

**Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Дагестанский государственный университет»**

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА В МЕДИЦИНЕ»**

Методическое пособие

Махачкала
Издательство ДГУ
2025

Издается по решению редакционно-издательского совета Дагестанского государственного университета.

В настоящее методическое пособие включены описания лабораторных работ по дисциплине «Физико-химические методы анализа в медицине». Лабораторные работы нацелены на понимание и более глубокое освоение студентами сущности физико-химических методов анализа биологических объектов.

Пособие предназначено для студентов физического факультета университета, обучающихся по направлению «физика», профиль «медицинская физика».

Составители:

Омарова П.Х., к.ф.-м.н., доцент кафедры физической электроники ФГБОУ ВО ДГУ;

Османова М.М., зав. лабораторией кафедры физической электроники ФГБОУ ВО ДГУ.

Рецензенты:

Гаджиев С.М., д.х.н., профессор ФГБОУ ВО ДГУ;

Гамзаева У.Г., к.х.н., доцент кафедры общей и биологической химии ФГБОУ ВО ДГМУ.

©Издательство ДГУ, 2025

Оглавление

Введение.....	5
Титриметрические методы анализа.....	9
Кондуктометрическое титрование	9
Лабораторная работа №1. Определение хлороводородной кислоты методом кондуктометрического титрования	13
Лабораторная работа №2. Кондуктометрическое титрование смеси сильной и слабой кислот.....	167
Потенциометрическое титрование	22
Лабораторная работа №3. Потенциометрическое определение гидрокарбонатов в минеральной воде.....	234
Лабораторная работа №4. Потенциометрическое титрование смеси сильной и слабой кислот.....	278
Лабораторная работа №5. Дихроматометрическое потенциометрическое определение Fe (II) в соли Мора.....	32
Фотометрический метод анализа.....	366
Лабораторная работа №6. Определение железа (III) спектрофотометрическим методом.	42
Лабораторная работа №7. Фотометрическое определение никеля методом ограничивающих растворов	47
Фотометрическое титрование	52
Лабораторная работа №8. Определение кислот методом фотометрического титрования.....	553
Лабораторная работа №9. Определение Cr (III) методом фотометрического титрования.....	58
Лабораторная работа №10. Определение Fe (III) методом фотометрического титрования с индикатором салициловой кислотой.	62

Кулонометрическое титрование	66
Лабораторная работа №11. Определение кислот кулонометрическим титрованием.	69
Лабораторная работа №12. Определение тиосульфата натрия методом кулонометрического титрования	73
Лабораторная работа №13. Определение суммарной антиоксидантной и оксидантной активности в чае	7677
Лабораторная работа №14. Определение суммарной антиоксидантной и оксидантной активности в ягодах.....	82
Приложение А. Правила работы на комплекте для автоматического кондуктометрического титрования «Титрион-2».	86
Приложение Б. Правила работы на комплекте для автоматического потенциометрического титрования «Титрион-1».....	88
Приложение В. Правила работы на комплекте автоматического фотометрического титрования «Титрион-3».....	91
Приложение Г Правила работы на кулонометрическом анализаторе «Эксперт-006»	93

Введение

Современная медицина немыслима без точных, высокочувствительных и воспроизводимых методов анализа. Физико-химические методы анализа в медицине — это методы, которые используются для определения состава и свойств веществ в биологических материалах.

Физико-химические методы, основанные на объективной регистрации различных физических параметров, возникающих в результате химических реакций или взаимодействий вещества с физическими полями, составляют основу лабораторной диагностики, фармацевтического анализа и биомедицинских исследований. Их применение позволяет перейти от субъективных оценок к строгим количественным данным, что является краеугольным камнем доказательной медицины.

Для специалиста в области медицинской физики глубокое понимание этих методов необходимо не только для интерпретации диагностической информации, но и для эксплуатации, калибровки, метрологического обеспечения и разработки новой медицинской и аналитической аппаратуры. Медицинский физик выступает связующим звеном между фундаментальными законами физики и химии и их практической реализацией в клинической практике.

Данный лабораторный практикум ставит своей целью формирование у студентов-физиков профиля «Медицинская физика» систематических знаний и практических навыков в области основных физико-химических методов анализа.

Основные задачи практикума:

1. Теоретическое освоение: Изучить физико-химические основы методов кондуктометрии, потенциометрии, фотометрии и кулонометрии, понять взаимосвязь между измеряемым физическим параметром (электропроводность, потенциал, оптическая плотность, количество электричества) и концентрацией определяемого вещества.

2. Приобретение практических навыков: Освоить технику экспериментальной работы с современными и классическими аналитическими приборами.

3. Освоение методик анализа: Научиться проводить различные виды титрования с физико-химической индикацией точки эквивалентности, а также выполнять прямые количественные определения методом фотометрии.

4. Развитие аналитического мышления: Научиться обрабатывать экспериментальные данные, строить графики (титрования, калибровочные), статистически оценивать результаты, делать обоснованные выводы о природе и концентрации исследуемых веществ.

5. Формирование профессионального мировоззрения: Понять роль и место каждого изучаемого метода в решении конкретных задач медицинской диагностики.

Предлагаемые 14 лабораторных работ сгруппированы вокруг основных физико-химических методов, используемых в медицине:

1. **Спектроскопические методы** (например, ультрафиолетовая, инфракрасная спектроскопия) — позволяют определить структуру и состав веществ по их поглощению или излучению электромагнитного излучения.

2. **Хроматография** — метод разделения смесей веществ, основанный на их различной способности взаимодействовать с неподвижной и подвижной фазами.

3. **Электрохимические методы** (например, кондуктометрия, потенциометрия, вольтамперометрия) — используются для определения концентрации ионов или других веществ в растворах.

4. **Масс-спектрометрия** — метод, позволяющий определить массу и заряд ионов, присутствующих в образце.

5. **Фотометрия** — измерение интенсивности света, прошедшего через образец, для определения концентрации веществ в растворе.

6. **Турбидиметрия и нефелометрия** — методы, основанные на измерении мутности или светорассеяния растворов.

7. **Поляриметрия** — определение оптической активности веществ, то есть их способности вращать плоскость поляризации света.

Эти методы широко используются в клинической лабораторной диагностике, фармакологии, токсикологии и других областях медицины. Они позволяют быстро и точно получать результаты, необходимые для принятия клинических решений.

Выполнение данного цикла лабораторных работ позволит студентам не только усвоить фундаментальные принципы аналитических методов, но и увидеть их прямую связь с задачами, стоящими перед медицинской диагностикой и технологиями.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.

Титрование (титриметрический анализ) — это метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении объема раствора реагента известной концентрации, необходимого для полного протекания реакции с определяемым веществом.

Раствор реагента с *точно известной концентрацией* называется **титрантом** (например, Б).

При титровании постепенно (обычно по каплям) добавляется титрант Б к анализируемому раствору А. Происходит химическая реакция: $A + B \rightarrow \text{Продукты}$. В момент, когда количество добавленного титранта Б становится строго эквивалентным (стехиометрически) количеству вещества А в колбе, реакция завершается. Этот момент называется **точкой эквивалентности**.

Чтобы понять, что точка эквивалентности достигнута, используют **индикаторы** - вещества, которые резко меняют цвет в точке эквивалентности или **инструментальные методы** (например, измерение рН электродом в кислотно-основном титровании).

Ключевые термины, связанные с титрованием:

- **Точка эквивалентности:** Теоретический момент, когда добавленное количество титранта химически эквивалентно количеству определяемого вещества.

- **Конечная точка титрования:** Экспериментально наблюдаемый момент, когда индикатор меняет цвет (или прибор фиксирует резкое изменение параметра). Она должна максимально совпадать с точкой эквивалентности.

Основные требования к титранту:

1. **Точная концентрация (Точный титр):** Концентрация титранта должна быть известна с высокой степенью точности. Такие растворы готовят из стандартных веществ («фиксаналов») или сами точно определяют их концентрацию в процессе **стандартизации**.

2. **Стабильность:** Его концентрация не должна меняться со временем (не разлагаться, не вступать в реакцию с CO_2 или кислородом воздуха без специальных условий хранения).

3. **Стехиометрическая реакция:** Он должен реагировать с определяемым веществом быстро, полно и по одному строго определенному уравнению реакции, без побочных процессов.

4. **Возможность фиксации точки эквивалентности:** Должен существовать способ (с помощью индикатора или прибора) точно определить момент завершения реакции между титрантом и аналитом.

Способы титрования и применяемые титранты:

- **Кислотно-основное титрование:**
 - HCl (соляная кислота) — для титрования оснований;
 - NaOH (гидроксид натрия) — для титрования кислот.
- **Окислительно-восстановительное титрование:**
 - KMnO_4 (перманганат калия) — «перманганатометрия»;
 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (тиосульфат натрия) — «иодометрия».
- **Комплексонометрическое:**
 - $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ (Трилон Б) — «комплексонометрия».

Электрохимические методы позволяют очень точно определять конечную точку титрования:

- **Потенциометрическое титрование:** Конечная точка титрования определяется по резкому скачку **потенциала** на электроде.
- **Кондуктометрическое титрование:** Конечная точка титрования определяется по излому на графике зависимости **электропроводности** (γ) раствора от объема добавленного титранта.
- **Фотометрическое титрование:** Конечная точка титрования определяется по излому на графике зависимости **оптической плотности** (A) раствора от объема добавленного титранта.
- **Кулонометрическое титрование:** Титрант не добавляется из бюретки, а **генерируется электрическим током** прямо в анализируемом растворе. Количество титранта рассчитывается по затраченному количеству электричества (Q).

Кривая титрования — это графическое представление изменения определенного параметра (например, pH, электропроводности, потенциала) в зависимости от объема добавленного титранта. Она используется для определения точки эквивалентности (ТЭ) — момента, когда количество вещества титранта становится стехиометрически эквивалентным количеству определяемого вещества в анализируемом растворе.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Кондуктометрическое титрование — это метод аналитической химии, основанный на измерении электропроводности раствора в процессе титрования, для определения содержания вещества по излому кривой титрования.

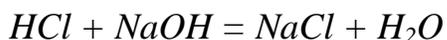
В лабораторных работах №1, №2 кривая строится в координатах γ (удельная электропроводность) V_T (V — объем или количество титранта). Удельная электропроводность (γ) — это физическая величина, характеризующая способность вещества проводить электрический ток. Она определяется как обратная величина удельному сопротивлению (ρ):

В растворах удельная электропроводность зависит от концентрации и подвижности ионов в растворе. Единицы измерения: См/м (Сименс на метр) или мСм/см (миллисименс на сантиметр), где $1 \text{ См/м} = 1000 \text{ мСм/см}$.

В зависимости от типа реакции, кривая титрования может иметь различную форму, но на них всегда имеется перегиб - точка эквивалентности (ТЭ) конец титрования, соответствующая объему титранта, израсходованному на титрование определяемого компонента. Для кислотно-основного титрования: V-образная кривая с минимумом в точке эквивалентности. Изменение удельной электропроводности связано с тем, что в ходе реакции в растворе одни ионы заменяются другими с различной проводимостью.

В кондуктометрии удельная электропроводность это ключевой параметр, так как изменения в растворе влияют на проводимость. Привлекательность метода и его преимущество перед классическим титрованием в том, что он не требует применения индикаторов и применим в окрашенных и очень разбавленных растворах.

В качестве примера можно привести кислотно-основное титрование с кондуктометрической индикацией конечной точки титрования:



Кривая титрования будет иметь следующий вид рис. 1.

