь знаходиться у воді у вигляді катіонів Cu^{2+} або зв'язаною у вигляді комплексів – мідноціаністих чи міднотартратних. У нерозчинній формі мідь зустрічається у вигляді сульфідів, гідроксидів, карбонатів тощо.

Пробу води, що містить мідь, консервують додаванням 5 мл концентрованої азотної кислоти на 1 л, що заважає адсорбції міді на стінках посуду, в якому зберігається проба. Консервація проби особливо необхідна, якщо вміст міді становить 1 мг/л і менше.

Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 для питної води вміст міді повинен бути ≤ 1 мг/л.

Метод визначення міді у воді ґрунтується на утворенні комплексних сполук міді з аміаком, що мають синьо-фіалковий колір. Взаємодія іонів міді має ступеневий характер:



Оскільки стійкість комплексів, які утворюються, мало відрізняється одна від одної, то в розчині буде знаходитися суміш аміакатів міді, кількісне співвідношення яких залежить від концентрації аміаку.

3.3 Робота в лабораторії

3.3.1 Прилади, посуд і реактиви

1. Фотоелектроколориметр ЛМФ-72М.
2. Набір світлофільтрів.
3. Мірні колби місткістю 50 мл.
4. Бюретка місткістю 25 мл.
5. **Робочий розчин солі міді**, що вміщує 1 мг міді в 1 мл розчину: наважку 3,931 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ г (ч.д.а.) розчиняють у 25 мл 2М розчину H_2SO_4 і доводять об'єм розчину до 1 л дистильованою водою.
6. Сульфатна кислота, 2М розчин.
7. Амоніак, 5% - вий розчин.

3.3.2 Проведення роботи

1. Вибір світлофільтру (див. с. 8–9). Готують *інтенсивно забарвлений* розчин міді. Для цього до мірної колби на 50 мл наливають 15 мл робочого розчину додають 10 мл 5% - ного розчину амоніаку і дистильованою водою доводять об'єм розчину до позначки. Отриманий розчин через 10 хв. фотометрують відносно розчину порівняння (дистильована вода) в кюветах товщиною 1 см по черзі з усіма світлофільтрами. Отримані значення τ і D для кожного світлофільтру занотують до таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

№ світлофільтра								
λ , нм								
τ , %								
D								

Принцип вибору світлофільтра: світлофільтр для кожного розчину вибирають таким чином, щоб максимальне поглинання розчином речовини (D) співпадало з максимальним пропусканням (τ) чи мінімальним поглинанням (D) світла цієї ж довжини хвилі світлофільтром. Тобто придатним для вимірів є той світлофільтр, для якого за певної довжини хвилі пропускання τ розчину мінімальне (поглинання D максимальне).

2. Вибір товщини кювети. Готують забарвлений розчин міді середньої концентрації. Для цього в мірну колбу на 50 мл наливають 10 мл робочого розчину $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, додають 10 мл 5%-вого розчину амоніаку і дистильованою водою доводять об'єм розчину до позначки. Через 10 хв. отриманий розчин фотометрують з *вибраним світлофільтром* (див. пункт 1) послідовно в кюветах з товщиною поглинаючого шару 1, 2, 3, 4 см. Результати занотовують до таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

l , см	τ , %	D

Принцип вибору товщини кювети. Товщину кювети вибирають таким чином, щоб значення оптичної густини, яку вимірюють, вкладалося в оптимальний інтервал 0,1-1,0. Найбільш придатною кюветою є кювета, для якої D знаходиться в інтервалі 0,3-0,5.

Про те, як практично проводять вимірювання пропускання розчину τ на фотоелектроколориметрі ЛМФ-72М (див. с.11–12).

3. Приготування стандартних розчинів. Готують серію з 6 стандартних розчинів. Для цього у 6 мірних колб на 50 мл послідовно вміщують 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 і 15 мл робочого розчину $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, додають до кожної по 10 мл 5% - вого розчину амоніаку і доводять об'єм розчину до 50 мл дистильованою водою. Утворюються розчини з концентраціями: 50, 100, 150, 200, 250, 300 мг/л. Через 10 хв. розчини фотометрують у вибраних кюветах відносно кювети порівняння (дистильована вода) з вибраним світлофільтром. Отримані дані τ , D і C занотовують до таблиці 3.3.

Таблиця 3.3

C , мг/л	τ	D

Згідно з цими даними будують градуйований графік у координатах $D - C$ (мг/л).

4. **Визначення вмісту міді (II) у воді.** У колбу на 50 мл вміщують 10 мл 5 %-ного розчину амоніаку і водою, що досліджують, доводять до позначки. Через 10 хв. фотометрують. Вміст міді розраховують за формулою:

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

де C – концентрація міді, що знайдена за градуйованим графіком, мг/л;

V – об'єм проби води, що брали для аналізу; мл;

50 – об'єм, до якого розводили пробу води, мл.

Контрольні питання

1. Виведіть закон Бугера-Ламберта-Бера в експоненційній формі.
2. Яка розмірність величин T, D, ε, C ?
3. Як визначають концентрації речовин фотометричним методом?

Список літератури

1. Практикум по физико-химическим методам анализа / под ред. О. М. Петрухина. – М. : Химия. 1987. – С. 68.

1.2 Рефрактометричний метод аналізу (рефрактометрія)

Рефрактометрія – це оптичний метод аналізу, що ґрунтується на вимірюванні показника заломлення, який є сталою величиною для кожної речовини, її індивідуальною характеристикою.

Закони відбиття і заломлення світла. Показник заломлення

У різних оптично прозорих середовищах (вакуум, повітря, розчини, скло) світло рухається (поширюється) завжди прямолінійно, але з різною швидкістю, яка залежить від густини середовища (максимальна швидкість світла у вакуумі дорівнює $3 \cdot 10^{10}$ см/с).

При падінні променя світла АО на межу поділу двох різних прозорих середовищ під *кутом падіння* α , частина світла відбивається від поверхні розділу фаз (промінь ОВ) під *кутом відбиття* γ , а частина світла заломлюється (промінь ОС) під *кутом заломлення* β (рис. 1.7)

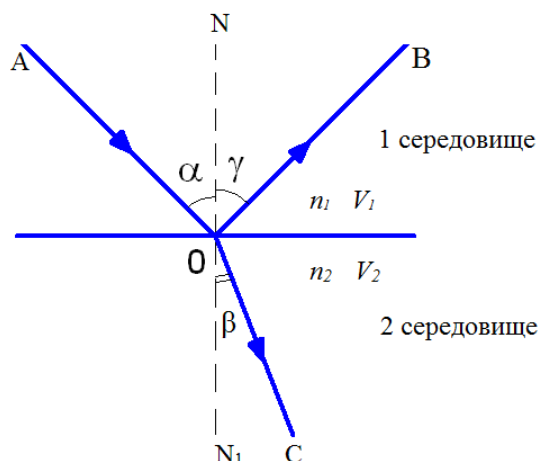


Рисунок 1.7 – Відбиття і заломлення світла на межі поділу двох середовищ

Закон відбиття світла складається з двох частин і формулюється наступним чином:

- падаючий промінь AO , нормаль NN_1 і відбитий промінь OB лежать в одній площині;
- кут падіння α дорівнює куту відбиття γ .

Відбиття світла буває дзеркальним і дифузним або розсіяним. Дзеркальне відбиття характерне для гладких поверхонь, а дифузне (розсіяне) – для шорстких поверхонь.

Закони заломлення світла Снелліуса

Процес заломлення світла підпорядковується двом законам заломлення світла, які часто називають законами Снелліуса:

- падаючий на межу розділу двох оптично неоднорідних середовищ промінь AO , заломлений в друге середовище промінь OC і нормаль NN_1 , лежать в одній площині;
- відношення синуса кута падіння α до синуса кута заломлення β променя є величиною сталою для двох даних середовищ.

Ця стала називається відносним показником заломлення другого середовища відносно першого і позначається латинською буквою n_{21} :

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n_{21}. \quad (1.6)$$

Вочевидь, що заломлення променя світла зумовлене зміною швидкості його розповсюдження при переході з одного середовища в інше, тобто

$$n_{21} = \frac{V_1}{V_2}. \quad (1.7)$$

Отже тоді можна сформулювати фізичний сенс відносного показника: він дорівнює відношенню швидкості поширення світла в першому середовищі V_1 до швидкості поширення світла в другому середовищі V_2 . Іншими словами, n_{21} показує, у скільки разів швидкість світла в першому середовищі більша (або менша) від швидкості світла в другому середовищі.

Якщо першим середовищем є вакуум, то показник заломлення любого середовища відносно вакууму має назву *абсолютного показника заломлення* $n_{\text{абс.}}$:

$$n_{\text{абс.}} = \frac{\text{Sin}\alpha}{\text{Sin}\beta} = \frac{c}{V_2}, \quad (1.8)$$

де c – швидкість світла у вакуумі;

V_2 – швидкість світла в певному середовищі.

Отже, абсолютний показник заломлення $n_{\text{абс.}}$ показує у скільки разів швидкість світла у вакуумі більша, ніж у даному середовищі.

Взаємозв'язок відносного показника заломлення n_{21}

з абсолютними показниками заломлення двох середовищ n_1 і n_2

Розглянемо два різні середовища:

1 середовище – абсолютний показник заломлення n_1 ; швидкість поширення світла V_1 ;

2 середовище – абсолютний показник заломлення n_2 ; швидкість поширення світла V_2 .

З рівняння (1.8) випливає, що оскільки

$$V_1 = \frac{c}{n_1}, \text{ а } V_2 = \frac{c}{n_2}, \quad (1.9)$$

то підставивши (1.9) в (1.7) отримуємо:

$$n_{21} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{n_2}{n_1}. \quad (1.10)$$

Таким чином, закон заломлення Снелліуса в остаточному вигляді має вигляд:

$$n_{21} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\text{Sin}\alpha}{\text{Sin}\beta}, \quad (1.11)$$

або
$$n_1 \text{Sin}\alpha = n_2 \text{Sin}\beta \quad (1.12)$$

Оскільки швидкість світла в будь-якому середовищі завжди менше швидкості світла у вакуумі, по-цьому абсолютний показник заломлення реальних середовищ є числом більшим за одиницю. Для повітря,

наприклад, $n_{\text{пов.}} = \frac{c}{V_{\text{пов.}}} = 1,00027$.

Вимірювання абсолютного показника заломлення відносно вакууму складна технічна задача. Тому, оскільки показник заломлення повітря не надто відрізняється від одиниці, то на практиці вимірювання показників заломлення рідких і твердих речовин здійснюють відносно повітря. Показник заломлення, який вимірюють відносно повітря, називають просто показником заломлення і позначають літерою n .

Для того, щоб одержати значення абсолютного показника заломлення середовища відносно вакууму, значення показника заломлення середовища

відносно повітря потрібно помножити на абсолютний показник заломлення повітря.

Середовище з більшим показником заломлення називається *оптично більш щільним* середовищем, з меншим показником заломлення – *оптично менш щільним* середовищем.

Фактори, що впливають на значення показника заломлення

Вплив різних факторів розглянемо, використовуючи рівняння (1.10):

- **природа речовини** – чим більша густина середовища, тим менша швидкість розповсюдження світла в ньому V_2 , тим більше значення показника заломлення, наприклад, показник заломлення води 1,333, скла – 1,519.

- **концентрація речовини** – з ростом концентрації речовини в розчині показник заломлення збільшується. Це пов'язано із збільшенням густини розчину та зростанням взаємодії світла з речовиною, що приводить до зменшення швидкості світла V_2 . Залежність n від концентрації речовини в розчині має вигляд лінійного рівняння:

$$n = n_0 + kC, \quad (1.13)$$

де n_0 – показник заломлення чистого розчинника;

C – концентрація речовини в розчині;

k – емпіричний коефіцієнт.

Графік залежності показника заломлення від концентрації має вигляд прямої не з початку координат (рис. 1.8).

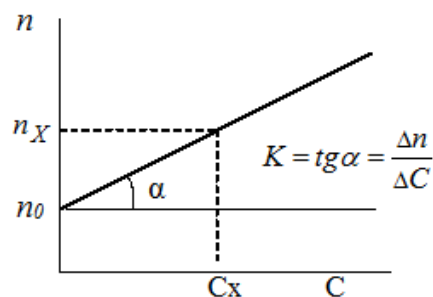


Рисунок 1.8 – Залежність показника заломлення від концентрації

Цей факт має практичне значення для визначення концентрації речовин в розчинниках. Емпіричний коефіцієнт k розраховується як:

$$k = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta n}{\Delta C}. \quad (1.14)$$

- **довжина хвилі падаючого світла λ** . Залежність показника заломлення від довжини хвилі λ називається *дисперсією D* (лат. disperses – розсіяний). Чим менше λ , тим вище показник заломлення (рис. 1.9).

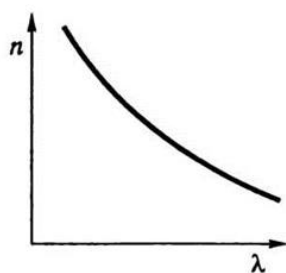


Рисунок 1.9– Залежність показника заломлення від довжини хвилі

Наслідком дисперсії є розкладання в спектр пучка білого світла при проходженні його крізь скляну призму. Таким чином, очевидно, що максимально заломлюється фіолетове світло, а менш усього – червоне світло.

Для отримання співставних результатів при вимірюванні показників заломлення різних речовин, вимірювання проводять, використовуючи монохроматичне світло однієї довжини хвилі, в основному – жовте світло ($\lambda=589\text{нм}$, D-лінія спектра газоподібного натрію). Це позначається нижнім індексом n_D .

температура – при збільшенні температури показник заломлення зменшується, що зумовлено зменшенням густини розчину і, отже, збільшенням швидкості поширення світла. Для отримання співставних результатів вимірювання показників заломлення проводять при монохроматичному світлі і постійній температурі (зазвичай 20^0C), що вказується у вигляді верхнього індексу n^{20} . Таким чином, остаточний запис показника заломлення має вигляд n_D^{20} .

Емпірично встановлено, що в інтервалі температур $15\text{-}25^0\text{C}$ із зростанням температури на 1^0C показник заломлення зменшується на $0,0005$:

$$n_D^t = n_D^{20} - (20 - t) \cdot 0,0005. \quad (1.15)$$

Граничний (критичний) кут. Повне внутрішнє відбиття

Розглянемо наступну ситуацію: світло падає з середовища оптично більш щільного з показником заломлення n_1 (наприклад, скло) в середовище менш щільне з показником заломлення n_2 (наприклад, розчин). Очевидно тоді, що кут α менше за кут β , а $n_1 > n_2$ (рис. 1.10, а).

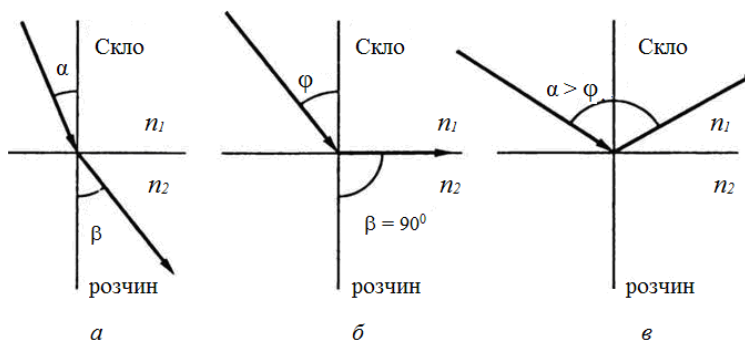


Рисунок 1.10 – Повне внутрішнє відбиття

Із зростанням кута падіння α зростає і кут заломлення β . Зрештою настане момент, коли із зростанням кута падіння α , кут заломлення β досягне 90° , тобто промінь не ввійде у друге середовище (розчин), а сковзне по поверхні розділу середовищ. Кут падіння, за якого кут заломлення β дорівнює 90° , називають *граничним (критичним) кутом* (φ) (рис. 1.10, б). Якщо кут падіння α стане більшим за граничний кут φ , то падаючий промінь повністю відіб'ється від межі розділу середовищ. Це явище має назву *повне внутрішнє відбиття* (рис. 1.10, в).