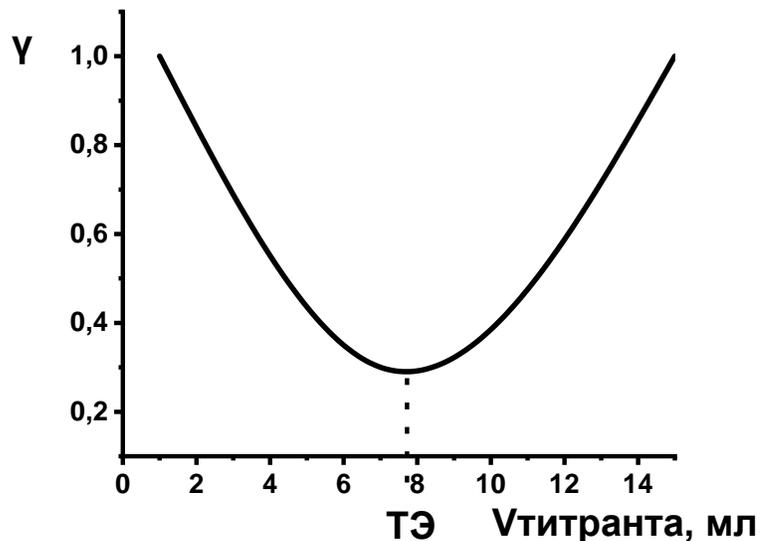


Рис. 1. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием.

В случае титрования сильной кислоты сильным основанием ТЭ на рис. 1 находится на пересечении двух прямых (касательных) и соответствует объему титранта, израсходованному на титрование кислоты. Уменьшение значений удельной электропроводности до ТЭ сопряжено с появлением ионов Na^+ , характеризующиеся меньшей подвижностью, чем ионы с большей подвижностью H^+ . С каждой порцией титранта происходит нейтрализация ионов H^+ ионами OH^- , в точке эквивалентности в растворе присутствуют только ионы Na^+ и удельная электропроводность имеет свое минимальное значение. Следующая порция титранта вызывает повышение значения электропроводности, вследствие появления в растворе более подвижных ионов OH^- , чем ионы Na^+ .

В лабораторных работах №1, №2 применяются установки автоматического кондуктометрического титрования. Титрант подается с помощью модуля объемно-весового дозирования, измерение удельной электропроводности производится непрерывно с помощью кондуктометра «Эксперт-002» и выводится с помощью входящего в комплект программного обеспечения «Эксперт-00х» на компьютер. Полученные данные используются для построения кривых кондуктометрического титрования в программе для обработки экспериментальных данных Origin.

Ключевые элементы титратора изображены на рис. 2.

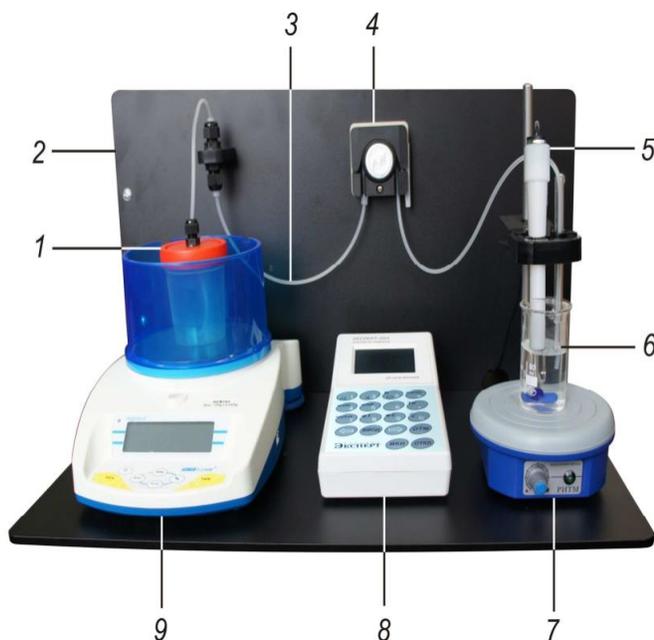


Рис. 2 Внешний вид и составные элементы титратора, комплекта автоматического кондуктометрического титрования: **1** – стакан с раствором титранта, **2** – штатив, **3** – трубка насоса, **4** – перистальтический насос, **5** – кондуктометрический датчик, **6** – стакан с анализируемым раствором, **7** – магнитная мешалка, **8** – кондуктометр «Эксперт-002», **9** – весы.

Принцип работы заключается в том, что перистальтический насос, используя ритмичное сжатие трубки, дозированно перекачивает раствор титранта из стакана в анализируемый раствор для проведения титрования. Это позволяет точно контролировать подачу титранта, что необходимо для определения концентрации вещества в анализируемом растворе путем его медленного добавления, пока не будет достигнута точка эквивалентности. Управление дозированием титранта, запуск перистальтического насоса и установка необходимых параметров, функций и вывод результатов анализа выполняется с помощью кондуктометра «Эксперт-002». Чем больше скорость вращения двигателя, тем больше скорость дозирования раствора титранта. Значения массы стакана с титрантом передаются на кондуктометр «Эксперт-002», в процессе титрования значение массы титранта уменьшается и кондуктометром фиксируется

отвес массы Δm и рассчитывается объём титранта, поступающего в стакан с анализируемым раствором ΔV по формуле: $\Delta V = \Delta m / \rho$, для корректных показаний объёма титранта необходимо предварительно внести в память анализатора значение плотности раствора титранта ρ .

Кондуктометрический датчик (биамперометрическая электродная система), опущенный в анализируемый раствор, измеряет текущее значение электрической проводимости и отображается на дисплее кондуктометра.

Регистрация кривой титрования выполняется в ходе автоматического титрования вид кривой титрования представлен на рис. 3. По излому кривой титрования можно установить ТЭ и определить значение эквивалентного объёма определяемого вещества. Режим регистрации кривой титрования применяется в тех случаях, когда неизвестно значение электрической проводимости раствора в ТЭ.

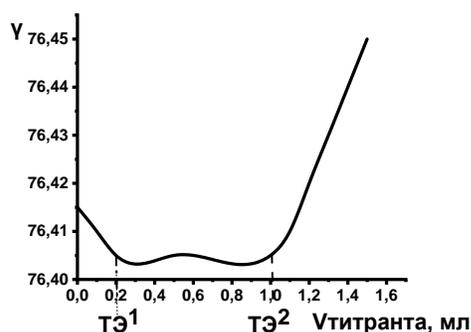


Рис. 3 Кривая титрования смеси сильной и слабой кислот.

Кривая титрования, отображается на дисплее титратора и в программном окне. Оператор может задавать объем дозирование порций титранта с заданными паузами. Когда примерное значение электрической проводимости раствора в ТЭ известно, можно откорректировать значение объема порций титранта и продолжительности пауз вне зоны и в зоне ТЭ. Скорость подачи титранта в зоне ТЭ много меньше скорости вне зоны ТЭ, а длительность пауз - наоборот, чтобы показания кондуктометрического датчика после внесения очередной порции титранта успевали стабилизироваться.

Лабораторная работа №1.

Определение хлороводородной кислоты методом кондуктометрического титрования

Цель работы: Определение концентрации раствора хлороводородной кислоты (HCl) методом кондуктометрического титрования стандартным раствором сильного основания, гидроксида натрия (NaOH).

Теоретические основы

Кондуктометрическое титрование — это метод титрования, основанный на измерении электрической проводимости (удельной электропроводности γ) анализируемого раствора в процессе добавления титранта.

1. **Принцип:** Определение основывается на взаимодействии сильной кислоты с раствором щелочи. Электропроводность раствора зависит от концентрации и подвижности (скорости перемещения) присутствующих в нем ионов. В результате связывания высокоподвижных ионов H^+ происходит резкое понижение значения удельной электропроводности, а после связывания всех ионов H^+ , присутствующих в растворе, резкое увеличение в связи с появлением в растворе ионов OH^- .

2. **Реакция:** При титровании сильной кислоты сильным основанием, ионы водорода (H^+), обладающие очень высокой подвижностью, замещаются ионами натрия (Na^+), которые имеют значительно меньшую подвижность:
 $H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$

3. Кривая титрования:

○ **До точки эквивалентности:** По мере добавления NaOH, высокоподвижные ионы H^+ замещаются малоподвижными ионами Na^+ . Общая электропроводность раствора **снижается**.

○ **В точке эквивалентности:** Все ионы H^+ нейтрализованы. Электропроводность минимальна (в идеальном случае).

○ **После точки эквивалентности:** Начинается избыточное добавление NaOH, и в растворе накапливаются ионы Na^+ и высокоподвижные ионы OH^- . Общая электропроводность **резко возрастает**.

○ **Точка эквивалентности** соответствует точке пересечения двух прямых участков на графике зависимости κ от объема добавленного титранта.

Реактивы и оборудование:

- Раствор $NaOH$ – 0,1 М;
- Раствор HCl – 0,05 М;
- Установка для кондуктометрического титрования в комплекте с кондуктометром «Эксперт-002»;
- Колбы мерные - 50 мл;
- Химический стакан -100 мл;
- Пипетки -10 мл.

Алгоритм работы:

- Прибор включите в сеть, и подготовьте его к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора (Приложение А). Включите компьютер и запустите программное обеспечение.
- Соберите установку для кондуктометрического титрования: на магнитную мешалку установите химический стакан, в него поместите магнитный якорь.
- В стакан опустите кондуктометрический датчик, подключенный к кондуктометру. Убедитесь, что датчик полностью погружен в раствор и не касается стенок или дна стакана.
- Закрепите над стаканом трубку насоса с раствором $NaOH$ так, чтобы кончик трубки находился над уровнем раствора в стакане.
 - Полученные данные будут выводиться в диалоговом окне программы Эксперт-00х.

- Отбор пробы

- Пипеткой точно отберите aliquоту раствора HCl (10.00 мл) и перенесите его в химический стакан.
- Добавьте 40 дистиллированную воду для обеспечения достаточного погружения электродов и разбавления (это не влияет на количество молей HCl).

- Титрование

- Включите магнитную мешалку на среднюю скорость;
- Выберите на кондуктометре режим регистрации кривой титрования
- Нажмите на анализаторе кнопку «ИЗМ»;
- Прекратите титрование после того, как будет обнаружен излом на кривой титрования – от резкого падения показаний к резкому росту значений.

Обработка результатов:

- Перенесите экспериментальные данные в программу для построения кривой.
- Постройте график зависимости электропроводности (γ) (ось ординат) от объема добавленного NaOH (V_{NaOH}) (ось абсцисс).

- Определение точки эквивалентности

- На графике проведите прямую через точки первого участка (до точки эквивалентности) и прямую через точки второго участка (после точки эквивалентности).
- Точка пересечения этих двух прямых соответствует объему титранта в точке эквивалентности ($V_{\text{эКВ}}$).

- Расчет концентрации HCl

- В точке эквивалентности количество молей кислоты равно количеству молей основания:

$$n(\text{HCl})=n(\text{NaOH}) \quad C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})=C(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{эКВ}}$$

Отсюда рассчитайте молярную концентрацию HCl:

$$C(\text{HCl})=V(\text{HCl})C(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{эКВ}}$$

где:

$C(\text{HCl})$ — искомая концентрация HCl (моль/л).

$V(\text{HCl})$ — точный объем пробы HCl (мл или л).

$C(\text{NaOH})$ — точная концентрация стандартного раствора NaOH (моль/л).

$V_{\text{эКВ}}$ — объем NaOH в точке эквивалентности (мл или л).