Практичне вимірювання показника заломлення

У лабораторному практикумі для вимірювання показника заломлення використовують рефрактометр типу Аббе, принципова схема якого наведена на рисунку 1.11.

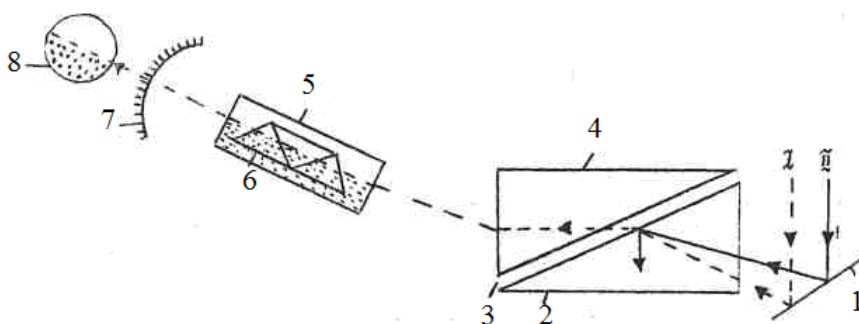


Рисунок 1.11 – Принципова схема рефрактометра Аббе:

- 1– дзеркало; 2– освітлювальна призма; 3– досліджувана речовина; 4– вимірювальна призма;
5– зорова трубка; 6–призма Амічі; 7– шкала рефрактометра; 8– об'єктив окуляра

Головною частиною рефрактометра є дві прямокутні призми, стулені діагональними площинами (2,4). Верхня скляна призма з матовою гіпотенузною гранню є *освітлювальна* (2), нижня призма з полірованою гіпотенузною гранню – *вимірювальна* (4).

Біле поліхроматичне світло (денне або електричне) спочатку потрапляє на дзеркало (1), яке знаходиться під призмовим блоком, відбивається від нього і входить в освітлювальну призму (2), від матової грані якої інтенсивно відбивається. Перше заломлення відбувається на межі освітлювальна призма (2) – розчин речовини (3). Друге заломлення відбувається на межі розчин речовини (3) – вимірювальна призма (4) (промінь I на рис. 1.11). Потім заломлений промінь потрапляє в зорову трубку (5) і об'єктив окуляру (8). Такий шлях проходять усі промені світла, які падають під кутом меншим, ніж граничний кут φ .

Повертаючи призмовий блок відносно джерела світла (маховик зліва) можна домогтися такого його положення, коли кут падіння світла α на освітлювальну призму стане рівним або більшим граничного кута φ . Тоді світло

не потрапить ні в розчин, ні в вимірювальну призму, ні в зорову трубку, ні в окуляр внаслідок повного внутрішнього відбиття (промінь II, рис. 1.11).

Якщо на шляху променів, що виходять з вимірювальної призми, поставити зорову трубу, то нижня половина її поля зору буде темна, а верхня залишиться світлою. При цьому положенні межа світлотіні визначається променем, відповідним граничному куту φ . Іншими словами, якщо $\alpha < \varphi$, то поле зору в окулярі буде освітленим, якщо $\alpha > \varphi$ – поле зору в окулярі буде темним. Межа поділу світла і тіні відповідає умові $\alpha = \varphi$.

При вимірюванні показника заломлення кут нахилу призми відносно дзеркала міняють доти, поки межа поділу темної і світлої половин не буде встановлена точно на перехресті окуляра (8). Значення показника заломлення знімають за шкалою (7).

В полі зору об'єктива одночасно видні перехрестя (візирний хрест), межа поділу світла і тіні та шкала показників заломлення з візирної лінією (рис. 1.12), які жорстко зв'язані з призмним блоком.



Рисунок 1.12 – Поле зору об'єктива рефрактометра

Проблемою при вимірюванні показників заломлення є те, що при спостереженні в білому світлі замість різкої межі світла і тіні може утворюватися розмита райдужна смуга, внаслідок дисперсії (розкладання) білого світла. Для усунення райдужності та отримання різкого зображення межі використовують *компенсатор дисперсії* (рис. 1.11, поз. 6), що складається з двох призм Амічі, які можуть обертатися у взаємно перпендикулярних напрямках. Кожна призма Амічі склеєна з трьох тригранних призм (рис. 1.13), виготовлених із скла різного гатунку (крон і флінт), підібраних таким чином, що тільки жовті промені не змінюють напрямок, коли проходять крізь призму.

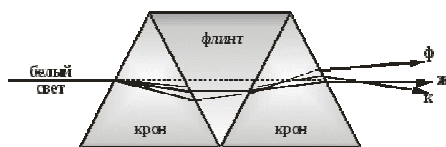


Рисунок 1.13– Хід променів у призмі Амічі

Тому показник заломлення відносять до жовтої D – лінії натрію. Якщо біле світло проходить через компенсатор при положенні призми I (рис. 1.14), воно розкладеться в спектр, а при положенні призми II – залишиться не

розкладеним, знову збереться в білий промінь, напрямком якого буде тотожним напрямку поширення жовтого променя.

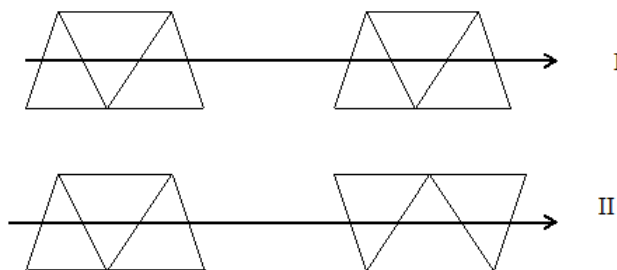


Рисунок 1.14– Схема двох крайніх положень призм компенсатора

Рефрактометрію використовують для ідентифікації речовин, їх чистоти, визначення концентрації речовин у розчинах. Ідентифікацію проводять шляхом порівняння вимірних і табличних значень показників заломлення. Визначення концентрації речовини здійснюють або методом градуйованого графіка, або розрахунковим методом.

Визначення концентрації речовин за показником заломлення

1. Метод градуйованого (калібрувального) графіка

- готують 4–6 стандартних розчинів з відомою концентрацією досліджуваної речовини C ;
- виміряють показник заломлення кожного стандартного розчину при певній температурі, а також розчину, який досліджують (n_x);
- для стандартних розчинів будують градуйований графік залежності показника заломлення від концентрації $n = f(C)$ (див. рис. 1.8) і за n_x знаходять C_x .

2. Розрахунковий метод

Для розчинів різних речовин у широкому діапазоні концентрацій залежність показника заломлення від концентрації розчину може бути як лінійною, так і нелінійною. Якщо в якомусь інтервалі концентрацій ця залежність лінійна, то рівняння залежності n від концентрації розчину має вигляд

$$n = n_o + F \cdot C, \quad (1.16)$$

де n_o – показник заломлення чистого розчинника;

C – концентрація розчину, %;

F – рефрактометричний фактор.

Рефрактометричний фактор F характеризує величину приросту показника заломлення при збільшенні концентрації розчину на 1%.

Таким чином, концентрацію речовини C можна розрахувати, виходячи з формули (1.16):

$$C = \frac{n - n_0}{F}. \quad (1.17)$$

Рефрактометричний фактор F знаходять експериментально. Для цього виміряють значення показників заломлення n_1 і n_2 двох розчинів з вмістом речовини яка визначається відповідно C_1 і C_2 (у %), після чого розраховують рефрактометричний фактор:

$$F = \frac{n_2 - n_1}{C_2 - C_1}. \quad (1.18)$$

Значення n_1 і n_2 вибирають таким чином, щоб n досліджуваного розчину знаходилося як найближче до n_1 і n_2 , а сам інтервал ($n_2 - n_1$) був невеликим.

Переваги рефрактометричного методу: висока швидкість, технічна простота і точність вимірювання показника заломлення, незначні витрати речовин і реактивів.

Лабораторна робота № 4 **Ідентифікація речовин методом рефрактометрії**

4.1 Самостійна підготовка

Проробити такі питання (див. с. 25–32): рефрактометрія, закони відбиття і заломлення світла, абсолютний і відносний показники заломлення, фактори, що впливають на величину показника заломлення, повне внутрішнє відбиття світла, визначення концентрації речовин за показником заломлення.

Виконати вправи

1. Визначте молярну концентрацію розчину ацетону (C_3H_6O), показник заломлення якого при $20^\circ C$ дорівнює 1,3477, а густина розчину $0,941 \text{ г/см}^3$. Показник заломлення чистої води при $20^\circ C$ 1,3333, стандартних 10 і 30% розчинів ацетону відповідно 1,3403 і 1,3537. Залежність n_D від концентрації лінійна.

2. Для визначення складу суміші вода – етанол при $20^\circ C$ були визначені такі показники заломлення стандартних розчинів етанолу:

Вміст етанолу, %	0	10	20	30	40
n_D^{20}	1,3333	1,3396	1,3470	1,3535	1,3580

Визначте вміст етанолу (у %, мг/л) в розчині, показник заломлення якого 1,3508. Густина розчину $0,965 \text{ г/см}^3$.

Показник заломлення є однією з найважливіших фізичних характеристик речовини, який часто використовують для ідентифікації речовин, виявлення їх чистоти.

Мета роботи. Шляхом порівняння експериментального і табличного значення показника заломлення визначити природу речовин.

Сутність роботи. Метод заснований на залежності показника заломлення від природи речовини.

4.2 Робота в лабораторії

4.2.1 Реактиви та обладнання:

1. Рефрактометр;
2. Піпетки (очні);
3. Спирт етиловий (або ацетон) для очищення призми рефрактометр;
4. Набір рідких речовин (метанол, етанол, гексан, бензол, ксилол, толуол тощо) для дослідження, закодовані під різними номерами.

4.2.2 Підготовка рефрактометра до роботи

1. Перевірка і встановлення нуля (юстування прибору). Юстування проводять за дистильованою водою. Для цього відкривають верхню кришку камери, встановлюють вимірювальну призму горизонтально, обережно протирають її спиртом і після повного його випарування наносять декілька крапель дистильованої води. Закривають камеру. Вода повинна повністю заповнити проміжок між освітлюваною і вимірювальною призмами.

2. Встановлюють освітлюване дзеркало таким чином, щоб поле зору було повністю освітлене. Окуляр виставляють на чітке зображення візирної лінії і шкали.

3. Візирну лінію шкали встановлюють на позначку показника заломлення дистильованої води $n_D^{25}=1,333$. У зоровій трубці спостерігають межу світлотіні відносно точки перетинання двох візирних ліній – межа повинна чітко проходити крізь цю точку перетинання. Тільки за виконання цієї вимоги можна визнати, що рефрактометр встановлено на нуль. Межу світлотіні підводять до точки перетинання за допомогою лівого маховика. Якщо при юстуванні за дистильованою водою на перетинанні двох візирних ліній отримали інше значення n_D^{25} води, то для всіх поточних вимірів показників заломлення здійснюють перерахунок.

Наприклад, при вимірюванні показника заломлення дистильованої води отримано $n_D^{25} = 1,335$, тоді поправка (Δ) буде розраховуватися, як

$$\Delta = n_{DH_2O(вимір)}^{25} - n_{DH_2O(теор.)}^{25} = 1,335 - 1,333 = 0,002$$

Якщо при подальших вимірах показника заломлення якоїсь рідини знайдено, що його $n_D^{25} = 1,378$, то реальне значення показника заломлення буде

$$n_D^{25} = 1,378 - \Delta = 1,378 - 0,002 = 1,376.$$

Під час роботи рефрактометра потрібно періодично перевіряти положення нульової точки!

4.2.3 Порядок вимірювання показника заломлення

1. Відкривають камеру, встановлюють горизонтально вимірювальну призму, протирають її спиртом, витримують до повного його випаровування і наносять декілька крапель досліджуваного розчину. Закривають камеру.

2. Лівим маховиком обертають камеру доти, доки межа світлотіні не встановиться на точці перетину візирних ліній. Правим маховиком (лімба дисперсії) ліквідують забарвленість (райдужність).

3. За шкалою відраховують показник заломлення розчину.

4.2.4 Методика виконання роботи

1. Виміряти на рефрактометрі показники заломлення виданих сполук.

Для цього кожен розчин наносять на призму приладу піпеткою (*не можна торкатися до лінзи рефрактометра руками*). Після кожного вимірювання призму очищають спиртом (ацетоном).

2. Кожне вимірювання повторити 2–3 рази, щоразу на призму рефрактометра додають свіжу краплину досліджуваної рідини. Знайти середнє арифметичне значення паралельних вимірів показника заломлення. Отримані данні занотувати до таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Номер розчину	Показник заломлення		Назва сполуки
	дослід	довідкова таблиця	
1.			
2.			
3.			
4.			
5.			

3. Порівняти отримані результати вимірювань показника заломлення з довідковими даними (табл. 4.2) та ідентифікувати видані для дослідження речовин.

Таблиця 4.2 – Довідкова таблиця. Показники заломлення рідин n_D^{20}

Назва рідин	n_D^{20}
Ацетон	1,3588
Бензол	1,5011
Бромбензол	1,6197
Бутанол-1	1,3993
Вода	1,3330
Гліцерин	1,4735
Гексан	1,3754
м-ксилол	1,4972
о-ксилол	1,5054
п-ксилол	1,4958
Метанол	1,3288
Мурашина кислота	1,3714
Пропанол-1 (пропіловий спирт)	1,3854
Пропанол-2 (ізопропіловий спирт)	1,3776
Толуол	1,4969
Хлорбензол	1,6598
Етанол	1,3611
2-етоксиетанол (етилцеллозольв)	1,408

Контрольні питання

1. Який фізичний сенс абсолютного та відносного показників заломлення?
2. Які фактори впливають на величину показника заломлення?
3. Який вигляд має залежність показника заломлення від концентрації речовини у розчині? За яких умов вона виконується?

Лабораторна робота № 5 *Екстракційно-рефрактометричний метод визначення* *нафтопродуктів у воді*

5.1 Самостійна підготовка

Проробити такі питання: екстракція, коефіцієнт розподілу, рефрактометричний метод аналізу, показник заломлення, залежність показника заломлення від концентрації, принципова схема рефрактометра Аббе.

Виконати вправи

1. Для визначення складу водно-ацетонових розчинів були визначені показники заломлення n_D^{20} стандартних розчинів:

вміст ацетону, %	10	20	30	40	50
n_D^{20}	1,3340	1,3410	1,3485	1,3550	1,3610

Побудуйте градуйований графік і визначить вміст ацетону в суміші, якщо показник заломлення суміші $n_D^{20} = 1,3500$.

2. Зважаючи, що між концентрацією розчину і показником заломлення існує лінійна залежність, розрахуйте молярну концентрацію хлориду натрію у воді, якщо відомо, що для стандартного 6%-ного розчину NaCl $n_D^{20} = 1,3433$, для води $n_D^{20} = 1,3330$, для досліджуваного розчину $n_D^{20} = 1,3382$. Густина досліджуваного розчину $1,07 \text{ г/см}^3$.

Загальні положення

Нафтопродукти належать до поширених токсичних речовин, які забруднюють поверхневі води. Нафта і продукти її переробки – це складні суміші низько-і високомолекулярних органічних сполук таких, як аліфатичні та ароматичні вуглеводні, ненасичені гетероциклічні сполуки, смоли, асфальтени тощо. Поняття «нафтопродукти» умовно обмежують вуглеводневою фракцією, яка становить 70–90% від суми всіх речовин, що є в нафті і продуктах її переробки. Вуглеводні, що містяться в нафтопродуктах, неполярні або мало полярні речовини і тому можуть бути екстраговані з води гексаном або петролейним ефіром. Інші складові частини сирової нафти (нафтенові кислоти, феноли тощо) не екстрагуються гексаном чи петролейним ефіром, визначаються окремо і не включаються в поняття «вміст нафтопродуктів».