Оформление отчета:

1. Название и Цель работы.
2. Записанные исходные данные ($C(\text{NaOH})$, $V(\text{HCl})$).
3. Таблица экспериментальных данных.
4. Построенный график зависимости $\gamma=f(V_{\text{NaOH}})$ с отмеченной точкой эквивалентности и значением $V_{\text{эКВ}}$.
5. Расчеты и конечное значение $C(\text{HCl})$.
6. Вывод о проделанной работе и полученном результате.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается физико-химическая сущность кондуктометрического титрования?
2. Почему на кривой титрования сильной кислоты сильным основанием наблюдается минимум электропроводности в ТЭ?
3. Каковы преимущества автоматического титрования по сравнению с ручным?
4. Объясните, как по форме кривой титрования можно отличить сильную кислоту от слабой?
5. Почему в зоне ТЭ скорость дозирования титранта уменьшают, а паузы увеличивают?

Рекомендуемая литература

1. Основы аналитической химии. В 2т. Т.2; под ред. Ю.А. Золотова. – 5-е изд. стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 384 с.
2. Руководство по эксплуатации комплекта для автоматического кондуктометрического титрования «Титрион-2».
3. Электрохимические методы анализа: методические указания /Ж.П. Анисимова, Л.М. Рагузина, Е.В. Сальникова. - Оренбург: ГОУ ОГУ, 2009 – 38 с.
4. Руководство для лабораторно-практических работ по аналитической химии. Физико-химический анализ. Брынских Г.Т., Михеева Л.А. -Ульяновск: УлГУ, 2019. – 70с.
5. ДМИТРИЕВИЧ И.Н., ПРУГЛО Г.Ф., ФЁДОРОВА О.В., КОМИССАРЕНКОВ А.А. Физико-химические методы анализа. Ч.I. Электрохимические методы анализа: учебное пособие для студентов заочной формы обучения/ СПб ГТУРП. - СПб, 2014.-78 с.
6. Электрохимические методы анализа: руководство к лабораторному практикуму: [учеб.-метод. пособие] / [Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова, Н. В. Лакиза, Е. Л. Лебедева]; М-во образования и науки РФ, УФУ — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. — 136 с.

Лабораторная работа №2.

Кондуктометрическое титрование смеси сильной и слабой кислот

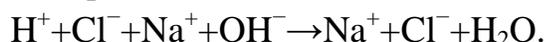
Цель работы: Определение концентраций сильной кислоты (хлороводородной кислоты, HCl) и слабой кислоты (уксусной кислоты, CH₃COOH) в при совместном присутствии в растворе методом кондуктометрического титрования стандартным раствором сильного основания (гидроксида натрия, NaOH).

Теоретические основы

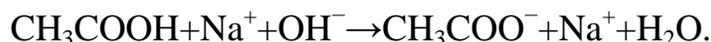
Кондуктометрическое титрование позволяет дифференцировать кислоты по их силе, основываясь на различной подвижности ионов и последовательности протекания реакций.

1. Принцип: Электропроводность раствора (γ) измеряется как функция объема добавленного титранта. Изменение γ обусловлено замещением ионов в процессе реакции.

2. Последовательность реакций: При титровании смеси кислот сильным основанием, в первую очередь всегда реагирует сильная кислота (HCl), а затем слабая кислота (CH₃COOH). Титрование сильной кислоты:



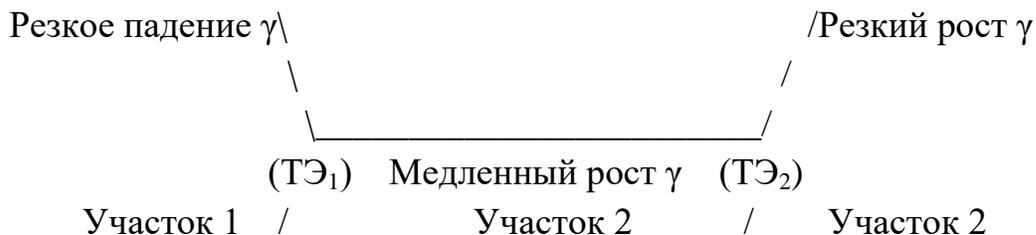
Титрование слабой кислоты:



3. Кривая титрования (три участка): Определение основывается на последовательном взаимодействии кислот различной степени ионизации с раствором щелочи. При титровании смеси двух кислот кривая кондуктометрического титрования будет иметь два излома, соответствующие двум ТЭ. В первую очередь будет взаимодействовать сильная кислота, вызывая резкое понижение электрической проводимости раствора вследствие связывания высокоподвижных ионов H^+ . При титровании слабой кислоты возрастание проводимости связано с образованием хорошо диссоциирующей соли, вместо слабого электролита. После точки эквивалентности проводимость резко возрастает благодаря появлению в растворе ионов OH^- , обладающих более высокой подвижностью.

Первой оттитровывается сильная кислота, поэтому первая ТЭ показывает объем титранта - щелочи, пошедший на реакцию с сильной кислотой, а вторая -

общий объем титранта, израсходованный на титрование смеси кислот. По их разности находят объем, израсходованный на титрование слабой кислоты.



Реактивы и оборудование:

- Раствор $NaOH$ – 0,1 М;
- Раствор HCl – 0,05 М;
- Раствор CH_3COOH – 0,05 М;
- Установка для кондуктометрического титрования в комплекте с кондуктометром «Эксперт-002»;
- Колбы мерные - 50 мл;
- Химический стакан -100 мл;
- Пипетки -10 мл.

Алгоритм работы:

- Прибор включите в сеть, и подготовьте его к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора (Приложение А). Включите компьютер и запустите программное обеспечение.
- Соберите установку для кондуктометрического титрования: на магнитную мешалку установите химический стакан, в него поместите магнитный якорь.
- В стакан опустите кондуктометрический датчик, подключенный к кондуктометру. Убедитесь, что датчик полностью погружен в раствор и не касается стенок или дна стакана.
- Закрепите над стаканом трубку насоса с раствором $NaOH$ так, чтобы кончик трубки находился над уровнем раствора в стакане.
- Полученные данные будут выводиться в диалоговом окне программы Эксперт-00х.

- Отбор пробы

○ Точно отберите $V_{\text{пробы}} = 10.00$ мл анализируемого раствора смеси кислот и перенесите в химический стакан.

○ Добавьте 40-50 мл дистиллированной воды.

- Титрование

○ Включите магнитную мешалку на среднюю скорость;

○ Выберите на кондуктометре режим регистрации кривой титрования;

○ Нажмите на анализаторе кнопку «ИЗМ»;

○ Продолжайте титрование, пока не обнаружите вторую точку эквивалентности и не получите стабильный, резко возрастающий третий участок.

Обработка результатов:

○ Перенесите экспериментальные данные в программу для построения кривой.

○ Постройте график зависимости электропроводности (γ) от объема добавленного NaOH (V_{NaOH}).

- Определение точек эквивалентности

○ Проведите три прямые линии, соответствующие трем участкам кривой.

○ Первая точка эквивалентности ($V_{\text{эKB1}}$): Точка пересечения первой и второй прямых. Соответствует полной нейтрализации HCl.

○ Вторая точка эквивалентности ($V_{\text{эKB2}}$): Точка пересечения второй и третьей прямых. Соответствует полной нейтрализации HCl и CH_3COOH .

- Расчет концентраций:

○ Расчет концентрации $C(\text{HCl})$:

Количество NaOH, израсходованное на HCl, равно $V_{\text{эKB1}}$.

$$n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH})_1 = C(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{эKB1}} \quad C(\text{HCl}) = \frac{V_{\text{пробы}}}{V_{\text{эKB1}}} C(\text{NaOH})$$

○ Расчет концентрации $C(\text{CH}_3\text{COOH})$:

Количество NaOH, израсходованное на CH_3COOH , равно разности объемов:

$$V(\text{CH}_3\text{COOH}) = V_{\text{эKB2}} - V_{\text{эKB1}}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{NaOH})_2 = C(\text{NaOH}) \cdot (V_{\text{эKB2}} - V_{\text{эKB1}}) \quad C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{V_{\text{пробы}}}{V_{\text{эKB2}} - V_{\text{эKB1}}} C(\text{NaOH})$$

Оформление отчета:

1. Название и Цель работы.

2. Исходные данные ($C(\text{NaOH})$, $V_{\text{пробы}}$).

3. Таблица экспериментальных данных.

4. График $\gamma=f(V_{\text{NaOH}})$ с четко обозначенными $V_{\text{экв1}}$ и $V_{\text{экв2}}$.
5. Расчеты $C(\text{HCl})$ и $C(\text{CH}_3\text{COOH})$.
6. Вывод о проделанной работе и полученных концентрациях.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность кондуктометрического титрования? С помощью какого прибора измеряют аналитический сигнал? Что является аналитическим сигналом?
2. Что такое удельная электропроводность и чем обусловлено ее изменение в растворе при титровании сильной кислоты сильным основанием?
3. Что такое кривая кондуктометрического титрования и как определяют точку эквивалентности при титровании сильной кислоты и смеси сильной и слабой кислот?
4. При титровании смеси сильной и слабой кислот, какая из кислот оттитруется первой?
5. Как определяют концентрацию кислоты при кондуктометрическом титровании?

Рекомендуемая литература

1. Основы аналитической химии. В 2т. Т.2; под ред. Ю.А. Золотова. – 5-е изд. стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 384 с.
2. Руководство по эксплуатации комплекта для автоматического кондуктометрического титрования «Титрион-2».
3. Электрохимические методы анализа: методические указания /Ж.П. Анисимова, Л.М. Рагузина, Е.В. Сальникова. - Оренбург: ГОУ ОГУ, 2009 – 38 с.
4. Руководство для лабораторно-практических работ по аналитической химии. Физико-химический анализ. Брынских Г.Т., Михеева Л.А. -Ульяновск: УлГУ, 2019. – 70с.
5. ДМИТРИЕВИЧ И.Н., ПРУГЛО Г.Ф., ФЁДОРОВА О.В., КОМИССАРЕНКОВ А.А. Физико-химические методы анализа. Ч.I. Электрохимические методы анализа: учебное пособие для студентов заочной формы обучения/ СПб ГТУРП. - СПб, 2014.-78 с.
6. Электрохимические методы анализа: руководство к лабораторному практикуму: [учеб.- метод. пособие] / [Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова, Н. В. Лакиза, Е. Л. Лебедева]; М-во образования и науки РФ, УФУ — Екатеринбург: Изд-во УФУ, 2014. — 136 с.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Определение и сущность метода

Потенциометрическое титрование — это метод анализа, основанный на регистрации изменения потенциала индикаторного электрода в процессе титрования для установления точки эквивалентности (ТЭ). В отличие от классического титриметрического метода с визуальной фиксацией конца титрования по изменению цвета индикатора, в потенциометрическом титровании ТЭ определяют по данным измерений, либо визуально по резкому скачку потенциала на кривой титрования.

Процедура и фиксация ТЭ

В процессе титрования после каждой порции титранта измеряют потенциал электрохимической ячейки, состоящей из индикаторного электрода, чувствительного к концентрации определяемых ионов, и электрода сравнения со стабильным и воспроизводимым потенциалом. На основе этих данных строят кривую титрования в координатах «потенциал (или рН) — объем титранта (V)». Точку эквивалентности находят по точке перегиба этой кривой, что соответствует моменту стехиометрического завершения реакции.

Преимущества метода

- **Универсальность:** Применимо для анализа окрашенных, мутных и сильно разбавленных растворов, где использование визуальных индикаторов невозможно или неточно.
- **Автоматизация:** Метод легко автоматизируется для серийных анализов и позволяет проводить титрование без субъективной оценки оператора.
- **Объективность:** Результаты не зависят от индивидуального восприятия цвета.
- **Исследовательские возможности:** Позволяет изучать кинетику и механизмы реакций, а также определять термодинамические константы.

Области применения

Метод применяется не только для количественного определения веществ, но и для решения исследовательских задач:

- Определение констант диссоциации слабых кислот и оснований (K_a , K_b).
- Расчет констант нестойкости комплексных ионов ($K_{\text{нест}}$).
- Определение произведения растворимости труднорастворимых соединений.

- Исследование условий осаждения гидроксидов и других соединений.

Инструментальное обеспечение

Для кислотно-основного потенциометрического титрования в качестве индикаторного электрода используется стеклянный электрод, потенциал которого линейно зависит от активности ионов водорода (рН). В качестве электрода сравнения, обеспечивающего постоянство опорного потенциала, применяется хлоридсеребряный электрод или каломельный электрод. На практике часто используют комбинированные электроды, объединяющие обе функции в одном корпусе.

Теоретическое обоснование

В основе метода лежит зависимость потенциала индикаторного электрода от активности (концентрации) определяемых ионов, описываемая уравнением Нернста. При титровании, по мере изменения концентрации ионов в растворе, происходит закономерное и скачкообразное изменение потенциала вблизи точки эквивалентности, что и фиксируется на кривой титрования.

Потенциал между индикаторным электродом и электродом сравнения является линейной функцией концентрации ионов водорода.

$$E = E_0 + 2.3RT/nF \cdot \lg H^+,$$

где E - измеренный потенциал,

E_0 – стандартный электродный потенциал,

R – универсальная газовая постоянная,

T - температура, К,

n – заряд иона,

F - постоянная Фарадея.

В точке эквивалентности происходит резкое изменение потенциала и наблюдается изгиб кривой титрования. При титровании смеси кислот с различными значениями констант диссоциации наблюдается два перегиба на кривой титрования, причем первой оттитровывается более сильная кислота, а второй - более слабая.

Принцип работы комплекта автоматического потенциометрического титрования заключается в управляемом дозировании раствора титранта с помощью перистальтического насоса и непрерывной регистрации аналитического сигнала и значение объема титранта. Управляющую функцию выполняет анализатор «Эксперт-001» со встроенной программой для ввода параметров,

управления и вывода результатов титрования. Изменение массы титранта фиксируется анализатором «Эксперт-001» и рассчитывается объём порции титранта ΔV по формуле $\Delta V = \Delta m / \rho$, где ρ – значение плотности раствора титранта, предварительно введённое в память анализатора.



Рис. 4 Внешний вид комплекта автоматического потенциметрического титрования и составные элементы титратора: 1 – стакан с раствором титранта, 2 – штатив, 3 – трубка насоса, 4 – перистальтический насос, 5 – электродная система, 6 – стакан с анализируемым раствором, 7 – магнитная мешалка, 8 – анализатор жидкости «Эксперт-001», 9 – весы.

В режиме регистрации кривой титрования выполняется автоматическое титрование с регистрацией полной кривой титрования. Кривая титрования строится в координатах водородный показатель рН - объёма титранта. Титрант дозируется порциями заданного объёма и с заданными паузами, чтобы вне зоны ТЭ титрант дозировался большими порциями V_1 с меньшими паузами S_1 , а при входе в зону ТЭ дозировался меньшими порциями V_2 с большими паузами S_2 в связи с тем, что в ТЭ происходит резкое изменение потенциала (скачок). При выходе из диапазона ТЭ дозирование соответствует V_1 и S_1 , так как дальнейшие прибавления титранта незначительно изменяют потенциал. Для достижения равновесного потенциала электрода и стабилизации значений водородного показателя производят непрерывное перемешивание раствора.

Лабораторная работа №3.

Потенциометрическое определение гидрокарбонатов в минеральной воде

Цель работы: Определение массовой концентрации гидрокарбонатов (HCO_3^-) в образце минеральной воды методом потенциометрического титрования, с использованием комбинированного электрода для фиксации точки эквивалентности.

Теоретические основы

1. **Принцип метода:** Потенциометрическое титрование основано на измерении потенциала индикаторного электрода (в данном случае, рН-чувствительного комбинированного электрода) в зависимости от объема добавленного титранта. Резкое изменение потенциала (скачок) указывает на достижение точки эквивалентности.

2. **Анализируемый компонент:** Гидрокарбонаты являются основными компонентами, определяющими щелочность минеральных вод. Они образуются при растворении CO_2 в воде:



3. **Реакция титрования:** Гидрокарбонаты реагируют с сильной кислотой (HCl) до образования угольной кислоты (H_2CO_3) и углекислого газа, при этом рН раствора резко падает:



Избыток кислоты HCl , оттитровывают раствором гидроксида натрия NaOH .

4. **Точка эквивалентности:** Точка эквивалентности соответствует объему титранта, ушедшему на титрование избытка раствора HCl . Резкий скачок потенциала (или рН) регистрируется при переходе через эту точку.

Реактивы и оборудование:

- Раствор HCl – 0,05 М;
- Раствор NaOH – 0,1 М
- Установка для потенциометрического титрования в комплекте с анализатором жидкости «Эксперт-001»;
- Колбы мерные - 50 мл;
- Химический стакан - 100 мл;
- Пипетки - 10 мл.

Алгоритм работы:

- Прибор включите в сеть, и подготовьте его к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора (Приложение Б). Включите компьютер и запустите программное обеспечение.
- Включите рН-метр и дайте ему прогреться.
- Ополосните электрод дистиллированной водой и промокните фильтровальной бумагой.
- Произведите калибровку рН-метра по двум или трем стандартным буферным растворам (например, рН 4.01 и рН 7.00) согласно инструкции к прибору.
- 10 мл исследуемой минеральной воды поместите в мерную колбу вместимостью 50 мл и доведите до метки дистиллированной водой.

- Отбор пробы

Пипеткой точно отберите $V_{\text{пробы}} = 25.00$ мл анализируемого раствора и перенесите в химический стакан.

Добавьте 10 мл соляной кислоты HCl и 20-30 мл дистиллированной воды.

- Титрование

- Включите магнитную мешалку на среднюю скорость;
- Выберите на анализаторе режим регистрации кривой титрования;
- Поместите магнитный якорь в стакан, установите стакан на магнитную мешалку. Опустите электрод в раствор (не касаясь дна или стенок).
- Заполните емкость титрантом ($NaOH$) и закрепите трубку насоса над стаканом.
- Нажмите кнопку «ИЗМ»;
- Продолжайте титрование, пока не обнаружите точку эквивалентности.
- Полученные данные будут выводиться в диалоговом окне программы Эксперт-00х.

Обработка результатов:

- Перенесите экспериментальные данные в программу для построения кривой.
- Графическое определение точки эквивалентности ($V_{\text{экр}}$): Точку эквивалентности можно определить тремя методами:
- Постройте график зависимости $pH=f(V_{NaOH})$. $V_{\text{экр}}$ соответствует середине резкого скачка на кривой.

- Расчет концентрации гидрокарбонатов:

Количество молей $NaOH$: В точке эквивалентности количество молей израсходованной щелочи равно количеству молей кислоты, не прореагировавших с гидрокарбонат-ионами.

Массу HCO_3^- (г) рассчитывают по формуле:

$$m_{HCO_3^-} = (V_{HCl} \cdot C_{HCl} - V_{эқв} \cdot C_{NaOH}) \cdot M(HCO_3^-)$$

где: $M(HCO_3^-) \approx 61.01$ г/моль (молярная масса гидрокарбоната);

V_{HCl} - объем добавленной кислоты (10 мл);

C_{HCl} концентрация добавленного избытка титранта;

$V_{эқв}$ - объем титранта;

C_{NaOH} - концентрация титранта.

Оформление отчета

1. Название и Цель работы.
2. Исходные данные ($C(HCl)$; C_{NaOH} $V_{пробы}$).
3. Таблица экспериментальных данных (V_{NaOH} и pH).
4. График $pH=f(V_{NaOH})$ с четко обозначенным $V_{эқв}$ (или график первой/второй производной).
5. Расчеты $C(HCO_3^-)$ (в г).
6. Вывод о проделанной работе и полученной концентрации гидрокарбонатов.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность потенциметрического титрования? С помощью какого прибора измеряют аналитический сигнал? Что является аналитическим сигналом?
2. Что такое водородный показатель и чем обусловлено его изменение в растворе при титровании гидрокарбонат-ионов соляной кислотой?
3. Что такое кривая потенциметрического титрования и как определяют точку эквивалентности при титровании гидрокарбонат-ионов соляной кислотой?
4. Как определяют концентрацию HCO_3^- при потенциметрическом титровании?

Рекомендуемая литература

1. Основы аналитической химии. В 2т. Т.2; под ред. Ю.А.Золотова. – 5-е изд. стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 384 с.

2. Руководство по эксплуатации комплекта для автоматического кондуктометрического титрования «Титрион-1».

3. Руководство для лабораторно-практических работ по аналитической химии. Физико-химический анализ. Брынских Г.Т., Михеева Л.А. -Ульяновск: УлГУ, 2019. – 70с.

4. ДМИТРИЕВИЧ И.Н., ПРУГЛО Г.Ф., ФЁДОРОВА О.В., КОМИССАРЕНКОВ А.А. Физико-химические методы анализа. Ч.I. Электрохимические методы анализа: учебное пособие для студентов заочной формы обучения/ СПб ГТУРП. - СПб, 2014.-78 с.

5. Электрохимические методы анализа: руководство к лабораторному практикуму: [учеб.- метод. пособие] / [Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова, Н. В. Лакиза, Е. Л. Лебедева]; М-во образования и науки РФ, УФУ — Екатеринбург: Изд-во УФУ, 2014. — 136 с.

Лабораторная работа №4.

Потенциометрическое титрование смеси сильной и слабой кислот

Цель работы: Дифференцированное определение концентраций сильной кислоты (HCl) и слабой кислоты (CH₃COOH) при их совместном присутствии в растворе методом потенциометрического титрования стандартным раствором сильного основания (NaOH).

Теоретические основы

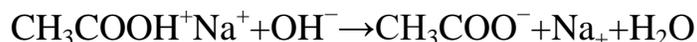
1. **Принцип метода:** Потенциометрическое титрование основано на измерении потенциала индикаторного электрода (в данном случае, рН-чувствительного стеклянного электрода) в зависимости от объема добавленного титранта. Резкое изменение потенциала (или рН) указывает на достижение точки эквивалентности.

2. **Дифференцирование кислот:** При титровании смеси кислот сильным основанием, реакция протекает последовательно из-за разной силы (разных констант диссоциации, *K_a*) кислот.

- Первая реакция: Нейтрализуется сильная кислота (HCl).



- Вторая реакция: Нейтрализуется слабая кислота (CH₃COOH).



3. **Кривая титрования:** На кривой рН=f(V_{NaOH}) образуются два скачка потенциала:

- Первый скачок (V_{эқв1}): Соответствует полной нейтрализации HCl. рН в этой точке близок к 7.

- Второй скачок (V_{эқв2}): Соответствует полной нейтрализации CH₃COOH (и всей HCl). рН в этой точке находится в щелочной области (из-за гидролиза образовавшейся соли CH₃COONa).

Реактивы и оборудование:

- Раствор NaOH – 0,1 М;
- Раствор HCl – 0,05 М;
- Раствор CH₃COOH – 0,05 М;
- Установка для потенциометрического титрования в комплекте с анализатором жидкости «Эксперт-001»;

- Колбы мерные - 50 мл;
- Химический стакан -100 мл;
- Пипетки -10 мл.