Екстракційно-рефрактометричний метод визначення масел і нафто-продуктів у воді ґрунтується на екстракції цих речовин із води гексаном і вимірюванні показника заломлювання отриманої гексанової витяжки. Очевидно, що показник заломлення гексанової витяжки більший за показник заломлення чистого гексану ($n_D^{20} = 1,3754$). Особливо підвищується він у присутності ароматичних вуглеводнів (на 5-20%).

5.2 Робота в лабораторії

Прилад, посуд і реактиви

1. Рефрактометр.
2. Пробірки місткістю 25–50 мл – 6 шт.
3. Циліндр місткістю на 10 мл – 1 шт.
4. Гексан (х.ч.).
5. Масло для приготування стандартних розчинів.

5.2.1 Приготування і екстракція стандартних розчинів

У 5 пробірок місткістю 50 мл наливають по 25 мл дистильованої води, до кожної пробірки додають певну кількість нафтопродукту (масла) (5, 10, 20, 30, 40 крапель). Розраховують масу нафтопродукту в кожній пробірці (маса однієї краплі відома). Пробірки затискають пробками і зміст збовтують протягом 10 хв. Далі проводять екстракцію нафтопродукту з води гексаном ($n_D^{20} = 1,3754$) – для цього до кожної пробірки додають по 5 мл гексану і знову збовтують 5 хв.

При збовтуванні пробірок потрібно обережно поводитися з пробкою, притримувати її натисканням, щоб уникнути довільного викиду пробки парю органічних речовин, тиск якої при збовтуванні рідин зростає. Для зменшення тиску впродовж збовтування час від часу пробірку потрібно відкривати.

Закінчивши збовтування, пробірки залишають на 30 хв. у стані спокою з метою досягнення повного розшарування рідин. Протягом цього часу пробірки повинні бути щільно закритими, щоб уникнути випаровування гексану. Потім піпеткою з верхнього органічного шару кожної пробірки відбирають пробу, вміщують її у рефрактометр і вимірюють показник заломлення.

Порядок юстування і роботи рефрактометра дивись у лабораторній роботі №4 (п. 4.2.2 і 4.2.3, с. 34).

Результати досліду занотують до таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Результати вимірів і обчислень

№ пробірки	Кількість крапель нафтопродукту	Маса однієї краплі нафтопродукту m , мг	Загальна маса нафтопродукту в пробірці, m_H , мг	n_D^{20}	C , мг/л

За даними таблиці будують калібрувальний графік (рис. 1.15) в координатах $n_D^{20} - C(\text{мг/л})$.

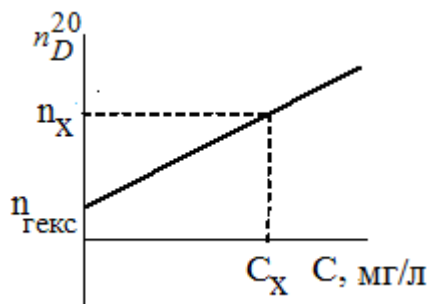


Рисунок 1.15 – Калібрувальний графік для визначення концентрації нафтопродуктів у воді за даними рефрактометричного аналізу.

5.2.2 Екстрагування нафтопродуктів із досліджуваної води

У пробірку на 50 мл наливають 25 мл досліджуваної води, додають 5 мл гексану і збовтують 5 хв. Далі для розшарування рідин пробірку витримують у стані спокою 30 хв. (пробірка повинна бути щільно закритою). Після цього піпеткою відбирають декілька крапель гексанового розчину нафтопродукту і вимірюють його показник заломлення n_x . Вміст нафтопродуктів C_x (мг/л) у пробі воді визначають за допомогою калібрувального графіка (рис. 1.15).

Контрольні питання

1. На вимірювання якого показника ґрунтується рефрактометрія?
2. Які фактори і яким чином впливають на показник заломлення?
3. Що називається абсолютним і відносним показниками заломлення середовища та який їх фізичний зміст?
4. Що таке явище повного внутрішнього відбиття?
5. Який кут називається граничним кутом?
6. Способи визначення концентрацій у рефрактометрії.
7. В яких координатах будують калібрувальний графік у рефрактометричному визначенні?

Список літератури

1. Унифицированные методы исследования качества воды. СЭВ. Ч.1. – М. : , 1977. – С. 359–389.
2. Кульский Л. А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. В двух частях./ Л. А. Кульский , И. Т. Гороновский. – 1980.

2 КОНДУКТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Кондуктометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчинів. *Електропровідність* розчину зумовлена наявністю в ньому іонів і характеризує здатність речовин або їх розчинів проводити електричний струм під дією зовнішнього електричного поля.

Електрична провідність (електропровідність) розчину (W) є величиною оберненою його електричному опору (R , Ом)

$$W = \frac{1}{R} \text{ (Ом}^{-1}\text{)}. \quad (2.1)$$

В системі СІ величина Ом^{-1} має назву Сименс (См).

Відомо, що електричний опір *металевого* провідника дорівнює

$$R = \rho \frac{\ell}{S}, \quad (2.2)$$

де ρ – питомий опір, Ом•м;

ℓ – довжина провідника, м;

S – площа поперечного перерізу провідника, м².

Для *розчинів електrolітів*:

ℓ – відстань між електродами, м;

S – площа поперечного перерізу електродів, м².

У кондуктометрії використовують два види електропровідності – це питома електропровідність і еквівалентна електропровідність.

Питома електропровідність (κ – *каппа*) – це величина, обернена питомого опору (ρ):

$$\kappa = \frac{1}{\rho}. \quad (2.3)$$

Беручи до уваги рівняння (2.2), отримуємо остаточну формулу для питомої електропровідності:

$$\kappa = \frac{\ell}{S} \cdot \frac{1}{R}. \quad (2.4)$$

Вона вимірюється в $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ (або $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) і дорівнює провідності 1 м³ розчину, що знаходиться між паралельними електродами на відстані 1 м один від одного та площею їх поверхні 1 м². Більш зручною одиницею об'єму для практичного використання в лабораторних умовах є часткова одиниця виміру – кубічний сантиметр (см³). Тоді питома електропровідність буде вимірюватися в $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ (або $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) і становитиме електричну провідність 1 см³ розчину, що знаходиться між двома електродами з площею поверхні 1 см² і віддаленими один від одного на відстань 1 см. Рівняння (2.4) є головним для вимірів і розрахунків у прямій кондуктометрії.

Розглянемо фізичний сенс питомої електропровідності. Згідно закону Ома $I = \frac{U}{R}$. Тож, опір розчину R буде дорівнювати

$$R = \frac{U}{I}, \quad (2.5)$$

де I – сила тока, A; U – напруга, В.

Отже тоді, з урахуванням рівняння (2.5), рівняння (2.4) набуває наступного вигляду

$$\kappa = \frac{\ell}{S} \cdot \frac{I}{U}. \quad (2.6)$$

Якщо $S = 1 \text{ м}^2$, $\ell = 1 \text{ м}$ і $U = 1 \text{ В}$, тоді вочевидь, можна сформулювати *фізичний сенс питомої електропровідності*: κ – це електропровідність, яка чисельно дорівнює силі струму I, що проходить крізь шар розчину з поперечним перерізом 1 м^2 , при дії градієнту потенціалу 1 В на одиницю довжини 1 м.

Фактори, що впливають на питому електропровідність

Питома електропровідність залежить від природи електроліту і розчинника, температури, концентрації іонів у розчині.

Концентрація. В умовах однакової температури в будь-якому розчиннику величина питомої електропровідності κ визначається двома факторами, а саме – концентрацією іонів (C) і швидкістю їх руху в розчині (U)

$$\kappa = C \cdot \alpha \cdot F \cdot (U_K + U_A) \cdot 1000, \quad (2.7)$$

де C – молярна концентрація еквівалента, моль-екв/л;

α – ступінь дисоціації електроліту;

U_K, U_A – абсолютні швидкості руху катіона і аніона, відповідно, $\text{м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$;

F – число Фарадея, що дорівнює заряду, який повинен пройти через електроліт, щоб на електроді виділився 1 моль одновалентної речовини;

$F=96500 \text{ Кл/моль}$.

Добуток числа Фарадея F на швидкість катіона U_+ або аніона U_- називається *іонною електропровідністю* або *рухливістю* катіона λ_+ або аніона λ_- :

$$\lambda_+ = F U_+ \text{ – рухливість катіона, } \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 / \text{моль-екв};$$

$$\lambda_- = F U_- \text{ – рухливість аніона, } \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 / \text{моль-екв}.$$

Беручи це до уваги, рівняння (2.7) можна записати у вигляді:

$$\text{для слабких електролітів } \kappa = C \cdot \alpha \cdot (\lambda_+ + \lambda_-) \cdot 1000, \quad (2.8)$$

$$\text{для сильних електролітів } (\alpha = 1) \kappa = C \cdot (\lambda_+ + \lambda_-) \cdot 1000. \quad (2.9)$$

З рівнянь (2.8) і (2.9) випливає, що питома електропровідність збільшується із зростанням концентрації іонів C. Разом з тим, характер залежності питомої електропровідності від концентрації для сильних і слабких електролітів різний (рис. 2.1).

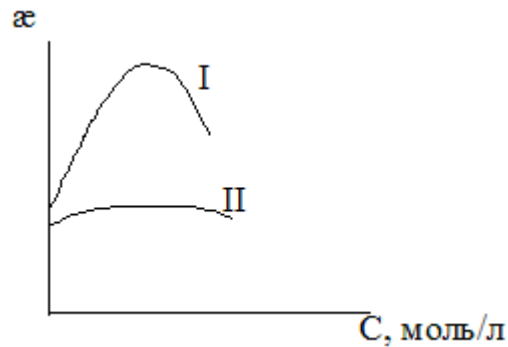


Рисунок 2.1 – Залежність питомої електропровідності від концентрації:
I – сильні електроліти, II – слабкі електроліти

У розбавлених розчинах сильних електролітів (I), із зростанням концентрації, питома електропровідність κ спочатку зростає, внаслідок збільшення кількості іонів. У достатньо концентрованих розчинах починають діяти сили міжйонної взаємодії, внаслідок чого зростає в'язкість розчину, зменшується рухливість іонів, що призводить до зменшення провідності. Для слабких електролітів (II) електрична провідність розчинів мало залежить від концентрації, внаслідок незначного ступеню їх дисоціації (α). Падіння κ у концентрованих розчинах пов'язане із зменшенням ступеню дисоціації із зростанням концентрації ($\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_M}}$).

Температура. Електропровідність розчинів суттєво залежить від температури. Підвищення температури на 1К приводить до зростання питомої електропровідності на 2–2,5%. Це пов'язано із зменшенням в'язкості розчину, гідратації іонів і зростанням ступеню дисоціації слабого електроліту.

Залежність питомої електропровідності κ розбавлених розчинів від температури визначена емпірично і має вигляд рівняння:

$$\kappa_t = \kappa_{298} \cdot [1 + a(T - 298) + b(T - 298)^2], \quad (2.10)$$

де κ – питома електропровідність при 298 К;

a і b – температурні коефіцієнти електропровідності.

Коефіцієнти a і b залежать від природи електроліту: для сильних кислот $a = 0,0164$; для сильних лугів $a = 0,019$; для солей $a = 0,022$; $b = 0,0163(a - 0,0174)$.

Еквівалентна електропровідність

Під *еквівалентною електропровідністю* (λ -лямбда) розуміють провідність об'єму розчину, що містить 1 моль-екв електроліту, який знаходиться між двома паралельними електродами, відстань між якими 1 м. Одиниця вимірювання λ Ом⁻¹·м² / моль-екв або См·м²/моль-екв.

Еквівалентна і питома електропровідності пов'язані рівнянням:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C \cdot 1000}, \quad (2.11)$$

де κ – питома електропровідність, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;

C – молярна концентрація еквіваленту, моль-екв/л.

Примітка. Якщо величина κ має розмірність $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, то λ і κ будуть пов'язані рівнянням $\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C}$, [$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2/\text{моль-екв}$]

Під еквівалентом розуміють частки з одиничним зарядом, наприклад, K^+ , Cl^- , $\frac{1}{2}Mg^{2+}$, $\frac{1}{3}Al^{3+}$.

Величину $\frac{1}{C} = V$ називають розведенням. Розведення V – це той об'єм розчину, що містить 1 моль еквівалентів розчиненої речовини. Отже тоді рівняння (2.11) можна записати наступним чином:

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot V}{1000} \quad [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль-екв}]; \quad (2.12)$$

З рівняння (2.11) витікає, що з ростом концентрації C еквівалентна електропровідність λ зменшується (рис. 2.2, а). Для сильних електролітів це зумовлено зростанням іон-іонної взаємодії ($K^+ + A^- \rightarrow KA$), а для слабких – зменшенням їх ступеня дисоціації α .

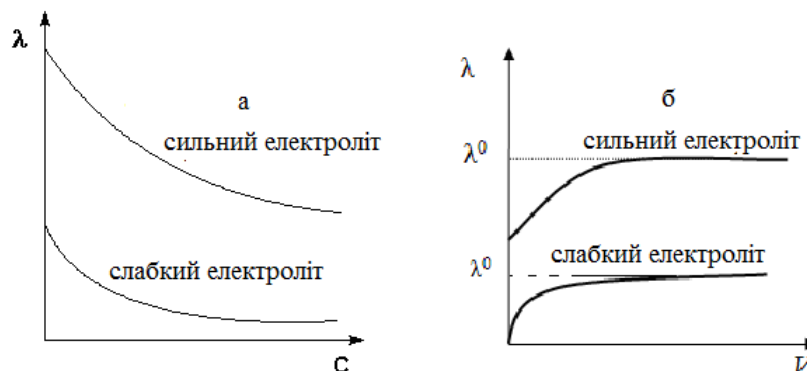


Рисунок 2.2 – Залежність еквівалентної електропровідності λ від концентрації C (а) та від розведення V (б)

З рівняння (2.12) випливає, що з ростом розведення розчину V (зменшення концентрації електроліту в розчині) еквівалентна електропровідність розчинів сильних і слабких електролітів повинна збільшуватися. Це збільшення, дійсно, має місце, але воно не є лінійним (рис. 2.2, б). Величина λ зростає до деякого граничного значення, яке називається *граничною еквівалентною електропровідністю при нескінченному розведенні* (позначають λ^0 або λ^∞). Для сильних електролітів вихід кривої на λ^0 обумовлений зменшенням іон-іонних взаємодій в нескінченно розведених

розчинах – кожен іон в розчині існує незалежно, і його руху до відповідного електрода нічого не перешкоджає. Для слабких електролітів вихід кривої на λ^0 зумовлений незначним збільшенням ступеня дисоціації α .

Слід підкреслити, що для розчинів сильних електролітів область граничного розведення простягається до концентрації 0,0001 н., з невеликою похибкою – до 0,001 н.

У сильно розведених розчинах ($< 0,001$ н.) величина λ^0 може бути розрахована за законом Кольрауша:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (2.13)$$

Закон Кольрауша (закон про незалежність руху катіонів та аніонів у нескінченно розведених розчинах): гранична еквівалентна електропровідність (λ^0 або λ^∞) сильних і слабких електролітів у безмежно розведених розчинах дорівнює сумі граничних іонних електропровідностей (рухливостей) катіона λ_+^0 і аніона λ_-^0 :

Значення λ_+^0, λ_-^0 є табличними величинами, що залежать від природи катіона і аніона (заряд, розмір) і температури (див. табл. 2.1).

Таблиця 2.1– Значення λ_+^0, λ_-^0 при 25° С (Ом⁻¹•см²•моль⁻¹)

Катіони	λ_+^0	Аніони	λ_-^0
H ⁺	362	ОН ⁻	205
K ⁺	76	½ SO ₄ ²⁻	83
½ Pb ²⁺	73	Br ⁻	81
⅓ Fe ³⁺	68	⅓ PO ₄ ³⁻	80
Ag ⁺	64	I ⁻	80
½ Zn ²⁺	56	Cl ⁻	79
½ Mg ²⁺	55	NO ₃ ⁻	74
Na ⁺	52	½ CO ₃ ²⁻	70

Залежність еквівалентної електропровідності λ від температури має вигляд рівняння

$$\lambda_t = \lambda_{298}[1 + a(T - 298)] \quad (2.14)$$

Розрізняють пряму кондуктометрію і кондуктометричне титрування

Пряма кондуктометрія та її практичне використання в аналізі води

Пряма кондуктометрія заснована на використанні формули (2.4).

У прямій кондуктометрії вимірюється або питома електропровідність κ , або електричний опір досліджуваного розчину (R). Це здійснюється в спеціальних кондуктометричних комірках, головним елементом якої є два платинові електроди. Вимірювання R виконують компенсаційним методом – методом компенсації невідомої величини опору досліджуваного розчину

опором, що виставляють на магазині опорів. Вимірювання проводять з використанням змінного струму низької частоти ($50\text{--}10^5$ Гц), що дозволяє уникнути поляризації електродів при вимірах.

Пряма кондуктометрія має обмежене застосування в аналізі через те, що навіть мізерний вміст домішок змінює аналітичний сигнал, який реєструється, тому що електрична провідність розчину є адитивною величиною і визначається наявністю всіх іонів в розчині.

Прямою кондуктометриєю, тим не менш, можна визначити важливі параметри якості води: солевміст, ступінь і константу дисоціації слабких електролітів, розчинність малорозчинних електролітів.

Кондуктометричне титрування

Кондуктометричним титруванням називають метод визначення концентрації або вмісту речовини з кондуктометричних кривих титрування. У методі кондуктометричного титрування вимірюють питому електропровідність розчину (κ) після послідовного додавання невеликих порцій стандартного розчину (титранту) і будують криву титрування $\kappa - V$ (об'єм титранта). Точку еквівалентності знаходять графічним методом за різкою зміною електропровідності. Слід зазначити, що для побудови кривої титрування часто не обов'язково розраховувати значення питомої електропровідності κ , а можна обмежитися величиною $W = I/R$.

Кондуктометричне визначення вмісту речовин ґрунтується на тому, що при титруванні за рахунок взаємодії титранту з речовиною змінюється іонний склад розчину і концентрація іонів.

Для того, аби похибки титрування були мінімальними потрібно, щоб:

- реакція між титрантом і речовиною, що визначають, була необоротна;
- реакція проходила швидко і стехіометрично;
- концентрація титранту має бути в 10 разів більшою за концентрацію розчину, який титрують, щоб його об'єм у комірці при титруванні мало змінювався.

Кондуктометричне титрування потребує більше часу, ніж титрування з кольоровими індикаторами, але цей метод має ряд суттєвих переваг. Його можна використовувати:

- – при аналізі каламутних, забарвлених розчинів або розчинів з осадами, в яких неможливо визначити точку еквівалентності;
- – при титруванні суміші кислот або лугів, коли неможливо підібрати індикатор;
- – при визначенні концентрації дуже слабких або розбавлених кислот чи лугів.

При кондуктометричному титруванні виключається можливість перетитрування розчину, що має місце в разі індикаторного титрування.

Характер зміни електропровідності, а відповідно і вид кондукторами, визначаються природою реагуючих речовин. Розглянемо деякі типи кондуктометричних кривих титрування.

Крива титрування сильної кислоти сильним лугом

Розглянемо титрування розчину сильної кислоти HCl сильним лугом NaOH:



Питома електропровідність κ розбавленого розчину хлоридної кислоти ($\alpha=1$) до додавання лугу визначається, перш за все, наявністю іонів водню, які мають найвищу серед іонів рухливість. При додаванні до розчину кислоти титранту NaOH електрична провідність різко зменшується внаслідок заміщення найбільш рухливих іонів H^+ менш рухливими іонами Na^+ (див. табл. 2.1). Зменшення електричної провідності буде мати місце до точки еквівалентності (т.е.), тобто до моменту, коли вся кислота буде відтитрована лугом (рис. 2.3, пряма АВ).

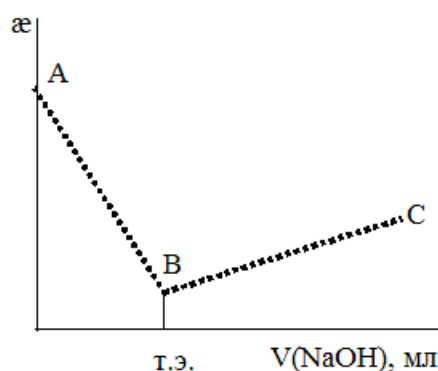


Рисунок 2.3 – Крива титрування сильної кислоти HCl сильним лугом NaOH

У точці еквівалентності електрична провідність мінімальна внаслідок того, що в розчині знаходяться тільки іони Na^+ і Cl^- , які мають низьку рухливість. Після точки еквівалентності подальше додавання лугу призводить до різкого збільшення електропровідності (рис. 2.3, пряма ВС), що зумовлено збільшенням загальної кількості іонів і особливо іонів OH^- , які мають досить високу рухливість, але значно меншу ніж рухливість іонів H^+ . Тому збільшення електричної провідності по ВС буде більш похилим, ніж зменшення по АВ.

Точку еквівалентності знаходять графічним методом. Знаючи об'єм і концентрацію лугу, що пішов на титрування певного об'єму розчину кислоти, розраховують концентрацію кислоти та її масу:

$$C(\text{HCl}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl})}, \quad (2.15)$$

$$m(\text{HCl}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{HCl})}{V(\text{HCl})}. \quad (2.16)$$

де $C(\text{HCl})$, $C(\text{NaOH})$ – молярні концентрації кислоти та лугу, моль/л;

$V(\text{HCl})$ – об'єм розчину кислоти, що титрувався, мл;

$V(\text{NaOH})$ – об'єм розчину лугу, що пішов на повну нейтралізацію HCl, мл;

$m(\text{HCl})$ – маса хлоридної кислоти, г; $M(\text{HCl})$ – молярна маса хлоридної кислоти, г/моль.

Крива титрування слабкої кислоти сильним лугом

Розглянемо титрування слабкої оцтової кислоти CH_3COOH сильним лугом NaOH (рис. 2.4)

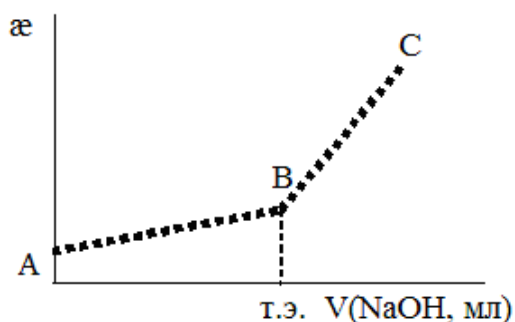
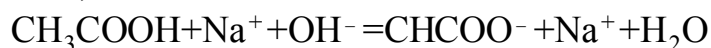


Рисунок 2.4 – Крива кондуктометричного титрування слабкої кислоти CH_3COOH сильним лугом NaOH

Електрична провідність розчину до точки еквівалентності незначно зростає (рис. 2.4, пряма АВ), внаслідок заміщення малодисоційованих молекул кислоти добре дисоційованими молекулами солі, однак оскільки рухливість утворених іонів Na^+ і CH_3COO^- мала, то і зростання електричної провідності незначне. Після точки еквівалентності має місце різке зростання електричної провідності, що пов'язане з появою в розчині іонів OH^- з високою рухливістю (рис. 2.4, пряма ВС). Розрахунок концентрації та маси кислоти проводять згідно з рівняннями (2.15, 2.16).

Крива титрування суміші слабкої і сильної кислот сильним лугом

При титруванні суміші слабкої і сильної кислот сильним лугом (рис. 2.5) крива титрування має два зломи, що відповідають двом точкам еквівалентності: перша показує об'єм лугу, який пішов на титрування сильної кислоти (рис. 2.5, точка В), а друга дає загальний об'єм лугу, витраченого на титрування обох кислот (рис. 2.5, точка С).

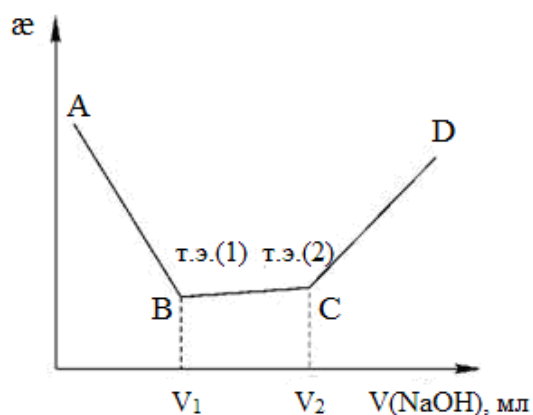


Рисунок 2.5 – Крива титрування суміші сильної і слабкої кислот сильним лугом

Різке зниження електричної провідності при титруванні сильної кислоти (рис. 2.5, пряма АВ) пов'язане із зменшенням концентрацій іонів H^+ , які мають найвищу рухливість. Незначне зростання електропровідності при титруванні слабкої кислоти (рис. 2.5, пряма ВС) пов'язане із появою в розчині менш рухливих іонів Na^+ і CH_3COO^- . Досить різке зростання електропровідності на останній ділянці кривої титрування (рис. 2.5, пряма CD) пов'язане із появою рухливих іонів OH^- .

Якщо титрується, наприклад, суміш хлоридної і оцтової кислот, то розрахунок їх вмісту проводять за наступними формулами:

– концентрація хлоридної кислоти

$$C(HCl) = \frac{C(NaOH) \cdot V_1(NaOH)}{V_2} \text{ (моль /л)}, \quad (2.17)$$

де V_1 – об'єм NaOH, що пішов на титрування HCl (об'єм NaOH у першій точці еквівалентності В), мл; V_2 – об'єм проби, що титрують, мл.

– маса хлоридної кислоти

$$m(HCl) = \frac{C(NaOH) \cdot V_1(NaOH) \cdot M(HCl)}{1000} \text{ (г)}, \quad (2.18)$$

– концентрація оцтової кислоти

$$C(CH_3COOH) = \frac{C(NaOH) \cdot (V_3 - V_1)}{V_2} \text{ (моль/л)}, \quad (2.19)$$

де V_3 – об'єм розчину NaOH у другій точці еквівалентності С, мл.

– маса оцтової кислоти

$$m(CH_3COOH) = \frac{C(NaOH) \cdot (V_3 - V_1) \cdot M(CH_3COOH)}{1000} \text{ (г)}. \quad (2.20)$$

Контрольні питання

1. Який параметр виміряють в кондуктометрії?
2. Чим зумовлена електропровідність розчинів?
3. Що таке питома електропровідність? Від яких факторів і як вона залежить?
4. Що таке еквівалентна електропровідність? Як вона пов'язана з питоною електропровідністю? Від яких факторів і як вона залежить?
5. Чому дорівнює гранична еквівалентна електропровідність?
6. В яких одиницях виміряють питому і еквівалентну електропровідності?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

КОНДУКТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ СОЛЕВМІСТУ ВОДИ

6.1 Самостійна підготовка

Проробити такі питання (див. с. 39 – 47): кондуктометричний метод аналізу, питома і еквівалентна електропровідність, їх зв'язок, вплив на провідність розчинів концентрації електролітів і температури, рухливість іонів, стала кондуктометричної комірки, солевміст води.

Виконати вправи

1. Розрахуйте сталу комірки, яка заповнена 0,02N розчином KCl і має питому електропровідність $2,768 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Опір комірки з розчином 324,2 Ом.

2. Розрахуйте масову долю оцтової кислоти в розчині, якщо його питома електропровідність дорівнює $0,75 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а залежність між концентрацією оцтової кислоти у воді і питомою електропровідністю може бути представлена таким чином:

C_{CH_3COOH} , моль/дм	0,167	0,833	1,666	2,500	3,333
κ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	3,50	1,46	0,90	0,64	0,47.

6.2 Робота в лабораторії

6.2.1 Прилади, посуд і реактиви

1. Прилад для вимірювання опору.
2. Кондуктометрична комірка.
3. Мірні колби місткістю 100 мл.
4. Піпетки місткістю 5, 10, 20, 25, 50 мл.
5. Стандартний 0,02M розчин KCl .
6. Робочий розчин із солевмістом 10 г/л.

У водах, до складу яких входять переважно неорганічні сполуки (більшість поверхневих вод), питома електропровідність є приблизним показником концентрації неорганічних електролітів.

6.2.2 Порядок вимірювання питомої електропровідності

Безпосередньо в прямій кондуктометрії вимірюється не питома електропровідність, а електричний опір досліджуваного розчину (R_x). Це проводиться *компенсаційним методом* – методом компенсації невідомої величини опору досліджуваного розчину опором, який виставляють на магазині опорів. Опір розчину вимірюють за допомогою **змінного струму** високої частоти. При використанні постійного струму виникає електроліз розчину і поляризація електродів, що різко змінює опір розчину. Застосовують платинові

електроди з досить великою активною поверхнею, для чого на платинову поверхню електродів додатково наносять шар пухкої аморфної платини.

Для вимірювання опору розчину застосовують місток Уїтстона (рис. 6.1)

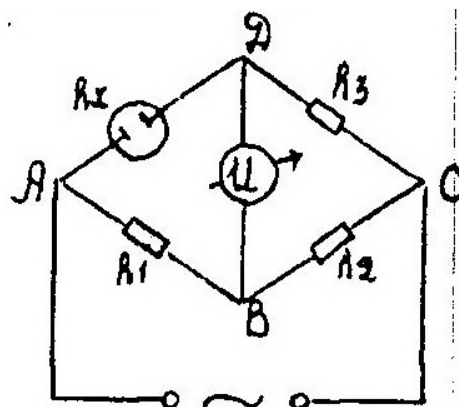


Рисунок 6.1 – Схема містка Уїтстона

Місток Уїтстона складається з чотирьох гілок АВ, ВС, AD і DC. Джерело змінного струму з'єднане з точками А і С, а прилад для виявлення струму (нуль-інструмент) (\hat{I}) – з точками В і D. Кожна гілка містка має відповідний опір R_1, R_2, R_3, R_x (опір комірки з досліджуванним розчином) і крізь них проходить електричний струм – крізь гілки АВ і ВС - I_1 , а крізь AD і DC- I_2 . Нуль-інструмент (\hat{I}) не покаже наявності електричного струму лише в тому випадку, коли різниця потенціалів у точках В і D дорівнюватиме нулю. Це можливо, коли спади напруги $E_1 = I_1 R_1$ і $E_x = I_2 R_x$ на ділянках АВ і AD будуть однаковими. Тоді будуть однаковими і спади напруги $E_2 = I_1 R_2$ і $E_3 = I_2 R_3$ на ділянках ВС і CD. Якщо $E_1 = E_x$, то $E_2 = E_3$, тоді

$$I_1 R_1 = I_2 R_x;$$

$$I_1 R_2 = I_2 R_3.$$

Звідки

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_x}{R_3} \Rightarrow R_x = \frac{R_1 \cdot R_3}{R_2}. \quad (6.1)$$

Практично при вимірюванні R_x , зазвичай, опори R_1 і R_2 беруть однаковими і тільки змінюють опір R_3 таким чином, щоб струму на ділянці BD не було.