Алгоритм работы:

- Прибор включите в сеть, и подготовьте его к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора (Приложение Б). Включите компьютер и запустите программное обеспечение.
- Включите рН-метр и дайте ему прогреться.
- Ополосните электрод дистиллированной водой и промокните фильтровальной бумагой.
- Произведите калибровку рН-метра по двум или трем стандартным буферным растворам (например, рН 4.01 и рН 7.00) согласно инструкции к прибору.
 - 10 мл исследуемой минеральной воды поместить в мерную колбу вместимостью 50 мл и довести до метки дистиллированной водой. Поместите магнитный якорь в стакан, установите стакан на магнитную мешалку. Опустите стеклянный электрод в раствор (не касаясь дна или стенок). Заполните емкость титрантом (NaOH) и закрепите трубку насоса ее над стаканом. Полученные данные будут выводиться в диалоговом окне программы Эксперт-00х.

- Отбор пробы

- Пипеткой точно отберите $V_{\text{пробы}}$ (например, 10.00 мл) анализируемого раствора смеси и перенесите в химический стакан

- Титрование

- Включите магнитную мешалку;
- Выберите на анализаторе режим регистрации кривой титрования;
- Нажмите на анализаторе кнопку «ИЗМ»;
- Продолжайте титрование, пока не обнаружите вторую точку эквивалентности и рН не достигнет 11-12.

Обработка результатов:

- Перенесите экспериментальные данные в программу для построения кривой.
- Графическое определение точки эквивалентности ($V_{\text{ЭКВ}}$): Точку эквивалентности можно определить следующим методом:

- Постройте график $\Delta pH/\Delta V$ от V_{NaOH}
 $V_{эКВ1}$ соответствует первому максимуму на кривой $\Delta pH/\Delta V$.
 $V_{эКВ2}$ соответствует второму максимуму на кривой $\Delta pH/\Delta V$.

- Расчет концентраций:

Расчет концентрации сильной кислоты $C(HCl)$:

Объем титранта, израсходованный на HCl : $V(HCl) = V_{эКВ1}$.

$$n(HCl) = n(NaOH)_1 = C(NaOH) \cdot V_{эКВ1}$$

$$C(HCl) = V_{пробы} \cdot C(NaOH) \cdot V_{эКВ1}$$

Расчет концентрации слабой кислоты $C(CH_3COOH)$:

Объем титранта, израсходованный только на CH_3COOH :

$$V(CH_3COOH) = V_{эКВ2} - V_{эКВ1}$$

$$n(CH_3COOH) = n(NaOH)_2 = C(NaOH) \cdot (V_{эКВ2} - V_{эКВ1}) \quad C(CH_3COOH) = V_{пробы}$$

$$C(NaOH) \cdot (V_{эКВ2} - V_{эКВ1})$$

Оформление отчета:

1. Название и Цель работы.
2. Исходные данные ($C(NaOH)$, $V_{пробы}$).
3. Таблица экспериментальных данных (V_{NaOH} и pH).
4. График первой производной $\Delta pH/\Delta V$ с четко обозначенными $V_{эКВ1}$ и $V_{эКВ2}$.
5. Расчеты $C(HCl)$ и $C(CH_3COOH)$.
6. Вывод о проделанной работе и полученных концентрациях компонентов смеси.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается принцип потенциометрического титрования и каковы его преимущества перед визуальными методами?
2. Объясните, почему при титровании смеси сильной и слабой кислоты наблюдается две точки эквивалентности. Какие химические процессы происходят на каждом участке кривой титрования?
3. Чем отличается форма кривых титрования сильной и слабой кислот в отдельности от кривой титрования их смеси?
4. Почему первая точка эквивалентности соответствует нейтрализации только сильной кислоты, а вторая - нейтрализации всей суммы кислот?

5. Каков ожидаемый рН в первой и второй точках эквивалентности и почему?

6. Опишите устройство и принцип работы стеклянного электрода. Почему его необходимо калибровать перед измерениями?

7. Какие стандартные буферные растворы используются для калибровки рН-метра и почему именно они?

8. Почему важно поддерживать постоянную скорость добавления титранта и постоянную скорость перемешивания в ходе титрования?

Рекомендуемая литература

1. Основы аналитической химии. В 2т. Т.2; под ред. Ю.А.Золотова. – 5-е изд. стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 384 с.

2. Руководство по эксплуатации комплекта для автоматического кондуктометрического титрования «Титрион-1».

3. Руководство для лабораторно-практических работ по аналитической химии. Физико-химический анализ. Брынских Г.Т., Михеева Л.А. -Ульяновск: УлГУ, 2019. – 70с.

4. ДМИТРИЕВИЧ И.Н., ПРУГЛО Г.Ф., ФЁДОРОВА О.В., КОМИССАРЕНКОВ А.А. Физико-химические методы анализа. Ч.I. Электрохимические методы анализа: учебное пособие для студентов заочной формы обучения/ СПб ГТУРП. - СПб, 2014.-78 с.

5. Потенциометрия как метод количественного определения в фармацевтическом анализе: теория и практика: учебное пособие к практическим занятиям по потенциометрии Э.П. Медянцева, Р.М. Варламова, Д.В. Брусницын и др. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2019 – 99 с.

6. Электрохимические методы анализа: руководство к лабораторному практикуму: [учеб.- метод. пособие] / [Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова, Н. В. Лакиза, Е. Л. Лебедева]; М-во образования и науки РФ, УФУ — Екатеринбург: Изд-во УФУ, 2014. — 136 с.

Лабораторная работа №5.

Дихроматометрическое потенциометрическое определение Fe (II) в соли Мора

Цель работы: Определение точной концентрации Fe^{2+} в образце соли Мора с использованием дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) в качестве титранта и фиксацией точки эквивалентности потенциометрическим методом.

Теоретические основы:

1. **Принцип метода:** Дихроматометрия — это метод редокс-титрования, где титрантом является сильный окислитель — дихромат калия ($Cr_2O_7^{2-}$).

2. **Реакция:** В кислой среде (H_2SO_4) $Cr_2O_7^{2-}$ окисляет ионы Fe^{2+} до Fe^{3+} , а сам восстанавливается до ионов хрома(III) (Cr^{3+}):

- Полу реакция окисления: $Fe^{+2} - 1e^- \rightarrow Fe^{+3}$
- Полу реакция восстановления: $2Cr^{+6} + 6e^- \rightarrow 2Cr^{+3}$
- Общее ионное уравнение:



3. **Потенциометрическая фиксация:** Метод основан на измерении окислительно-восстановительного потенциала (E) раствора в процессе титрования с помощью стеклянного электрода относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Потенциал раствора определяется соотношением концентраций редокс-пары (Fe^{+3}/Fe^{+2} до точки эквивалентности и $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{+3}$ после).

4. **Точка эквивалентности (ТЭ):** В ТЭ происходит резкое изменение потенциала (скачок), которое используется для точного определения объема титранта.

Реактивы и оборудование:

- Раствор соли Мора $((NH_4)2Fe(SO_4)_2)$ – 0,1 М;
- Раствор H_2SO_4 – 2 М;
- Раствор $KMnO_4$ – 0,05 М;
- Установка для потенциометрического титрования в комплекте с анализатором жидкости «Эксперт-001»;
- Колбы мерные - 50 мл;

- Химический стакан -100 мл;
- Пипетки -10 мл.

Алгоритм работы:

Подготовка анализируемого раствора (Соль Мора)

- Взвешивание: На аналитических весах точно взвесьте навеску соли Мора (m навески), например, 0.8-1.0 г (запишите точное значение).
- Перенесите навеску в мерную колбу (например, 100 мл).
- Добавьте примерно 5-10 мл 2М раствора H_2SO_4 и долейте дистиллированной водой почти до метки. H_2SO_4 предотвращает гидролиз Fe^{2+} и обеспечивает кислую среду, необходимую для окисления.
- Доведите раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешайте. $C_{исх}(Fe^{+2})$ — это концентрация Fe^{+2} в этом растворе.
- Прибор включите в сеть, и подготовьте его к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора (Приложение Б). Включите компьютер и запустите программное обеспечение.
- Включите рН-метр и дайте ему прогреться. Подключите электроды: платиновый и сравнения или комбинированный к потенциометру.
- Ополосните электрод дистиллированной водой и промокните фильтровальной бумагой.
- Произведите калибровку рН-метра по двум или трем стандартным буферным растворам (например, рН 4.01 и рН 7.00) согласно инструкции к прибору.
- Полученные данные будут выводиться в диалоговом окне программы Эксперт-00х.

- Отбор пробы

- Пипеткой точно отберите $V_{пробы} = 10.00$ мл приготовленного раствора соли Мора и перенесите в химический стакан.
- Добавьте 10-20 мл 2М раствора H_2SO_4 (для увеличения ионной силы и обеспечения реакции). Поместите магнитный якорь в стакан, установите стакан на магнитную мешалку.
- Погрузите электроды в раствор (не касаясь якоря и стенок). Заполните емкость титрантом ($K_2Cr_2O_7$) и закрепите трубку насоса ее над стаканом.

- Титрование

- Включите магнитную мешалку.

- Выберите на анализаторе режим регистрации кривой титрования;
- Нажмите на анализаторе кнопку «ИЗМ»;
- Прекратите титрование после того, как будет обнаружен излом на кривой титрования – от резкого падения показаний к резкому росту значений.

Обработка результатов:

- Перенесите экспериментальные данные в программу для построения кривой.

Определение объема в точке эквивалентности ($V_{\text{ЭКВ}}$):

- Графическое определение точки эквивалентности ($V_{\text{ЭКВ}}$): Точку эквивалентности можно определить следующим методом:

- Постройте график $\Delta pH/\Delta V$ от V_{NaOH}

$V_{\text{ЭКВ}}$ соответствует максимуму на кривой $\Delta pH/\Delta V$.

- Расчеты:

- **Расчет количества молей Fe^{2+} :** Согласно уравнению реакции, 6 молей Fe^{2+} реагируют с 1 молем $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. $n(\text{Fe}^{2+})$ в пробе $= 6 \cdot n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 6 \cdot C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_{\text{ЭКВ}}$

Расчет концентрации соли Мора в растворе:

$$C_{\text{соли Мора}} = C_{\text{Э(KMnO}_4)} \cdot V_T / V_{\text{соли Мора}},$$

$$T_{\text{соли Мора/Fe}} = C_{\text{соли Мора}} \cdot M_{\text{ЭFe}} / 1000,$$

$$M_{\text{Fe}} = T_{\text{соли Мора/Fe}} \cdot V_{\text{колбы}}$$

где:

$C_{\text{соли Мора}}$ – концентрация соли Мора;

$C_{\text{Э(KMnO}_4)}$ - молярная концентрация перманганата калия ($C=0,1$ моль/л);

$V_{\text{соли Мора}}$ - объем взятого для титрования раствора соли Мора (10мл);

$M_{\text{ЭFe}}$ – масса эквивалента железа, 55,85

V_T - эквивалентный объем раствора перманганата калия, пошедший на титрование соли Мора.

Оформление отчета:

1. Название и Цель работы.
2. Исходные данные (точная масса навески, $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, $V_{\text{колбы}}$, $V_{\text{пробы}}$).
3. Таблица экспериментальных данных ($V_{\text{титранта}}$ и E).
4. График первой производной $\Delta E/\Delta V$ с четко обозначенным $V_{\text{ЭКВ}}$.

5. Подробные расчеты $n(\text{Fe}^{2+})$, Массы(Fe^{2+}) и конечного процентного содержания Fe^{2+} .
6. Вывод о проделанной работе и полученном результате.

Контрольные вопросы

1. Что такое водородный показатель и чем обусловлено его изменение в растворе при титровании сильной кислоты сильным основанием?
2. Что такое кривая потенциометрического титрования и как определяют точку эквивалентности при титровании сильной кислоты и смеси сильной и слабой кислот?
3. При титровании смеси сильной и слабой кислот, какая из кислот оттитруется первой?
4. Как определяют концентрацию кислоты при потенциометрическом титровании?

Рекомендуемая литература

1. Основы аналитической химии. В 2т. Т.2; под ред. Ю.А.Золотова. – 5-е изд. стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 384 с.
2. Руководство по эксплуатации комплекта для автоматического кондуктометрического титрования «Титрион-1».
3. Руководство для лабораторно-практических работ по аналитической химии. Физико-химический анализ. Брынских Г.Т., Михеева Л.А. -Ульяновск: УлГУ, 2019. – 70с.
4. ДМИТРИЕВИЧ И.Н., ПРУГЛО Г.Ф., ФЁДОРОВА О.В., КОМИССАРЕНКОВ А.А. Физико-химические методы анализа. Ч.I. Электрохимические методы анализа: учебное пособие для студентов заочной формы обучения/ СПб ГТУРП. - СПб, 2014.-78 с.
5. Потенциометрия как метод количественного определения в фармацевтическом анализе: теория и практика: учебное пособие к практическим занятиям по потенциометрии Э.П. Медянцева, Р.М. Варламова, Д.В. Брусницын и др. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2019 – 99 с.
6. Электрохимические методы анализа: руководство к лабораторному практикуму: [учеб.- метод. пособие] / [Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова, Н. В. Лакиза, Е. Л. Лебедева]; М-во образования и науки РФ, УФУ — Екатеринбург: Изд-во УФУ, 2014. — 136 с.

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии относится к оптическим методам анализа, в которых аналитическим сигналом является оптическая плотность. Оптический спектр включает диапазоны ультрафиолетовой, видимой и ИК - области, но наиболее популярными является видимый диапазон, используемый в фотометрическом методе анализа. При взаимодействии вещества с излучением в видимом диапазоне длин волн (400 до 800 нм) происходит поглощение излучения, вызванное электронными переходами внешних валентных электронов в их молекулах на орбитали с более высокой энергией. В таблице 1 приведены области длин волн и воспринимаемая окраска раствора.

Таблица 1. Цветовое восприятие электромагнитного излучения

Пропускаемый цвет	Окраска светофильтра	Область длин волн, нм
Желто-зеленый	Фиолетовая	400–450
Желтый	Синяя	450–480
Оранжевый	Сине-зеленая	480–490
Красный	Голубовато-зеленая	490–500
Фиолетовый	Желто-зеленая	560–575
Синий	Желтая	575–590
Зелено-синий	Оранжевая	590–625
Голубовато-зеленый	Красная	625–750
Зеленый	Пурпурная	750–800

В видимой области спектра излучение поглощается только окрашенными соединениями. Избирательное поглощение света раствором при различных длинах волн лежит в основе фотометрического метода анализа (рис. 5).

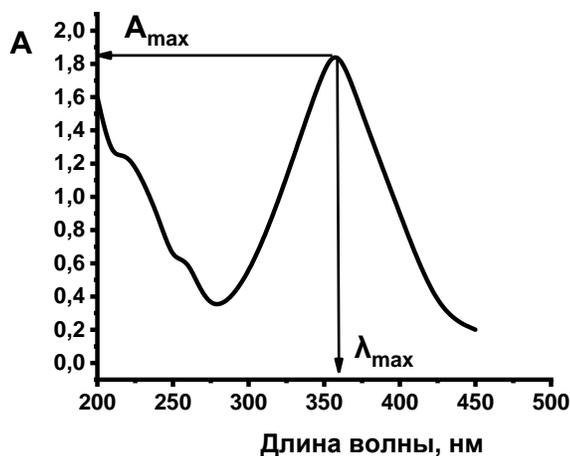


Рис. 5 Характерный вид спектра поглощения.

Основной закон светопоглощения – закон Бугера – Ламберта - Бера:

$$A = \varepsilon * c * l,$$

где A – оптическая плотность раствора; c – концентрация, М; l – толщина поглощающего слоя, см;

ε - молярный коэффициент светопоглощения.

Молярный коэффициент поглощения (ε) — это фундаментальная оптическая характеристика вещества, которая при определенных условиях является постоянной для данного соединения при заданной длине волны и в выбранном растворителе. Физический смысл : численно ε равен оптической плотности раствора с концентрацией 1 моль/л при толщине поглощающего слоя 1 см. Этот коэффициент напрямую характеризует чувствительность фотометрической реакции: чем выше значение ε , тем больше света поглощает соединение на моль концентрации, и тем меньшие количества вещества можно обнаружить и определить. Реакции с $\varepsilon > 10^4$ считаются высокочувствительными.

Для того, чтобы разбавленные растворы подчинялись основному закону светопоглощения (закону Бугера–Ламберта–Бера), который выражается уравнением $A = \varepsilon * l * C$, необходимо строгое соблюдение следующих условий:

1. Монохроматичность падающего света. Закон справедлив для света одной строго определенной длины волны. Использование полихроматического света (с широким спектральным диапазоном) приводит к отрицательным отклонениям от закона, так как ε становится усредненной величиной.

2. Отсутствие взаимодействия между частицами поглощающего вещества. Раствор должен быть достаточно разбавленным (обычно $C < 10^{-1}$ М), чтобы среднее расстояние между молекулами поглощающего вещества было велико. При высоких концентрациях возникают межмолекулярные взаимодействия (ассоциация, агрегация), которые могут изменять спектральные характеристики вещества и приводить к отклонениям от линейной зависимости $A = f(C)$.

3. Поглощение света только одним компонентом раствора. В идеальном случае только определяемое вещество должно поглощать свет на выбранной длине волны. Если другие компоненты раствора (мешающие вещества) также поглощают, их вклад в общую оптическую плотность должен быть исключен (например, с использованием кюветы с компенсирующим раствором).

4. Отсутствие флуоресценции и процессов рассеяния света. Закон описывает именно поглощение света. Если поглощенная энергия переизлучается в виде флуоресценции или рассеивается на взвешенных частицах (мутность), это искажает измеряемое значение оптической плотности.

5. Физическая и химическая стабильность поглощающих частиц. Определяемое вещество не должно вступать в химические реакции (диссоциация, ассоциация, гидролиз, комплексообразование) в условиях измерения, которые изменяли бы его молярный коэффициент поглощения. Состав и структура поглощающих частиц должны оставаться неизменными.

6. Правильная геометрия измерения. Поток света должен быть параллельным и перпендикулярным поверхности кюветы, чтобы исключить потери на отражение и рассеяние, не связанные с поглощением.

Соблюдение этих условий является обязательным для получения корректных и воспроизводимых результатов. Любое отклонение приводит к нарушению линейной зависимости между оптической плотностью и концентрацией, что является основой для расчетов.

$$A = -\lg (I / I_0) = -\lg T$$

I_0 – интенсивность первоначального излучения, падающего на объект; I – интенсивность излучения, прошедшего через объект; T – коэффициент пропускания.

Количественное определение вещества фотометрическим методом основано на применении закона Бугера-Ламберта-Бера. Для определения концентрации раствора используют:

– **метод градуировочного графика**, основанный на построение линейной регрессии зависимости $A=f(C)$ при λ_{\max} , найденной по спектру поглощения;

– **методом ограничивающих растворов**, основанный на измерении оптической плотности стандартных растворов с большей и меньшей концентрациями, чем в определяемом растворе.

– **методом добавок**, основанный на прибавлении к анализируемому раствору известного количество определяемого компонента.

Метод градуировочного графика

Закон Бугера–Ламберта–Бера аналитически выражается уравнением прямой зависимости $A(\lambda)$ от концентрации. Для построения градуировочного графика необходимо приготовить серию растворов при постоянных условиях образования окрашенного соединения и концентрацией реагента, а концентрацию определяемого компонента переменнно увеличивают от раствора к раствору.

Измерение оптической плотности полученных окрашенных растворов проводят при максимуме светопоглощения на спектрофотометре В-1200 в режиме построения градуировочного графика, полученные данные переносят в программу Origin и строят график $f(C)=A(\lambda)$, для получения линейной зависимости A от концентрации определяемого компонента. По градуировочной зависимости производят расчет уравнении линии тренда и величины достоверной аппроксимации, чем ближе к 1, тем более точно построена градуировочная зависимость (рис.6). Если имеются отклонения от линейной зависимости, следует повторить или увеличить количество точек градуировочного графика.

Раствор с неизвестным содержанием определяемого компонента готовят по схеме приготовления градуировочных растворов и измеряют оптическую плотность при той же длине волны, полученное значение подставляют в уравнение линии тренда и находят неизвестную концентрацию. Этот метод обладает высокой точностью, потому получил широкое применение.

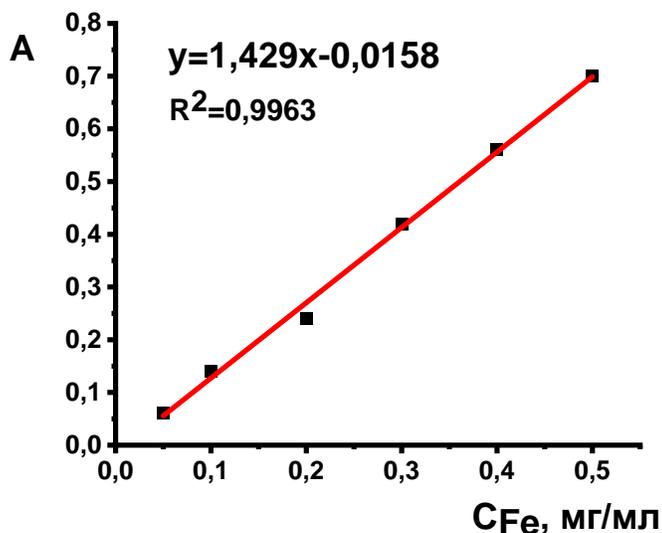


Рис.6 Характерный вид градуировочного графика

Метод ограничивающих растворов

Этот заключается в ограничении измеренного поглощения между двумя калибровочными растворами с большей и меньшей концентрацией. Готовят серию калибровочных растворов и выбирают два калибровочных раствора близкие по окраске с анализируемым. Для определения концентрации определяемого компонента в анализируемом растворе используют формулу:

$$C_x = C_{эм1} + [(C_{эм2} - C_{эм1}) * (A_x - A_{эм1})] / (A_{эм2} - A_{эм1}),$$

где C_x - концентрация анализируемого раствора;

$C_{эм1}$ - концентрация эталонного раствора с меньшей концентрацией;

$C_{эм2}$ - концентрация эталонного раствора с большей концентрацией;

A_x - оптическая плотность анализируемого раствора;

$A_{эм1}$ - оптическая плотность эталонного раствора с меньшей концентрацией;

$A_{эм2}$ оптическая плотность эталонного раствора с большей концентрацией.

Метод добавок (Метод стандартного добавления)

Метод добавок — это разновидность количественного анализа, используемая для минимизации влияния мешающих компонентов пробы, так называемого матричного эффекта. Метод основан на введении в анализируемую пробу одной или нескольких известных порций стандартного раствора определяемого вещества.