6.2.3 Послідовність визначення солевмісту води

1. Визначення сталої кондуктометричної комірки

При визначенні солевмісту вимірюють опір розчину R , а питому електропровідність κ розраховують за формулою (6.2):

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{S}. \quad (6.2)$$

Опір R вимірюють за допомогою *кондуктометричної комірки* – скляної посудини з платиновими електродами і моста опору. В комірці відстань між електродами (ℓ) чітко зафіксовано і за будь-яких умов має залишатися постійною. Точно визначити величину цієї відстані, як і площу електродів (S), практично неможливо. Але співвідношення ($K_{\text{ком.}} = \frac{\ell}{S}$), що отримало назву *сталого кондуктометричної комірки*, можна визначити експериментально. Тоді, рівняння (6.2) для α можна представити як

$$\alpha = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{S} = K_{\text{ком.}} \cdot \frac{1}{R}, \quad (6.3)$$

тоді стала комірки

$$K = \alpha \cdot R \text{ (м}^{-1}\text{)}. \quad (6.4)$$

Стала комірки – індивідуальна характеристика кожної комірки. Для її визначення достатньо виміряти опір розчину будь-якої речовини, питома електропровідність якого відома за умов різних температур. Зазвичай для визначення сталої комірки використовують стандартний 0,02М розчин KCl , питома електропровідність якого за умов різних температур наведена в таблиці 6.1

Таблиця 6.1 – Питома електропровідність 0,02М розчину KCl ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) при різних температурах

$t^{\circ}\text{C}$	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32
α	0,2093	0,2193	0,2294	0,2397	0,2501	0,2606	0,2712	0,2819	0,2927	0,3036	0,3146

Очевидно, що тоді

$$K_{\text{ком.}} = \alpha_{KCl} \cdot R_{KCl}. \quad (6.5)$$

Практично сталу комірки визначають таким чином: суху й чисту комірку заповнюють 0,02М розчином KCl до певної позначки. Фіксують температуру розчину і методом компенсації тричі виміряють опір розчину. Різниця між паралельними вимірами не повинна бути більшою за 2–3 Ом. Для розрахунків беруть середнє значення опору. Користуючись даними таблиці 6.1, за допомогою рівняння (6.5), розраховують сталу комірки.

2. Приготування серії стандартних розчинів з відомим солевмістом і визначення їх питомої електропровідності.

Для приготування серії стандартних розчинів використовують *вихідний робочий розчин* з солевмістом 3 г/л. Стандартні розчини готують у мірних колбах на 100 мл шляхом розведення вихідного розчину в співвідношеннях 1:0; 1:1; 1:3; 1:4; 1: 7; 1: 9. Таким чином отримують 6 стандартних розчинів (з урахуванням вихідного робочого розчину) з концентраціями 3,0; 1,5; 0,75; 0,6; 0,375; 0,3 г/л відповідно.

Для кожного з 6 розчинів вимірюють опір (*перед кожним виміром електроди ретельно промивають дистильованою водою –кількаразовим*

занурюванням і тільки після того, як вода стече з них, занурюють у вимірвальну комірку!). Питому електропровідність обчислюють за формулою

$$\kappa = \frac{K_{\text{ком.}}}{R_x} \quad (6.6)$$

За отриманими даними будують градуирований графік у координатах κ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) – С (г/л).

3. Визначення солевмісту досліджуваної води

Виміряють опір води, що досліджують, обчислюють питому електропровідність і за градуированим графіком знаходять солевміст. Результати занотують до таблиці 6.2.

Таблиця 6.2 – Результати вимірів і обчислень

Розчини	Солевміст (С), г/л	R_x , Ом	$K_{\text{ком.}}$	κ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$,
0,02М KCl				
1:9				
1:7				
1:4				
1:3				
1:1				
1:0				
Вода № 1				
Вода № 2				

Слід підкреслити, що визначений солевміст води, що досліджують, повинен співпадати або бути близьким до підсумкової концентрації неорганічних солей (мг/л), яка була розрахована за сумою результатів окремих визначень кожного іону.

Контрольні питання

1. Для чого при вимірюванні електропровідності потрібне термостатування розчинів?
2. Для чого проводять платинування електродів?
3. Для чого визначають сталу комірки?

Список літератури

1. Кульский Л. А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Ч. 1./ Л. А. Кульский, И. Т. Гороновский.– Київ : Наукова думка, 1980. – С. 278–279.
2. Набиванець Б. Й. Аналітична хімія природного середовища / Б. Й. Набиванець, В. В. Сухан, Л. В. Калабіна. – Київ : Либідь, 1996. – С. 96–97.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7

ВИЗНАЧЕННЯ КИСЛОТНОСТІ ВОДИ МЕТОДОМ ВИСОКОЧАСТОТНОГО КОНДУКТОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

7.1 Самостійна підготовка

Проробити такі питання (див. С. 39–47): питома і еквівалентна електропровідність розчинів електролітів, рухливість іонів. Кондуктометричне титрування сильних і слабких електролітів. Високочастотне титрування.

Виконати вправи

1. При кондуктометричному титруванні 100 мл оцтової кислоти 0,5Н розчином гідроксиду натрію були отримані такі результати:

об'єм розчину лугу (V), мл: 8,0 9,0 10,0 11,0 12,0 13,0 15,0 17,0;
опір комірки (R), Ом : 75,0 68,1 62,3 57,0 53,2 50,8 51,5 52,1.

Визначити концентрацію оцтової кислоти (моль/л) і (мг/л).

2. При кондуктометричному титруванні 50 см³ суміші соляної й оцтової кислот 1Н розчином лугу були отримані такі результати:

об'єм розчину лугу (V), мл: 0,5 1,0 2,0 3,0 3,5 4,0 4,5 5,0 6,0;
W, Ом⁻¹ : 4,00 3,21 1,85 1,00 1,22 1,48 1,50 1,51 1,50.

Визначити співвідношення кислот у суміші (%).

Загальні положення

Високочастотне титрування (ВЧТ) розчинів є різновидом кондуктометричного методу аналізу. Метод ґрунтується на використанні струмів високої частоти (від десятків до сотень мегагерц; 1 М Гц = 10⁶ Гц). При проходженні струму такої частоти крізь розчин залежність між силою струму і напругою визначається електрохімічними властивостями всієї системи, що знаходиться між електродами. Зміни в системі, що виникають у процесі титрування, впливають на діелектричну проникність і питому електропровідність розчину. Повна провідність розчину є сумою активної і реактивної провідностей. Активна провідність зумовлена переміщенням іонів, реактивна – поляризацією атомів молекули (поляризація зсуву) і впорядкуванням розташування дипольних моментів молекул уздовж поля (поляризація орієнтації) під впливом електричного поля. Унаслідок поляризації молекул протягом дуже короткого часу (менше 10⁻⁶ с) виникає поляризаційний електричний струм. При низьких частотах (до 1000 Гц) він не впливає на іонну провідність розчинів. При високих частотах активна й реактивна провідність є порівняними.

Установки для високочастотного титрування істотно відрізняються від установок звичайної низькочастотної кондуктометрії. Головною особливістю установок ВЧТ є те, що електроди не занурюють у розчин, а знаходяться зовні.

Кондуктометричні комірки для високочастотного титрування є двох типів: ємнісні (рис. 7.1, а) та індуктивні (рис. 7.1, б), що являють собою посудину з діелектрика місткістю не більше 100 см³. Електроди ємнісної комірки у вигляді металічних пластин або кілець розташовують із зовнішнього боку комірки; індуктивну комірку поміщають у середину котушки індуктивності.

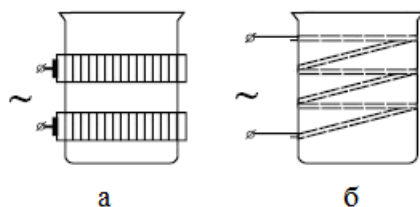


Рисунок 7.1 – Кондуктометричні комірки для високочастотного титрування: ємнісна (а), індуктивна (б)

Перевагою ВЧТ є те, що можна використовувати будь-яку реакцію; матеріал електродів не впливає на перебіг реакції; можна працювати в агресивних середовищах; осад, що випадають при реакціях осадження, не перешкоджають проходженню струму високої частоти.

Для високочастотного титрування використовують лабораторний титратор ТВ-6Л1 (рис. 7.2). Він застосовується для титрування розчинів кислот, лугів, солей з концентраціями від 0,0001Н до 1Н; для титрування агресивних, забруднених, забарвлених, каламутних розчинів, для яких неможливо підібрати індикатори. Кількість розчину, який відбирають для аналізу, повинна бути такою, щоб електропровідність у комірці титрування перебувала в межах $1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

7.2 Робота в лабораторії

7.2.1 Прилади, посуд і реактиви

1. Титратор високочастотний ТВ-6Л1
2. Стрижень магнітний для магнітної мішалки.
3. Бюретка місткістю 25 мл.
4. Склянка місткістю 100 мл.
5. Піпетки місткістю 5 мл і 10 мл.
6. Груша гумова.
7. Розчин NaOH: 0,2Н і 0,1Н.

7.2.2 Підготовка до роботи титратора ТВ-6ЛІ

1. Перемикач «Чутливість» (4) встановити в положення «4» – «Найменша чутливість».

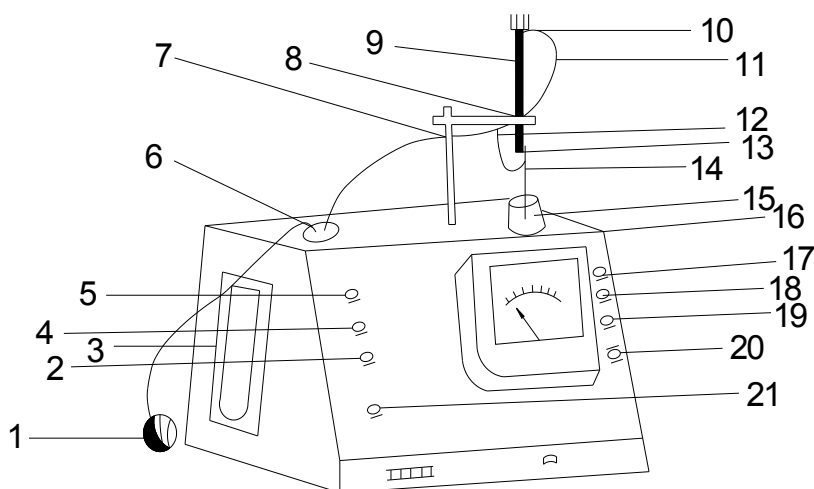


Рисунок 7.2 – Титратор ТВ-6ЛІ

2. Включити титратор, для чого тумблер 20 встановити в положення «Включено», при цьому загоряється лампочка 17. Прогріти прилад протягом 1 год.

3. Ручкою 18 «Грубо» встановити стрілку приладу посередині шкали.

4. Залити розчин, яким будуть титрувати ($NaOH$), у склянку 6, закрити її герметично й встановити в гніздо в корпусі приладу.

5. Для заповнення бюретки приєднати до короткого вводу склянки гумову грушу; трійник 12 з'єднати трубками із зливальним відводом бюретки 10, відводом для заповнення бюретки 14 і штуцером подовженого відводу склянки 6.

6. Повернути кран бюретки так, щоб бюретка з'єдналася з відводом для заповнення 14 і за допомогою гумової груші заповнити бюретку.

7. Установити комірку для титрування, вставити в неї склянку й налити туди стільки розчину HCl , щоб верхній край розчину на 2–5 мм був вище верхнього електрода.

8. Включити тумблер 21 «Мішалка» – при цьому загоряється лампа 5.

9. Ручкою 2 «Перемішування» відрегулювати швидкість обертання мішалки так, щоб глибина лійки при обертанні мішалки була не меншою 3–6 мм.

7.2.3 Виконання роботи на титраторі

1. Ручками 18 «Грубо» і 19 «Точно» встановити стрілку прибору на 5–10 поділок на шкалі.

2. Заповнити бюретку 0,2N розчином $NaOH$ і записати його початковий об'єм.

3. Піпеткою ввести в склянку 20 мл досліджуваного розчину кислоти (див. п.7 «Підготовка до роботи титратора»).

4. Відкрити кран бюретки й подати порцію стандартного розчину NaOH, після зупинки стрілки зняти показання приладу.

5. Титрування проводити доти, доки не будуть отримані 5-8 вимірів після максимального значення на шкалі приладу.

Примітка. Якщо під час титрування при самій грубій чутливості стрілка приладу досягла кінця шкали, ручкою «Установка шкали» потрібно повернути стрілку на середину шкали, зафіксувати на скільки поділок її пересунули і продовжувати титрування. При записі результатів показань приладу визначають, як суму значення, що спостерігається, і переміщення стрілки. Наприклад: стрілку пересунули з 95-го на 30-й поділок. Переміщення стрілки $95-30 = 65$ одиниць. Наступне показання приладу 45. Тоді результат $45+65 = 110$. Титрування проводять двічі. Перше – грубе, точка еквівалентності визначається приблизно, друге – точне. При грубому титруванні титрант додають порціями по 0,5–1,0 мл. При точному титруванні (поблизу точки еквівалентності) титрант додають невеликими порціями по 0,1 мл. Отримані дані заносять до таблиці 7.1.

Таблиця 7.1 – Результати вимірів і обчислень

Об'єм доданого розчину NaOH, мл	Показання приладу

За даними таблиці будують градуйований графік у координатах «Показання приладу» – об'єм титранту NaOH (мл) і знаходять точку еквівалентності (т. е.). Вміст кислоти в досліджуваному розчині (C_K) розраховують за формулою

$$C_K = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{проби}}, \text{ моль/л,}$$

де C_{NaOH} – концентрація NaOH, моль/л;

V_{NaOH} – об'єм розчину NaOH в точці еквівалентності, мл;

$V_{проби}$ – об'єм проби, яку взяли для аналізу, мл.

Контрольні питання

1. Чим зумовлена зміна електропровідності у процесі титрування?
2. В яких випадках застосовують кондуктометричне титрування, доцільність його використання і недоліки.

Список літератури

1. Дорохова Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – Москва : Высшая школа, 1991.– С. 185–190.
2. Практикум по физико-химическим методам анализа (под ред. О. М. Петрухина). – Москва : Химия, 1987.– С. 103–115.
3. Кульский Л. А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Ч. 1. / Л. А. Кульский, И. Т. Гороновский. – Киев : Наукова думка, 1980. – С. 280–281, 286–287.

3 ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Потенціометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні електрорушійних сил (Е) гальванічних елементів:

$$E = \varphi_{\text{КАТ.}} - \varphi_{\text{АН.}}, \quad (3.1)$$

де $\varphi_{\text{КАТ.}}$ і $\varphi_{\text{АН.}}$ – потенціали катода і анода гальванічного елемента.

Залежність потенціалу електрода від природи металу електрода, температури та співвідношення активностей (концентрацій) окислювальної і відновлювальної форми речовини, що бере участь в електродній реакції, описується рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{OX}}}{a_{\text{Red}}} = \varphi_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[\text{Ox}] \cdot \gamma_{\text{OX}}}{[\text{Red}] \cdot \gamma_{\text{Red}}}, \quad (3.2)$$

де φ_0 – стандартний електродний потенціал, В;

R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,314 Дж/моль·К;

T – абсолютна температура, К;

F – стала Фарадея, що дорівнює 96500 Кл/моль;

n – кількість електронів, які беруть участь в електродній реакції;

$a_{\text{OX}}, a_{\text{Red}}$ – активності окислювальної та відновлювальної форм відповідно;

$[\text{Ox}], [\text{Red}]$ – молярні концентрації окислювальної і відновлювальної форм;

$\gamma_{\text{OX}}, \gamma_{\text{Red}}$ – коефіцієнти активності.

При температурі 298,15 К і підстановці значень усіх сталих у (3.2) рівняння Нернста набуває вигляду

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{OX}}}{a_{\text{Red}}} = \varphi_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}] \cdot \gamma_{\text{OX}}}{[\text{Red}] \cdot \gamma_{\text{Red}}}. \quad (3.3)$$

Гальванічний елемент у потенціометрії складають з *індикаторного електрода*, потенціал якого залежить від концентрації визначаємого іону, та *електрода порівняння*, потенціал якого відомий, добре відтворюється і не змінюється при вимірюваннях. У потенціометрії використовують два головних класи індикаторних електродів:

1. Електроди, на міжфазній межі яких перебігають реакції за участю електронів. Такі електроди мають назву *електронообмінних*.

2. Електроди, на міжфазній межі яких протікають іонообмінні реакції. Такі електроди мають назву мембранних або *іонообмінних*, або *іон-селективних*.

Прикладом електродів порівняння є насичений хлорсрібний (потенціал +0,2224 В) та 1Н чи 0,1Н каломельні електроди з потенціалами +0,282 В і +0,334 В, відповідно.