Принцип метода и теоретическое обоснование

- 1. Исходное измерение:** Сначала измеряется аналитический сигнал исходной пробы с неизвестной концентрацией определяемого вещества. Связь между сигналом и концентрацией в общем виде описывается специальным уравнением, через коэффициент пропорциональности (чувствительность).
- 2. Внесение добавки:** К точно отмеренному объему пробы добавляют известный малый объем стандартного раствора определяемого вещества с известной концентрацией. Объем добавки обычно много меньше, чтобы не разбавлять пробу существенно и не менять ее матричный состав.
- 3. Измерение после добавки:** Измеряют аналитический сигнал, полученной смеси.
- 4. Расчет концентрации.**

Лабораторная работа №6. Определение железа (III) спектрофотометрическим методом

Цель работы: Определение массовой концентрации **ионов железа(III) (Fe^{3+})** в исследуемом растворе методом спектрофотометрии с использованием в качестве реагента салициловой кислоты или сульфосалициловой кислоты.

Теоретические основы

1. **Принцип метода: Спектрофотометрия** — это метод, основанный на измерении **оптической плотности (абсорбции, A)** раствора при определенной длине волны (λ). Измеренная оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации поглощающего вещества согласно закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c, \text{ где:}$$

A — оптическая плотность (абсорбция); ε — молярный коэффициент поглощения (постоянная для данного вещества и λ); l — толщина поглощающего слоя (длина кюветы), c — молярная концентрация поглощающего вещества.

2. **Реакция комплексообразования:** Ионы Fe^{3+} сами по себе слабо окрашены, но при взаимодействии с сульфосалициловой кислотой ($C_7H_6O_6S$) образуют устойчивый, интенсивно окрашенный комплекс. Реакция комплексообразования Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой чувствительна к рН. В кислой среде образуется комплекс красно-фиолетового цвета, который имеет максимум поглощения при длине волны $\lambda_{max} = 510$ нм.

3. **Метод калибровочного графика:** Для определения неизвестной концентрации C_x строят калибровочный график зависимости $A=f(c)$ по серии стандартных растворов с известной концентрацией Fe^{3+} . Затем измеряют A_x исследуемого раствора и по графику находят C_x .

Реактивы и оборудование

- Стандартный раствор Fe^{3+} 0,1 мг/мл;
- Серная кислота 2 Н;
- Сульфосалициловая кислота 10% раствор;
- Спектрофотометр В-1200;
- Колбы мерные 25 мл;
- Пипетки 10 мл.

Алгоритм работы:

1. **Приготовление стандартных растворов и подготовка холостой пробы:** Используя исходный стандартный раствор Fe^{3+} (0,1 мг/мл), приготовьте в мерных колбах объемом 50 мл серию рабочих стандартных растворов с возрастающей концентрацией Fe^{3+} в соответствии с табл.2.

Таблица 2. Концентрация железа III в градуировочных растворах.

№	1	2	3	4	5
$V_{\text{Fe}^{3+}}$	1	2	4	6	8
C, мг/мл	0,0 02	0,004	0,008	0,012	0,016

2. **Реакция окрашивания:** В каждую мерную колбу (содержащую определенное количество Fe^{3+}):

- Добавьте 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты и 0,5 мл 2 Н серной кислоты;
- Доведите раствор дистиллированной водой точно до метки и перемешайте.

3. **Холостая проба:** В отдельную мерную колбу на 50 мл поместите те же объемы всех реактивов (сульфосалициловая и серная кислоты) и доведите до метки водой. Fe^{3+} не добавляется! Эта проба служит для учета собственного поглощения реагентов.

4. Приготовление исследуемого раствора:

- Отберите 10,00 мл исследуемого раствора Fe^{3+} и перенесите в мерную колбу на 50 мл.
- Добавьте 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты и 0,5 мл 2 Н серной кислоты;
- Доведите раствор до метки дистиллированной водой и перемешайте.

5. Измерение оптической плотности

- Включить прибор и дождитесь окончания самотестирования и прогрева (20 мин). Самотестирование состоит из следующих шагов: включение ламп, юстировка ламп, юстировка фильтров, прогрев, компенсация темнового тока, юстировка монохроматора и проверка уровня энергии.

○ Для управления прибором используют сенсорный дисплей, прикосновением к соответствующим пиктограммам осуществляется ввод данных (например ввод необходимой длины волны).

○ Установите рабочую длину волны ($\lambda_{\text{раб}}$), которая соответствует максимуму поглощения комплекса Fe^{3+} -сульфосалицилат ($\lambda=510$ нм).

○ Установите оптическую плотность равной нулю ($A=0$) по холостой пробе, используя кювету с длиной поглощающего слоя $l=1$ см.

○ Измерьте оптическую плотность (A) для каждого стандартного раствора и для исследуемого раствора (A_x), используя ту же кювету.

○ Полученные данные и градуировочная зависимость будут выводиться в диалоговом окне программы Ecosview.

Обработка результатов:

○ Перенесите экспериментальные данные в программу для построения кривой.

○ Постройте график зависимости оптической плотности (A) (ось ординат) от концентрации Fe^{3+} (c)(ось абсцисс) для стандартных растворов.

○ Через полученные точки проведите прямую линию, проходящую через начало координат (или используйте метод наименьших квадратов для расчета уравнения прямой $A=k \cdot c$).

○ **Определение концентрации исследуемого раствора (c_x):** Найдите на оси ординат значение, соответствующее измеренной оптической плотности исследуемого образца (A_x).

○ Проведите горизонтальную линию до пересечения с калибровочным графиком, а затем опустите перпендикуляр на ось абсцисс, чтобы найти концентрацию C_x (мг/мл).

- Расчет массовой концентрации Fe^{3+} в исходном образце:

C_x — это концентрация Fe^{3+} в разбавленном (окрашенном) растворе.

Необходимо учесть разбавление: $C_{\text{исх}} (\text{мг/мл}) = C_x \cdot V_{\text{пробы}} / V_k$

Где: V_k — общий объем колбы, 50 мл),

$V_{\text{пробы}}$ — объем исходного раствора, взятый для окрашивания, 10.00 мл.

Оформление отчета:

1. Название и Цель работы.
2. Условия анализа ($\lambda_{\text{раб}}$, l , рН раствора).

3. Таблица данных для построения калибровочного графика и измерения образца.
4. Построенный калибровочный график.
5. Расчеты (определение C_x и $C_{исх}$).
6. Вывод о проделанной работе и полученной массовой концентрации Fe^{3+} в образце.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте закон Бугера-Ламберта-Бера. Объясните физический смысл всех величин, входящих в уравнение закона.
2. Почему для определения Fe^{3+} используют метод комплексообразования с сульфосалициловой кислотой, а не измеряют оптическую плотность самих ионов Fe^{3+} ?
3. Объясните, почему образование комплекса Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой зависит от pH среды. Какую роль выполняет серная кислота в данной методике?
4. Что такое «максимум поглощения» (λ_{max}) и почему измерения проводят именно при этой длине волны?
5. В чем заключается принцип метода калибровочного графика и почему он широко используется в спектрофотометрии?
6. Опишите подробно процедуру приготовления серии стандартных растворов для построения калибровочного графика.
7. Что такое "холостая проба" и для чего она используется в спектрофотометрических измерениях?

Рекомендуемая литература

1. Основы аналитической химии. В 2т. Т.2; под ред. Ю.А.Золотова. – 5-е изд. стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 384 с.
2. Руководство по эксплуатации комплекта для автоматического фотометрического титрования в комплекте с фотометром «Эксперт-003».
3. Руководство для лабораторно-практических работ по аналитической химии. Физико-химический анализ. Брынских Г.Т., Михеева Л.А. -Ульяновск: УлГУ, 2019. – 70с.
4. Фотометрические методы анализа: учебное пособие / Е. А. Илларионова, И. П. Сыроватский, А. Э. Митина; Иркутский государственный

медицинский университет, Кафедра фармацевтической и токсикологической химии. – Иркутск: ИГМУ, 2022. – 77 с.

5. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. Методические указания к лабораторным работам: Метод. указания /Казан. нац. иссл. технол. ун-т; Сост.: А.С. Рязанова. Казань, 2020. 23с.

6. Фотометрический анализ: метод. указ. к лаб. работе. / Сост. Б.М. Стифатов. - Самара; Самар. гос. техн. ун-т, 2013. - 34 с.: ил.

Лабораторная работа № 7.

Фотометрическое определение никеля методом ограничивающих растворов

Цель работы: Освоение метода ограничивающих растворов в фотометрии для определения концентрации ионов никеля (II) (Ni^{2+}) в исследуемом образце с использованием диметилглиоксима в качестве реагента.

Теоретические основы

1. Спектрофотометрия и закон Бугера-Ламберта-Бера

Краткое изложение принципов спектрофотометрии и фотометрии. Уравнение закона Бугера-Ламберта-Бера ($A = \varepsilon \cdot l \cdot c$) и его применимость к окрашенным растворам. Описание того, что оптическая плотность (A) раствора прямо пропорциональна концентрации поглощающего вещества (c).

2. Реакция комплексообразования никеля с диметилглиоксимом

- Реагент: Диметилглиоксим — специфический органический реагент для никеля.
- Комплекс: В щелочной среде (создаваемой NaOH) Ni^{2+} реагирует с диметилглиоксимом, ярко-красно окрашенный комплекс максимум поглощения при 470 нм.

3. Метод ограничивающих (предельных) растворов

• **Принцип:** Этот метод является визуально-фотометрическим и используется для определения малых концентраций, когда точное измерение оптической плотности невозможно или не требуется, либо когда необходимо быстро определить, превышает ли концентрация образца допустимый предел.

○ **Сравнение:** Метод основан на визуальном сравнении интенсивности окраски исследуемого раствора с интенсивностью окраски серии стандартных (ограничивающих) растворов, приготовленных с известными, но близкими концентрациями.

○ Искомая концентрация (C_x): Считается, что концентрация исследуемого раствора (C_x) находится между концентрациями двух стандартных растворов (C_{\min} и C_{\max}), между которыми попадает его окраска: $C_{\min} < C_x < C_{\max}$

○ При использовании фотометра в этом методе измеряют оптическую плотность всех растворов и определяют, между какими A_{\min} и A_{\max} попадает A_x .

Реактивы и оборудование

- Диметилглиоксим, 1% щелочной р-р;

- NaOH, 5% р-р;
- $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 5% р-р;
- Стандартный раствор никеля 1,0 мг/мл;
- Колбы мерные 25 мл;
- Пипетки 10 мл.

Алгоритм работы:

- **Приготовление серии стандартных ограничивающих растворов:**

Приготовьте рабочий стандартный раствор Ni^{2+} 0,10 мг/мл из исходного раствора.

- **Серия стандартов:** Приготовьте серию ограничивающих растворов в мерных колбах на 50 мл с известными, близкими концентрациями Ni^{2+} таблица 3.

Таблица 3. Концентрация никеля в градуировочных растворах

№	1	2	3	4	5
$V_{\text{Ni}^{2+}}$, мл	1	2	3	4	5
C, мг/мл	0,0 02	0,004	0,006	0,008	0,010

Подготовка проб: В каждую колбу (№ 1–5), содержащую стандарт Ni^{2+} :

- Добавьте 5 мл раствора диметилглиоксима;
- Добавьте 5 мл раствора персульфата аммония;
- Добавьте 5 мл раствора щелочи (NaOH) для создания оптимальной щелочной среды.
- Доведите раствор дистиллированной водой точно до метки 50 мл и тщательно перемешайте.
- **Холостая проба:** В отдельную колбу на 50 мл добавьте 5 мл диметилглиоксима, 5 мл раствора персульфата аммония, 5 мл раствора NaOH и доведите водой до метки. (Без Ni^{2+}).
- **Исследуемый образец (X):** В отдельную колбу на 50 мл отберите 10,00 мл исследуемого раствора Ni^{2+} , добавьте 5 мл диметилглиоксима, 5 мл раствора персульфата аммония, 5 мл раствора NaOH и доведите водой до метки доведите до метки и перемешайте.
- Дайте всем окрашенным растворам постоять 5-10 минут для полного развития окраски.