Електрорушійну силу E виміряють компенсаційним методом – E досліджуваного елемента повністю компенсується зовнішнім джерелом напруги і крізь елемент електричний струм практично не проходить, а тому не йде електроліз, наслідком якого можуть бути суттєві хімічні або концентраційні зміни в розчинах.

Потенціометричні методи аналізу поділяють на два методи. Перший метод – пряма потенціометрія (іонометрія), другий метод – потенціометричне титрування.

Метод прямої потенціометрії ґрунтується на прямому використанні рівняння Нернста для знаходження активності або концентрації визначаємого іона, для цього для серії стандартних розчинів проводять вимірювання електрорушійної сили E або потенціалу φ ; будують калібрувальний графік залежності E або φ від концентрації стандартних розчинів (C) визначаємого іону. Потім виміряють E або φ досліджуємого розчину і за калібрувальним графіком знаходять концентрацію визначаємого іона.

Метод потенціометричного титрування ґрунтується на реєстрації зміни ЕРС гальванічного елемента (або рН розчину) при поступовому додаванні певного об'єму титранта. За цими даними будують криву титрування – графік залежності E від об'єму титранту V , або рН від V . Наприклад, при титруванні хлоридної кислоти (HCl) сильним лугом NaOH інтегральна потенціометрична крива титрування має вигляд (рис. 3.1, а, б).

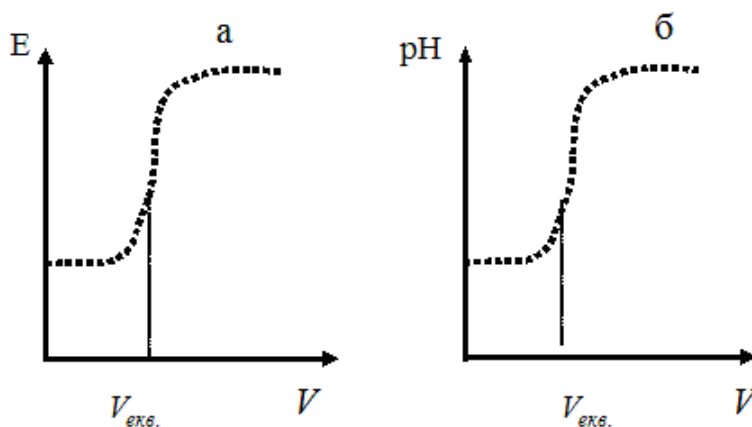


Рисунок 3.1 – Інтегральна крива потенціометричного титрування розчину HCl розчином NaOH

Точку еквівалентності знаходять за різкою зміною (стрибком) величин E (рН) поблизу точки еквівалентності. Для більш точного знаходження точки еквівалентності будують диференційну криву титрування – залежність $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ від об'єму титранту V або $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$ від об'єму титранту V (рис. 3.2, а, б).

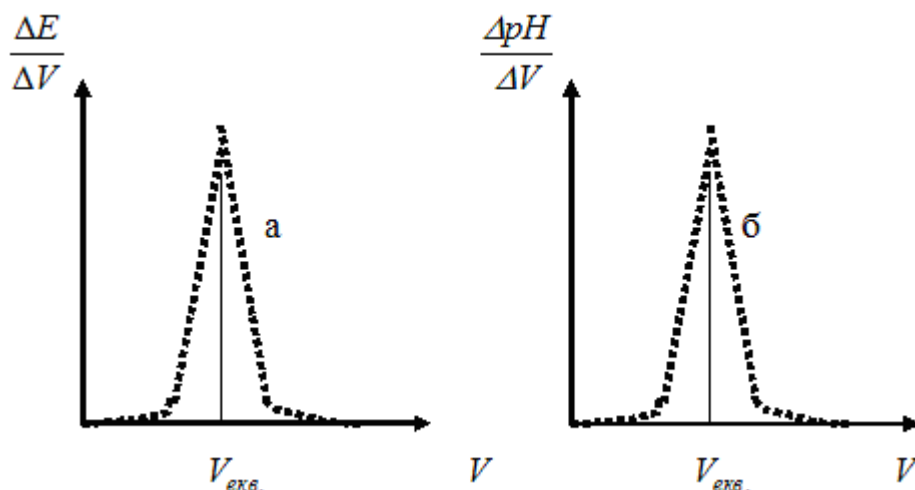


Рисунок 3.2 – Диференційна крива потенціометричного титрування

Розрахунок концентрації визначаємого іона (речовини) здійснюють, як у звичайному титриметричному методі аналізу:

$$C(\text{HCl}) = \frac{C(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) \cdot 1000}{V(\text{HCl})}, \text{ ммоль/л.}$$

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8

ВИЗНАЧЕННЯ ВОДНЕВОГО ПОКАЗНИКА ЗА ДОПОМОГОЮ рН-МЕТРА

8.1 Самостійна підготовка

Проробити такі питання (див. с. 56–58): потенціометричний метод аналізу. Рівняння Нернста. Пряма потенціометрія (іонометрія). Поняття про індикаторні електроди. Скляний електрод. Хлорсрібний електрод. Водневий показник, його експериментальне визначення.

Виконати вправи

1. Розрахуйте рН 0,001М розчину *КОН*.
2. Розрахуйте потенціал мідного електроду, який знаходиться в розчині, що містить 16 г сульфату міді в 1000 см^3 розчину відносно стандартного водневого електрода.

Загальні положення

Кількісною мірою кислотності середовища, тобто вмісту в розчині іонів водню, є величина

$$p a_{\text{H}^+} = -\lg a_{\text{H}^+} \quad (8.1)$$

Це суто теоретична величина, бо експериментально визначити активність окремого іону a_{H^+} (або коефіцієнт активності) неможливо.

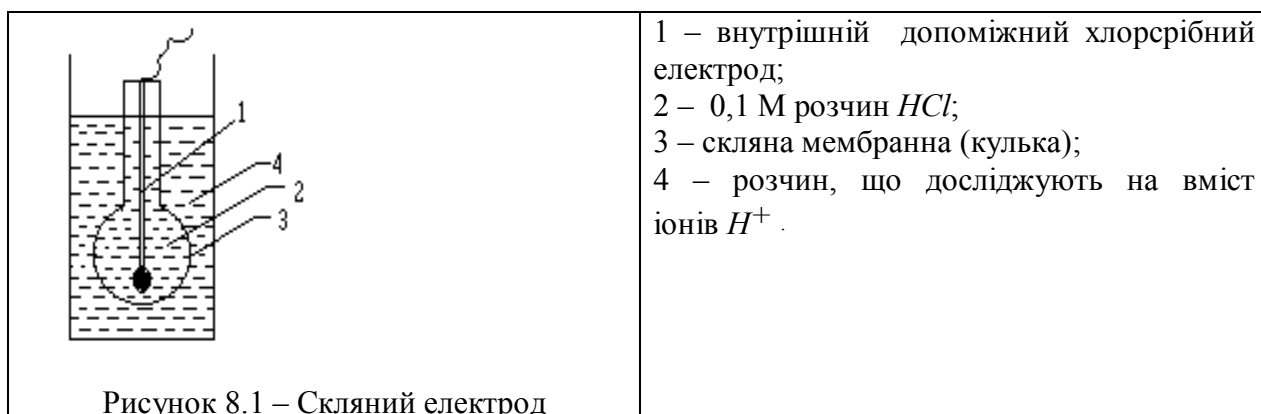
Експериментально визначають тільки так зване «інструментальне» значення рН, яке умовно теж знаходять як

$$pH = -\lg a_{H^+} . \quad (8.2)$$

Експериментальні методи визначення рН відносять до потенціометричних вимірів, які здійснюють за допомогою гальванічного елемента, складеного з індикаторного електрода, потенціал якого є функцією концентрації іонів водню в розчині, і електрода порівняння, який має сталий і добре відтворюваний потенціал.

На сьогодні найбільш поширеним електродом порівняння є хлорсрібний електрод, а індикаторним – скляний іон-селективний електрод (ісЕ).

Скляний іон-селективний електрод виготовляють із спеціального сорту електропровідного скла у вигляді скляної кульки з порожниною, заповненою розчином HCl концентрацією 0,1 моль/л. У цей розчин занурено допоміжний хлорсрібний електрод, що виконує роль зовнішнього виводу скляного електрода для його підключення до однієї з клем приладу, що вимірює значення електричного потенціалу (рис. 8.1).

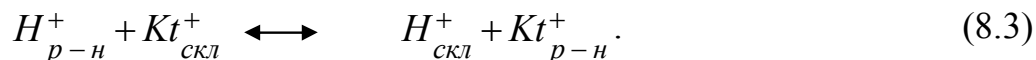


Схематично будова, зображеного на рисунку 8.1, скляного електрода має вигляд:



Принцип дії такого електрода заснований на тому, що катіони (Kt^+) Na^+ , K^+ , Li^+ , які містяться у структурі скла, здатні до обміну з катіонами зовнішнього розчину, тоді як аніони скла міцно пов'язані з його структурою і до обміну з іонами розчину не здатні.

Для скляного електрода з водневою функцією селективність до іонів водню забезпечується рівновагою обміну катіонів лужних металів скла на катіони водню досліджуваного розчину:



Умова такої рівноваги

$$\mu_{H^+}^{скл} = \mu_{H^+}^{p-n} ,$$

де $\mu_{H^+}^{скл}$ та $\mu_{H^+}^{p-n}$ – відповідно хімічні потенціали іонів водню у склі та розчині.

Для надання скляному електродові здатності до рівноваги за рівнянням (8.3) кульку скляного електрода занурюють спочатку в дистильовану воду, де витримують кілька годин (стадія гідратації скла), а потім – на 2–3 доби в 0,1 М розчин HCl. Після цього скляний електрод здобуває потрібну водневу функцію, а саме, потенціал такого електрода лінійно залежить від показника активності іонів водню зовнішнього розчину, тобто значення рН:

$$\varphi_{скл.} = \varphi_{скл.}^0 + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{H^+} ; \quad (8.4)$$

$$\varphi_{скл.} = \varphi_{скл.}^0 + \theta \lg a_{H^+} ; \quad (8.5)$$

$$\varphi_{скл.} = \varphi_{скл.}^0 - \theta pH , \quad (8.6)$$

де $\varphi_{скл.}$ – потенціал скляного електрода (стрибок потенціалу, що виникає на межі фаз скло-зовнішній розчин), В;

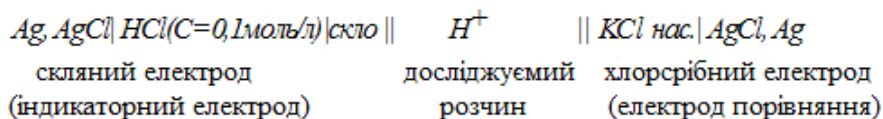
$\varphi_{скл.}^0$ – певна стала, В. Це умовне значення потенціалу не можна уособлювати зі стандартним електродним потенціалом, бо ця стала зумовлена сортом скла й типом внутрішнього електрода;

$$\theta = \frac{2,3RT}{F} - \text{крутизна електродної функції.}$$

За умов $T = 298K$ для *одозарядних* іонів величина $\theta = 0,059$ В (59 мВ); для *двозарядних* іонів $\theta = 0,0296$ В (29,6 мВ).

Рівняння (8.4)–(8.6) – це рівняння прямих у координатах $\varphi_{скл.}$ від $\lg a_{H^+}$ або від рН. Межа значень рН, де витримується така лінійна залежність, зумовлена сортом скла. В сильно кислих (рН < 2) і сильно лужних розчинах (рН > 10) спостерігається відхилення від лінійної залежності (електрод не має водневої функції). Для перевірки скляного електрода та його калібрування складають гальванічний елемент із скляного та хлорсрібного електродів і експериментально виміряють його електрорушійну силу (E) в буферних розчинах з відомим значенням рН.

Схема гальванічного елемента для вимірювання рН зі скляним електродом має вигляд



Електрорушійна сила такого елемента (E) визначається як різниця потенціалів хлорсрібного $\varphi_{x.c}$ і скляного $\varphi_{скл}$ електродів, з урахування того, що

$$\varphi_{x.c} = const \text{ і } \varphi_{скл}^0 = const :$$

$$E = \varphi_{x.c} - \varphi_{скл} = \varphi_{x.c} - \varphi_{скл}^0 - \theta \lg a_{H^+} = \varphi_{x.c} - \varphi_{скл}^0 + \theta pH$$

$$E = const + \theta pH . \quad (8.7)$$

Згідно з (8.7) графік залежності E від рН представляє собою пряму не з початку координат (рис. 8.2).

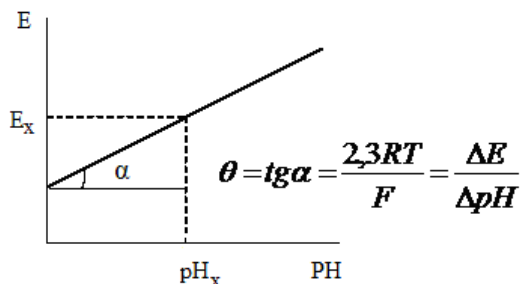


Рисунок 8.2 – Залежність електрорушійної сили E від рН

8.2 Експериментальна частина

Реагенти, посуд і апаратура

1. Іономер ЭВ-74.
2. Скляний електрод ЕСЛ–43-07.
3. Хлорсрібний електрод ЕВЛ–1М3.1

Підготовку електродів до роботи здійснюють згідно з правилами, наведеними в паспортах до електродів.

4. Буферні розчини – стандарт титри:
 - 0,05 м розчин гідрофталату калію ($KHC_8H_4O_4$), рН= 4,01;
 - 0,025 м розчин дигідрофосфату калію та 0,025 м розчин гідрофосфату натрію ($KH_2PO_4 + Na_2HPO_4$), рН=6,86;
 - 0,01 м розчин тетраборату натрію ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), рН=9,18.

Готувати буферні розчини необхідно на звільненій від вуглекислоти дистильованій воді. Буферні розчини зберігають у герметичному скляному або

поліетиленовому посуді. Термін зберігання фосфатного буферу – 2 міс., решти – 3 міс.

5. Стаканчик місткістю 100 мл.
6. Хлорид калію, хч, насичений розчин.
7. Кислота хлоридна, 0,1М розчин.

8.2.1 Алгоритм вимірювання рН і Е

1. Ознайомитися з інструкцією до приладу.
2. Виміряти ЕРС гальванічного елемента у декількох стандартних буферних розчинах, рН яких відомі. Перед кожним вимірюванням електроди та склянку треба промити дистильованою водою. Залишки води вилучити фільтрувальним папером. Торкатися руками до вимірювальної частини електродів не можна! До склянки налити буферний розчин, занурити в нього електроди (кулька скляного електрода має бути повністю вкрита рідиною; одночасно треба уникати дотику кульки до стінок і дна склянки). Після цього проводять вимірювання значення Е (мВ) у першому буфері, аналогічно – в подальших буферних розчинах.

3. За результатами вимірів ЕРС у буферних розчинах, рН яких відомі, побудувати калібрувальний графік у координатах $E = f(\text{pH})$ (рис. 8.3).

4. Розрахувати крутизну електродної функції θ . Зробити висновок про придатність вибраного електрода до подальших досліджень.

5. Для визначення рН розчину, що досліджується, заміряють відповідне йому значення Е (так само, як це робили з буферними розчинами) і за побудованим калібрувальним графіком встановлюють значення рН.

Для вимірювань рН в розчинах за допомогою шкали рН приладу, попередньо необхідно перевірити правильність настроювання приладу. З цією метою:

1. Виміряти рН стандартного буферного розчину, для якого відомо значення рН. При необхідності калібрувальною ручкою встановлюють стрілку приладу на відповідне значення рН з урахуванням температури розчину. Потім перевіряють показання приладу в трьох стандартних буферних розчинах з різним значенням рН. Похибка при вимірюванні в кожному з буферів має бути в межі $\pm 0,05$ рН.

2. Виміряти значення рН в розчині, що досліджується.

По закінченні роботи вимкнути всі кнопки приладу. Вимкнути його з мережі, промити електроди і залишити їх у склянці з дистильованою водою.

8.2.2 Послідовність проведення вимірів за допомогою рН-метра

а) Підготовка приладу до роботи

1. Підключити електроди до гнізд на задній стінці приладу: вимірювальний (скляний) електрод – у гніздо «изм.», хлорсрібний (електрод порівняння) – у гніздо «всп.». Електроди занурити в досліджуваний розчин, попередньо промивши їх дистильованою водою.

2. Натиснути кнопку «0». Кнопка «НІ» повинна бути віджата.

3. Увімкнути прилад у мережу напругою 220 В і прогріти його протягом 30 хв.

4. Перемикач роду термокомпенсації встановити в положення «ручна». Ручкою «температура розчину» виставити на верхній шкалі приладу, значення температури розчину, що виміряна термометром. Температура розчину повинна вимірюватися і встановлюватися з точністю $0,5^{\circ}\text{C}$.

б) Відлік показань при вимірюванні рН

1. При вимірюванні рН потрібно натиснути кнопку «катіони – аніони».

2. Натиснути кнопку грубого діапазону «-1÷ 19», потім кнопку «рН» і зняти показання по нижній шкалі приладу рН «грубо».

3. Натиснути кнопку одного з вузьких діапазонів (-1÷ 4; 4 ÷ 9; 9 ÷ 19) і зняти точне показання рН за відповідною шкалою, керуючись оцифровкою, що відповідає обраному діапазону. Виміряне значення рН додають до нижньої границі діапазону. Наприклад, діапазон 4 ÷ 9; показання приладу 1,2; значення рН $4 + 1,2 = 5,2$.

4. Після виміру натиснути знову кнопку «-1+19», потім-кнопку «t».

в) Відлік показань при вимірі ЕРС

1. Кнопка «катіони – аніони» повинна бути віджата.

2. Натиснути клавішу «+mV» чи «-mV», потім кнопку грубого діапазону -1 ÷ 19 і за нижньою шкалою зняти показання приладу.

3. Натиснути кнопку точного діапазону. Зняти показання за відповідною шкалою і помножити його на 100. Наприклад, показання за шкалою 2,3; діапазон 4 ÷ 9; отримане значення ЕРС = $(4+2,3) \cdot 100 = 630 \text{ mV}$.

4. Після виміру натиснути знову кнопку «-1+19», потім-кнопку «t».

Контрольні питання

1. До якого типу електродів відноситься скляний електрод? Які в нього недоліки й переваги?

2. Поясніть механізм виникнення стрибка потенціалу на межі скло – розчин.

3. Як готують електрод до роботи?

4. У чому сутність калібрування скляного електрода. Чим зумовлена необхідність цієї процедури?

5. Напишіть схему гальванічного елемента, що застосовується для вимірювання рН?

6. Яка будова хлорсрібного електроду? До електродів якого типу він відноситься? Чому саме цей електрод застосовують як електрод порівняння?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9

ВИЗНАЧЕННЯ pH І ЛУЖНОСТІ ПРИРОДНОЇ ВОДИ МЕТОДОМ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

9.1 Самостійна підготовка

Проробити такі питання (див. с. 57-58): потенціометричний метод аналізу, його сутність. Потенціометричне титрування. Види потенціометричного титрування. Інтегральні й диференційні криві титрування. Визначення точки еквівалентності в методі потенціометричного титрування. Переваги і недоліки потенціометричного титрування.

Виконати вправи

1. Побудуйте криві потенціометричного титрування в координатах $E - V$ і $\Delta E/\Delta V - V$ і розрахуйте концентрацію $CaCl_2$ у розчині (г/л), якщо при титруванні 20,0 мл цього розчину розчином трилону Б (концентрація 0,05Н) одержані такі дані:

V (трилону Б)	10,0	15,0	17,0	17,5	17,9	18,0	18,1	18,5	19,0;
E, мВ	382	411	442	457	498	613	679	700	709.

2. Розрахуйте лужність води, якщо на титрування 100 мл води з метилоранжем витрачено 8 мл 0,1Н розчину HCl , а на титрування 100 мл води у присутності фенолфталеїну 5 мл тієї ж кислоти.

9.2 Робота в лабораторії

Посуд, реактиви, обладнання

1. Установка для потенціометричного титрування.
2. Скляний індикаторний електрод.
3. Хлорсрібний електрод порівняння.
4. Мірна колба місткістю 100 мл.
5. Піпетка місткістю 10 мл.
6. Бюретка місткістю 25 мл.
7. Стандартний розчин HCl , 0,1 Н.

Загальні положення

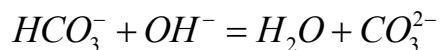
Потенціометричному визначенню pH у воді не заважають кольоровість і каламутність води, присутність вільного хлору, окислювачів та відновників, високий вміст солей у пробі.

Під загальною лужністю води розуміють суму аніонів HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , що містяться у воді.

При $pH < 9$ головним компонентом лужності природних вод є аніони HCO_3^- .

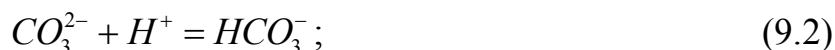
При $pH > 9$ (залежно від інтервалу pH) компонентами лужності води можуть бути аніони - HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^-

Одночасно всі аніони існувати не можуть унаслідок протікання кислотно-лужної взаємодії:



Іони OH^- і CO_3^{2-} існують при $pH > 9$, іони HCO_3^- – в інтервалі pH 4-9.

Метод визначення загальної лужності води і її компонентів базується на потенціометричному титруванні проби води 0,1N розчином HCl з індикаторним скляним електродом і насиченим хлорсрібним електродом порівняння з реєстрацією всіх стрибків pH . При цьому можливе протікання таких реакцій:



Залежно від наявності того чи іншого компонента лужності вірогідні такі варіанти титрування (рис. 8.3).

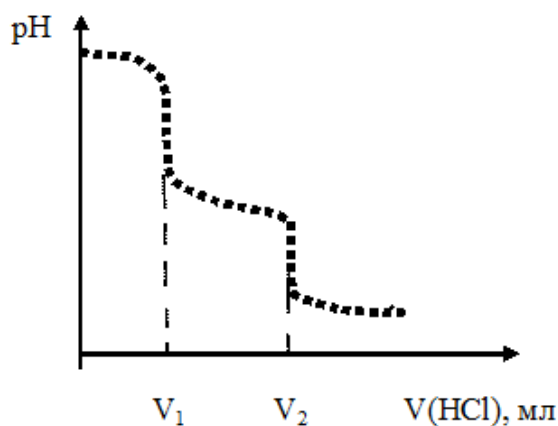


Рисунок 8.3 – Крива потенціометричного титрування

1. На кривій титруванні один стрибок:

а) початкове $pH < 9$ – єдиним компонентом лужності є аніони HCO_3^- (титрування за рівнянням реакції (3) ;

б) початкове $pH > 9$ – компонентами лужності є аніони OH^- (титрування за рівнянням реакції (1).

2. На кривій титрування два стрибки ($pH > 9$):

а) якщо $V_1 = V_2$, то компонентами лужності є аніони CO_3^{2-} , які титруються ступінчасто. Для обчислення карбонатної лужності використовують об'єм $V_1 + V_2 = 2V_1 = 2V_2$;

б) якщо $V_1 > V_2$, то компонентами лужності є аніони OH^- і CO_3^{2-} .

Перший стрибок титрування відповідає реакціям (1) і (2) та об'єму $HCl - V_1$, другий стрибок титрування відповідає реакції (3) і об'єму $HCl - V_2$.

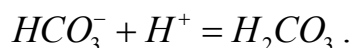
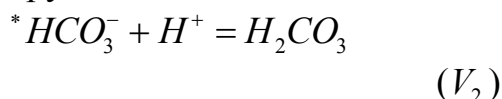
Для обчислення карбонатної лужності використовують об'єм $2V_2$, лужності, яка зумовлена аніонами OH^- - об'єм $(V_1 - V_2)$.

в) якщо $V_1 < V_2$, то компонентами лужності є іони CO_3^{2-} і HCO_3^- .

Перший стрибок титрування відповідає реакції:



другий стрибок титрування:



Для обчислення карбонатної лужності використовують об'єм $2V_1$, гідрокарбонатної лужності – об'єм $(V_2 - V_1)$. Загальну лужність води обчислюють з урахуванням $(V_1 + V_2)$.

Хід виконання роботи

1. Ознайомитися з інструкцією до приладу.

2. *Юстування приладу за буферними розчинами.* Перед кожним вимірюванням електроди та склянку треба промити дистильованою водою. Залишки води вилучити фільтрувальним папером. Торкатися руками до вимірювальної частини електродів не можна! До склянки налити буферний розчин, занурити в нього електроди (**кулька скляного електрода має бути повністю вкрита рідиною**; одночасно треба уникати дотику кульки до стінок і дна склянки). Після цього проводять вимірювання значення рН у першому буфері, рН якого відомо. Прилад придатний до роботи, якщо теоретичне і експериментальне значення рН співпадають.

3. *Титрування проби води.* При визначенні лужності води піпеткою на 10 мл відбирають пробу води і вміщують її в комірку для титрування, додають певний об'єм дистильованої води до позначки, вмикають магнітну мішалку. Спочатку вимірюють рН вихідної води, а далі починають титрувати 0,1N розчином HCl , додаючи титрант порціями по 0,5 мл. Після додавання кожної порції титранту дають певний час (до 1-2 хв.) на повне перемішування і встановлення показання приладу. Виходячи з початкового рН води, роблять висновки про існування одного чи двох стрибків титрування. Якщо матиме місце два стрибки титрування, то по досягненні першого стрибка, титрування продовжують до отримання другого стрибка і далі до незначної зміни рН. Титрування повторюють до отримання трьох співпадаючих результатів. Дані вимірів занотовують до таблиці 9.1.

Таблиця 9.1 – Результати вимірів і обчислень

V_{NaOH} , мл	ΔV	pH	ΔpH	$\Delta pH / \Delta V$

4. За даними таблиці 9.1 побудувати криві титрування в координатах pH-V і $\frac{\Delta pH}{\Delta V} - V$, знайти точки еквівалентності і визначити об'єми титранту V_1 і V_2 .

5. Проаналізувати криві титрування, зробити висновки щодо складу компонентів лужності води.

6. Лужність води розрахувати за формулою

$$L = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot 1000}{V_{H_2O}}, \text{ (ммоль/л).}$$

Контрольні питання

1. У чому різниця методів прямої іонометрії та потенціометричного титрування? Які переваги потенціометричного титрування?

2. Яким вимогам повинні відповідати мембрани, що використовуються в іон-селективних електродах?

3. За яких умов скляний електрод має водневою функцією?

4. Навіщо скляний електрод калібрують за буферними розчинами з відомим pH?

Список літератури

1. Практикум по физико-химическим методам анализа (Под ред. О. М. Петрухина). – Москва : Химия, 1987. – С. 127–130.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 10

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ ТА ЇХ СОЛЕЙ У ВОДІ МЕТОДОМ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

10.1 Самостійна підготовка

Проробити такі питання (див. С. 57–58): сильні й слабкі електроліти, водневий показник pH. Індикаторні електроди й електроди порівняння. Скляний і хлорсрібний електроди. Потенціометричне титрування. Інтегральні й диференційні криві титрування. Іоніти.

Виконати вправи

1. Побудувати інтегральну і диференціальну криві титрування 20 мл розчину кислоти 0,1Н розчином лугу за такими даними:

Об'єм лугу, мл	10,0	19,0	19,9	20,0	20,1	22,0
E, мВ	86	150	204	406	615	678.

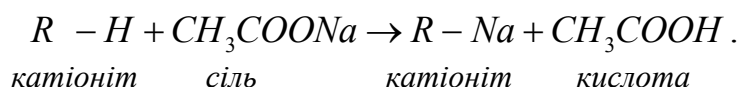
За графіком визначити точку еквівалентності і розрахувати концентрацію кислоти.

2. Розрахуйте потенціал цинкового електроду, зануреного при 25⁰С у розчин сульфату цинку, відносно насиченого хлоридсрібного електроду, якщо в 100 мл розчину міститься 1,6150 г ZnSO₄.

Загальні положення

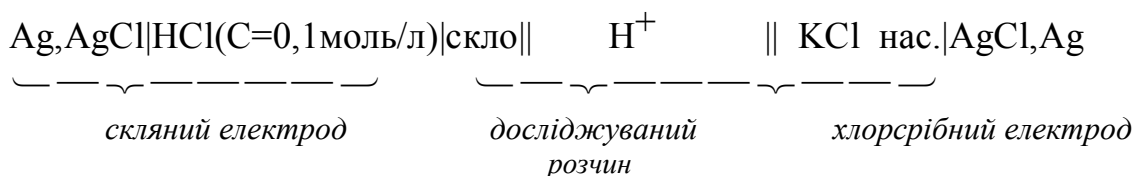
Мета роботи – визначення вмісту оцтової кислоти CH₃COOH та її натрієвої солі CH₃COONa у воді методом потенціометричного титрування.

Вміст оцтової кислоти визначають шляхом потенціометричного титрування проби води стандартним розчином лугу. Для визначення вмісту ацетату натрію воду, яка містить суміш оцтової кислоти і ацетату натрію, попередньо пропускають через колонку з катіонітом у H⁺- формі (R – H) для того, щоб відбувся обмін іонів Na⁺ солі CH₃COONa на іони H⁺ катіоніту в еквівалентних співвідношеннях:



Вміст оцтової кислоти після проходження через колонку з H⁺-катіонітом знову визначають потенціометричним титруванням. Вміст ацетату натрію знаходять по різниці вмісту кислоти після і до пропускання досліджуваної води через колонку з катіонітом.

Для виміру рН розчину кислоти складають гальванічний елемент з індикаторного (скляного) електроду та електроду порівняння (хлорсрібного). Схема цього гальванічного елемента має вигляд:



10.2 Робота в лабораторії

Прилади, посуд і реактиви

1. рН-метр; магнітна мішалка; бюретка місткістю 25 мл для титрування лугом.
2. Колонка з H⁺ – катіонітом (КУ-2x8).
3. Піпетки місткістю 50 мл.
4. Стаканчик місткістю 100 мл.

5. Склянки місткістю 50 мл, 100 мл.
6. Розчин HCl , 5%-вий.
7. Стандартний розчин $NaOH$, 0,1Н або 0,01Н.
8. Індикатор універсальний.

Хід роботи

1. Підготовка колонки з H^+ - катіонітом

50 мл набряклого у воді іоніту ввести в колонку і пропустити крізь нього 50 мл 5 %- ного розчину HCl для переведення іоніту в H^+ - форму. Для видалення надлишку кислоти колонку промивають дистильованою водою доти, доки рН фільтрату і вихідної води не стануть рівними (контролювати за універсальним індикатором).

Після пропускання досліджуваної води крізь колонку іоніт потрібно регенерувати. Для цього його ретельно промивають 5%-вим розчином HCl і дистильованою водою.

2. Підготовка досліджуваного розчину

50 мл досліджуваної води, що містить оцтову кислоту та її сіль, пропустити крізь H^+ - катіоніт. Потім промити його декількома порціями дистильованої води (40–45 мл). Весь фільтрат зібрати в мірну колбу місткістю 100 мл, долити дистильовану воду до мітки й ретельно перемішати.

3. Проведення юстування рН-метра за буферними розчинами

Перед роботою на рН-метрі потрібно ознайомитися з інструкцією до приладу (див. лабораторну роботу № 8, С. 61–63).

Перед кожним вимірюванням електроди та склянку треба промити дистильованою водою. Залишки води вилучити фільтрувальним папером. Торкатися руками до вимірювальної частини електродів не можна! До склянки налити буферний розчин, занурити в нього електроди (**кулька скляного електрода має бути повністю вкрита рідиною**; одночасно треба уникати дотику кульки до стінок і дна склянки). Після цього проводять вимірювання значення рН у першому буфері, рН якого відомо. Прибор придатний до роботи, якщо теоретичне і експериментальне значення рН співпадають.

4. Проведення потенціометричного титрування

а) Визначення концентрації оцтової кислоти у вихідній пробі досліджуваної води

У склянку для титрування піпеткою налити 20 мл досліджуваного розчину. Установити склянку з розчином на магнітну мішалку. Електроди занурити в розчин таким чином, щоб кулька скляного електрода була повністю вкрита розчином (якщо треба долити дистильовану воду), але знаходилася вище магнітного стрижню, що здійснює перемішування розчину. Спочатку вимірюють рН вихідного розчину, а далі починають титрувати 0,1Н або 0,01Н

розчином $NaOH$, додаючи титрант порціями по 0,5 мл (грубе титрування). Після додавання кожної порції титранту, дають певний час (1-2 хв) на повне перемішування і встановлення показання приладу. Занотовують рН. Приблизно визначають точку еквівалентності. Вимірювання рН повторюють, поблизу стрибка титрування розчин лугу додають по краплях (точне титрування). Результати вимірів занотовують до таблиці 10.1.

б) Визначення концентрації оцтової кислоти у воді після пропускання її через H^+ - катіоніт – проводять, як у п. 4.1. Результати вимірів занотовують до таблиці 10.1.

Таблиця 10.1 – Результати вимірів і обчислень

V_{NaOH} , мл	ΔV	рН	ΔpH	$\Delta pH / \Delta V$

За даними таблиці будують криві титрування в координатах рН- V_{NaOH} і $\frac{\Delta pH}{\Delta V} - V_{NaOH}$, знаходять точку еквівалентності і визначають об'єм лугу V_{NaOH} в точці еквівалентності.

Вміст оцтової кислоти і солі у воді розраховують за формулами

$$C_{CH_3COOH} \text{ до катіоніту} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_1 \cdot 1000}{V_{H_2O}}, \text{ (ммоль/л),}$$

$$C_{CH_3COOH} \text{ після катіоніту} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_2 \cdot 2 \cdot 1000}{V_{H_2O}}, \text{ (ммоль/л),}$$

де C_{NaOH} – концентрація лугу, моль/л; V_1 – об'єм лугу в точці еквівалентності при титруванні вихідної проби води (до колонки), мл; V_2 – об'єм лугу в точці еквівалентності при титруванні проби води після колонки, мл; 2 – розведення вихідного розчину після колонки; V_{H_2O} – об'єм проби води, мл.

5. Визначення концентрації ацетату натрію

Вміст солі розраховують, як різницю між вмістом оцтової кислоти до і після пропускання досліджуваної води через H^+ - катіоніт.

$$C_{Соли} = \frac{C_{NaOH} \cdot (2V_2 - V_1) \cdot 1000}{V_{H_2O}}, \text{ (ммоль/л)}$$

За допомогою рН- метра можна вимірювати не тільки рН, а й ЕРС гальванічного елемента. Повторити титрування, вимірюючи ЕРС після кожного додавання титранта. Дані вимірів занотувати до таблиці 10.2.

Таблиця 10.2 – Результати вимірів і обчислень

V_{NaOH} , мл	ΔV	E, мВ	ΔE	$\Delta E/\Delta V$

За даними таблиці побудувати диференціальну криву титрування і визначити об'єм лугу в точці еквівалентності та концентрацію кислоти і солі.

Контрольні питання

1. Які вимоги ставлять до реакцій, що використовуються в потенціометричному титруванні?
2. Які переваги і недоліки методу потенціометричного титрування?
3. Від чого залежить величина потенціалу скляного електрода?
4. Який гальванічний елемент складають для визначення рН розчинів?
5. Що таке крутизна електродної функції? Що вона характеризує?
6. Криві потенціометричного титрування – це залежність якого параметру від якого?
7. Як знаходять точку еквівалентності при потенціометричному титруванні?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 11

ЕКСПРЕСНИЙ МЕТОД ІНДИКАТОРНИХ ТРУБОК (ЛІНІЙНО-КОЛОРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД) ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ АМІАКУ, АЦЕТОНУ, ОКСИДІВ КАРБОНУ ТА НІТРОГЕНУ В ПОВІТРІ

Мета роботи – засвоїти методику експресного методу визначення концентрації шкідливих речовин у повітрі.

Загальні положення

Визначення концентрації газів у повітрі експресним методом індикаторних трубок ґрунтується на швидкому перебігу кольорових реакцій на високочутливих поглиначах, наприклад, силікагелі або порцеляновому порошку. Поглинач просочують індикатором, вміщують у скляну трубку, крізь яку пропускають певний об'єм повітря, яке досліджують. Залежно від кількості шкідливої речовини в повітрі поглинач забарвлюється на певну довжину. Проводячи порівняння із стандартною шкалою, визначають вміст шкідливої речовини в повітрі.

Визначення вмісту газів у повітрі виконують за допомогою універсального газоаналізатора УГ-2. Просмоктування (аспірування) повітря крізь поглинач виконується за допомогою повітрозабірної пристрою (рис. 11.1). Головною частиною його є гумовий сильфон 2 з розташованою всередині склянки стиснутою пружиною 3, що утримує сильфон у розтягнутому стані.

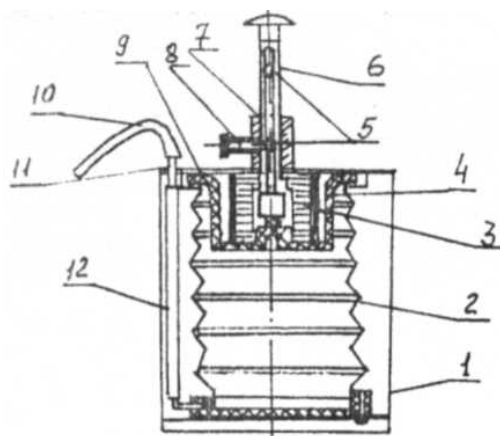


Рисунок 11.1 – Повітрязабірний пристрій

Аспірування повітря крізь індикаторну трубку виконують лише після попереднього стискання сильфону штоком 6. На гранях під головкою штоку позначені об'єми повітря, що аспірується. На циліндричній поверхні штоку 6 розташовані чотири поздовжні канавки з двома заглибинами 5 для фіксації двох положень штоку фіксатором 8. Відстань між заглибинами на канавці підібрані таким чином, щоб при ході штоку від однієї заглибини до другої сильфон аспірував певний об'єм досліджуваного повітря. На штуцер 11 з внутрішньої поверхні надіта гумова трубка 12, яка через нижній фланець з'єднана з внутрішньою порожниною сильфону. До вільного кінця гумової трубки 10 приєднують індикаторну трубку.

Індикаторні трубки використовують для визначення газів у повітрі. Їх виготовляють із скляних трубок довжиною 90 мм і внутрішнім діаметром 2,5 мм. Ці трубки заповнюють індикаторним порошком, вибір якого залежить від хімічної природи газу. Для очищення повітря від інших газів, що заважають аналізу (див. табл. 11.1), слід використовувати фільтрувальні патрони, які заповнені певним поглинальним порошком.

Таблиця 11.1

Визначаємий газ	Забарвлення індикаторного порошку після дії газу	Газ, що поглинається фільтрувальним патроном	Газ, що заважає визначенню
Аміак	Синя	-	Пари кислот, лугів, амінів
Ацетон	Жовта	Сірчаний ангідрид, пари оцтової і хлороводневої кислоти	Пари кетонів, складних ефірів, оцтового ангідриду, оцтової і хлороводневої кислоти
Оксиди Нітрогену	Червона	-	Галогени (хлор, бром, іод), озон.
Оксиди карбону	Брунатний (кільце)	Ацетилен, етилен, метан, оксиди азоту, хлор, пари бензину і ацетону	Пари карбонилів металів і

11.2 Підготовка газоаналізатора УГ-2 до роботи Перед початком роботи потрібно:

- заповнити індикаторні трубки індикаторним порошком;
- заповнити фільтрувальні патрони.

11.2.1 Заповнення індикаторних трубок

В один кінець індикаторної трубки 1 (рис. 11.2) вставляють стрижень 2, а в протилежний кінець трубки вміщують тампон вати та штир 3. За допомогою стержня 2 ущільнюють вату до 2–3 мм. Виймають стержень і через лійку 4 засипають в індикаторну трубку по вінця індикаторний порошок з ампули 5. Зверху вкладають другий ватний тампон шаром 2–3 мм.

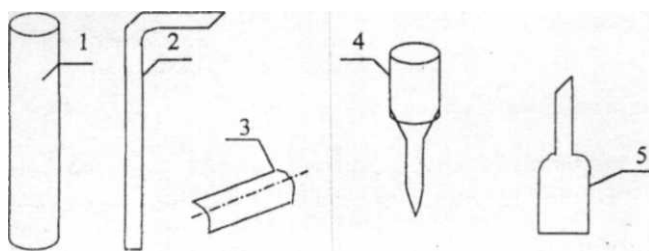


Рисунок 11.2 – Приладдя для виготовлення індикаторних трубок:

1 – трубка; скляна індикаторна; 2 – стрижень; 3 – штирбок; 4 – лійка; 5 – ампула

11.2.2 Приготування фільтрувального патрона на оксид карбону

У вузький кінець фільтрувального патрона з трьома позначками (рис. 11.3) вміщують тампон вати і ущільнюють її до 4–5 мм. За допомогою лійки крізь широкий кінець патрона (при легкому струсі по його стінках) насипають поглинач № 4 до першої позначки, поглинач № 7 – до третьої позначки, згодом – поглинач № 6. Вміщують тампон вати й ущільнюють його до 4–5 мм. Обидва кінця патрона негайно закривають заглушками і зберігають в ексікаторі з хлоридом кальцію.

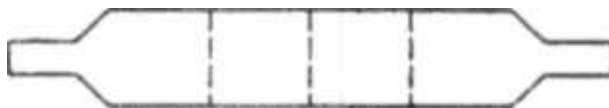


Рисунок 11.3 – Фільтрувальний патрон

11.2.3 Приготування окислювальної і поглинально-окислювальної індикаторної трубки на оксиди нітрогену

Окислювальна трубка призначена для окислення N_2O до NO_2 при визначенні сумарного вмісту оксидів нітрогену, бо індикаторний порошок чутливий лише до NO_2 . Для цього в один кінець індикаторної трубки вміщують тампон вати й ущільнюють його до 2–3 мм. Крізь лійку насипають окислювач шаром 17–19 мм і ущільнюють його до 15–18 мм, зверху вкладають ще один тампон вати.

Поглиально-окислювальна трубка призначена для поглинання NO_2 і окислення N_2O до NO_2 при визначенні концентрації N_2O . Для цього в один кінець індикаторної трубки вміщують тампон вати й ущільнюють його. За допомогою лійки насипають окислювач шаром 17–20 мм і ущільнюють його до 15–18 мм, зверху вкладають тампон вати. Крізь лійку насипають поглинач № 5 шаром 10–12 мм і ущільнюють його до 9–11 мм, зверху вкладають тампон вати.

11.2.4 Приготування поглиальної трубки на ацетон

В один кінець індикаторної трубки вміщують тампон вати, ущільнюють його до 2-3 мм. З ампули крізь лійку насипають поглинач № 9 шаром 9-11 мм і ущільнюють його до 8-10 мм, зверху вкладають тампон вати і ущільнюють його до 2-3 мм.

11.2.5 При визначенні вмісту аміаку в повітрі поглиальну трубку не використовують.

11.3 Визначення концентрації газів

1. Відкрити кришку повітрязабірного пристрою.
2. Відвести фіксатор 8.
3. Взяти з гнізда шток 6 і вставити його в спрямовуючу втулку 7 таким чином, щоб наконечник фіксатора 8 скочив по канавці штоку 5, на якій вказано об'єм аспірованого повітря за таблицею 11.2.
4. Рукою натискають на головку штока 6 і стискають сильфон 2 до тих пір, поки кінець фіксатора 8 попаде у верхнє заглиблення канавки 5 штока. При цьому кінець гумової трубки залишають вільним.
5. З індикаторної трубки знімають герметизуючі ковпачки й приєднують її одним кінцем до гумової трубки повітрязабірного пристрою, а другим – до камери з досліджуванним газом.
6. При наявності в досліджуваному повітрі газів, які заважають визначенню, їх уловлюють фільтрувальним патроном, який приєднується за допомогою гумової трубки до індикаторної трубки вузьким кінцем встик.
7. Однією рукою натискають на головку штоку 6, другою – відводять фіксатор 8. Шток починає рухатися. Коли фіксатор ввійде в нижнє заглиблення канавки штоку, почується клацання.
8. Під впливом визначаємого газу індикаторний порошок змінює своє забарвлення згідно до таблиці 11.1. Концентрацію визначаємого газу знаходять при суміщенні нижньої межі стовпчика забарвленого порошку індикаторної трубки з нульовою відміткою вимірювальної шкали етикетки. Цифра шкали, що співпадає з верхньою межею забарвлення стовпчика порошку, вказує вміст визначаємого газу.
9. Вимірювання виконують 2-3 рази, кожен раз новою трубкою. За результат вимірювання приймають середньоарифметичне значення.

10. Результат вимірювання вмісту визначаємого газу (C_n) приводять до нормальних умов: T – температура 293°C , P – атмосферний тиск $101,3 \text{ кПа}$ (760 мм рт. ст.), φ – відносна вологість 60% . Вміст C_n (мг/м^3) розраховують за формулою

$$C_n = C_{T,P,\varphi} \cdot \frac{(273+t) \cdot 101,3 \cdot K}{293 \cdot P},$$

де $C_{T,P,\varphi}$ – результат вимірювання вмісту досліджуваного газу (мг/м^3) при температурі навколишнього середовища $t^\circ\text{C}$, відносному тиску P (кПа) і відносній вологості $\varphi(\%)$;

K – поправочний коефіцієнт, який враховує вплив температури повітря на показання індикаторної трубки.

Таблиця 11.2

Визначаємый газ	Забарвлення індикаторного порошку до дії газу	Аспірований об'єм газу, см^3	Межа вимірювання, мг/м^3
Аміак	Помаранчеве	100	20-100
		200	2,5-30
Ацетон	Синє	300	100-2000
Оксид нітрогену	Біле	300	2,5-50
Оксид карбону	Біле	200	5-120 ,

При визначенні концентрації аміаку поправочний коефіцієнт знаходять за графіком (рис. 11.4). Для інших газів поправочний коефіцієнт не враховують.

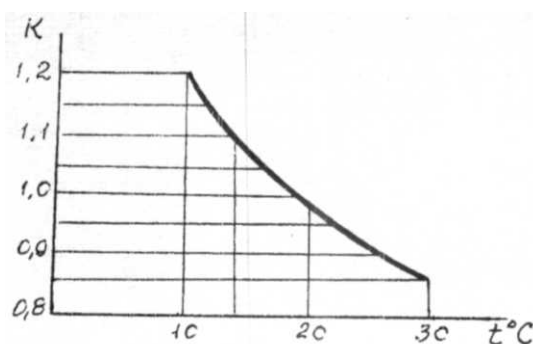


Рисунок 32 – Графік поправочних коефіцієнтів

Виробничо-практичне видання

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

до виконання лабораторних та практичних робіт
із навчальної дисципліни

«ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ВОДИ»

*(для студентів 1 – 3 курсів денної та заочної форм навчання, спеціальності
192 – Будівництво та цивільна інженерія, спеціалізація (освітня програма)
«Гідротехніка (водні ресурси)»)*

Укладачі : **МУРАЄВА** Ольга Олексіївна,
ПАНАЙОТОВА Тетяна Дмитрівна,
ЗАЙЦЕВА Інна Сергіївна
БЕЗЦІННИЙ Олександр Олексійович

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

За авторською редакцією

Комп'ютерний набір *О. О. Мураєва*

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2018, поз. 172 М

Підп. до друку 30.05.2018 Формат 60 * 84/16
Друк на ризографі Ум. друк. арк. 3,4
Тираж 50 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.
Електронна адреса: rectorat@kname.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:
ДК № 5328 від 11.04.2017.