Фотометрическое измерение

○ Включить прибор и дождаться окончания самотестирования и прогрева (20 мин). Самотестирование состоит из следующих шагов: включение ламп, юстировка ламп, юстировка фильтров, прогрев, компенсация темнового тока, юстировка монохроматора и проверка уровня энергии.

○ Для управления прибором используют сенсорный дисплей, прикосновением к соответствующим пиктограммам осуществляется ввод данных (например, ввод необходимой длины волны).

○ Установите рабочую длину волны $\lambda_{\text{раб}} = 470$ нм.

○ Откалибруйте прибор, установив оптическую плотность равной нулю ($A=0$) по холостой пробе, используя кювету $l=1$ см.

○ Измерьте оптическую плотность (A) для каждого стандартного ограничивающего раствора и для исследуемого раствора (A_x).

○ Полученные данные и градуировочная зависимость будут выводиться в диалоговом окне программы Esoview.

Обработка результатов:

○ Перенесите экспериментальные данные в программу для построения кривой.

○ Постройте график зависимости оптической плотности (A) от концентрации Ni^{2+} (с) для стандартных растворов. Полученная прямая линия является калибровочной кривой.

- Расчет концентрации методом ограничивающих растворов

○ Визуальная оценка (метод ограничивающих растворов): Визуально сравните окраску исследуемого раствора X с окраской стандартной серии;

○ Определите, между какими двумя стандартными растворами по интенсивности окраски находится исследуемый образец. Например, если X по окраске интенсивнее, чем 4.0 мг/мл (C_4), но бледнее, чем 5.0 мг/мл (C_5), то:
 $4.0 \text{ мг/мл} < C_{\text{окраш}} (\text{Ni}^{2+}) < 5.0 \text{ мг/мл}$

○ **Фотометрическая оценка (с использованием калибровочной кривой):** Нанесите на график измеренное значение оптической плотности исследуемого раствора (A_x). По графику найдите соответствующую концентрацию $C_{\text{окраш}}$ (мг/мл).

- Расчет концентрации в исходном образце:

○ Концентрация $C_{\text{окраш}}$ — это концентрация в разбавленном (окрашенном) растворе. Необходимо учесть разбавление, если исходная проба X была разбавлена (например, 10.00 мл до 50 мл): $C_{\text{исх}} (\text{мг/мл}) = C_{\text{окраш}} \cdot V_{\text{пробы}} / V_{\text{к}}$

Оформление отчета:

1. Название и Цель работы.
2. Условия анализа ($\lambda_{\text{раб}}$, pH раствора).
3. Построенный калибровочный график ($A=f(c)$).
4. Результаты визуальной оценки (диапазон концентрации).
5. Расчеты $C_{\text{окраш}}$ и конечной концентрации $C_{\text{исх}}$.
6. Вывод о проделанной работе и полученной концентрации Ni^{2+} .

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте закон Бугера-Ламберта-Бера и объясните физический смысл всех величин, входящих в уравнение.
2. Опишите химизм реакции комплексообразования ионов Ni^{2+} с диметилглиоксимом. Почему для этой реакции необходима щелочная среда?
3. В чем заключается сущность метода ограничивающих (предельных) растворов? Каковы его преимущества и ограничения по сравнению с методом полной калибровочной кривой?
4. Почему комплекс никеля с диметилглиоксимом имеет красную окраску? Объясните природу поглощения света этим комплексом.
5. Какая длина волны (470 нм) выбрана для измерений и почему именно эта область спектра оптимальна для данного комплекса?
6. Опишите подробную процедуру приготовления серии ограничивающих растворов. Почему концентрации выбирают близкими друг к другу?

Рекомендуемая литература

1. Основы аналитической химии. В 2т. Т.2; под ред. Ю.А.Золотова. – 5-е изд. стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 384 с.
2. Руководство по эксплуатации комплекта для автоматического фотометрического титрования в комплекте с фотометром «Эксперт-003».

3. Руководство для лабораторно-практических работ по аналитической химии. Физико-химический анализ. Брынских Г.Т., Михеева Л.А. -Ульяновск: УлГУ, 2019. – 70с.

4. Фотометрические методы анализа: учебное пособие / Е. А. Илларионова, И. П. Сыроватский, А. Э. Митина; Иркутский государственный медицинский университет, Кафедра фармацевтической и токсикологической химии. – Иркутск: ИГМУ, 2022. – 77 с.

5. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. Методические указания к лабораторным работам: Метод. указания /Казан. нац. иссл. технол. ун-т; Сост.: А.С. Рязанова. Казань, 2020. 23с.

6. Фотометрический анализ: метод. указ. к лаб. работе. / Сост. Б.М. Стифатов. - Самара; Самар. гос. техн. ун-т, 2013. - 34 с.: ил.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Фотометрическое титрование – это титриметрический метод анализа с фотометрическим определением точки эквивалентности, аналитическим сигналом в этом методе является оптическая плотность и кривая титрования строится в координатах «оптическая плотность – объем титранта». Точка эквивалентности (ТЭ) определяется по излому кривой титрования, по объему титранта в этой точке рассчитывают концентрацию определяемого вещества. Метод применим для анализа растворов, окраска которых меняется в ходе титрования.

Фотометрическое титрование позволяет расширить возможности классического титрования и отказаться от использования индикаторов, если имеется собственная характерная полоса поглощения в видимой области спектра титруемых растворов, продуктов реакции или титранта. В зависимости от того, что поглощает во время титрования (определяемое вещество, титрант, продукт реакции или и титрант и определяемое вещество) возможны разные виды кривой титрования рис. 7.

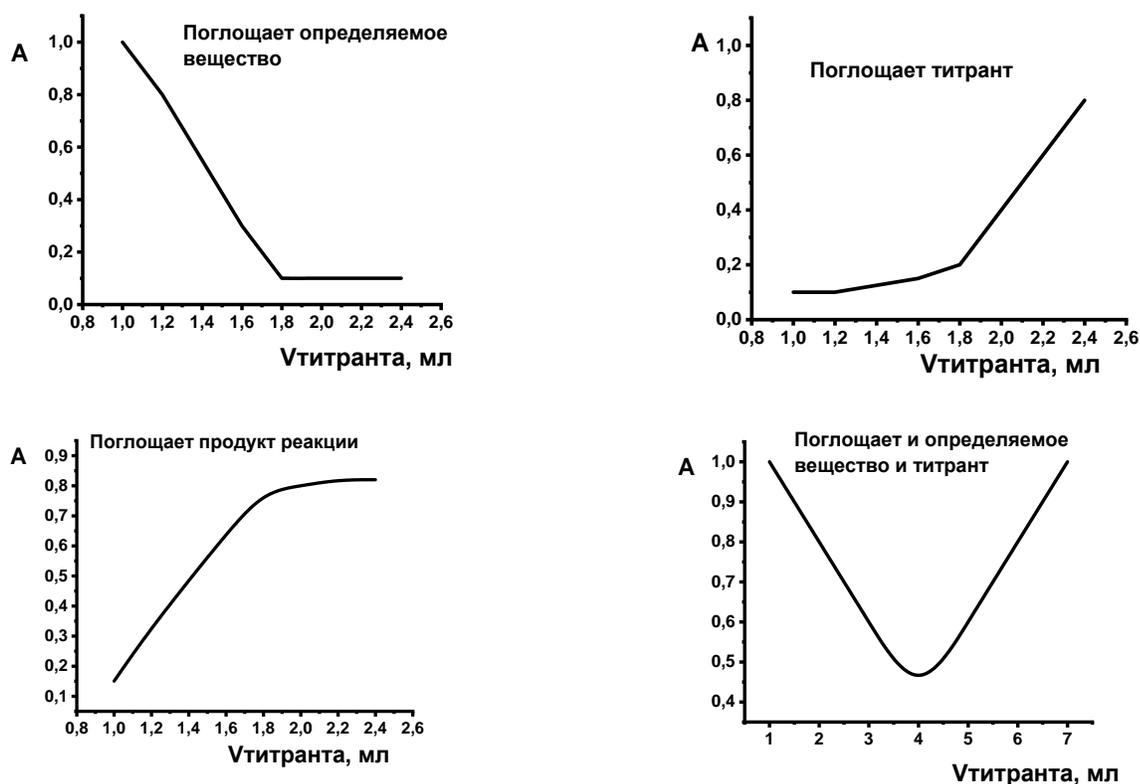


Рис.7 Различные виды кривых фотометрического титрования.

Принцип работы комплекта для автоматического фотометрического титрования заключается в управляемом дозировании раствора титранта, расположенного на весах, в стакан с анализируемым раствором, который расположен в кюветном отделении фотометрической ячейки. Титрант перекачивается с помощью перистальтического насоса. Управление функциями выполняется с помощью измерительного преобразователя - фотометра «Эксперт-003», в котором установлена специальная программа для ввода параметров, управления и вывода результатов титрования. Весы подключены к фотометру и передают в него текущее значение массы, в ходе титрования фотометр фиксирует изменение значений массы титранта Δm и рассчитывает объём титранта поступающий в стакан с анализируемым раствором ΔV по формуле $\Delta V = \Delta m / \rho$, где ρ – значение плотности раствора титранта, предварительно введённое оператором в память анализатора. Взаимодействие составных частей титратора отображено на рисунке 8.

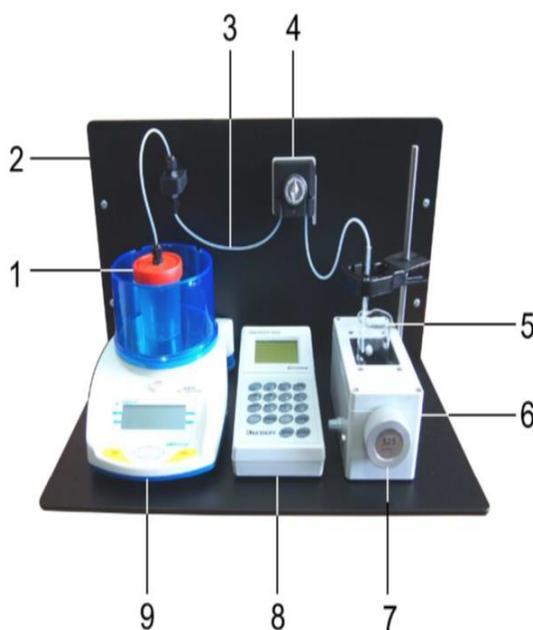


Рис. 8 Внешний вид комплекта автоматического фотометрического титрования и составные элементы титратора: 1 – стакан с раствором титранта, 2 – штатив, 3 – трубка насоса, 4 – перистальтический насос, 5 – стакан с анализируемым раствором, 6 - фотометрическая ячейка, 7 – сменный оптический элемент (картридж), 8 – фотометр «Эксперт-003», 9 – весы.

Лабораторная работа № 8.

Определение кислот методом фотометрического титрования

Цель работы: Определение концентрации сильной кислоты (HCl) в исследуемом растворе методом фотометрического титрования стандартным раствором сильного основания (NaOH), используя кислотно-основной индикатор, который меняет цвет вблизи точки эквивалентности.

Теоретические основы

1. Принцип фотометрического титрования

○ **Метод:** Фотометрическое титрование — это титрометрический метод, в котором точка эквивалентности фиксируется путем непрерывного измерения оптической плотности (A) титруемого раствора в зависимости от объема добавленного титранта ($V_{\text{титранта}}$).

Использование индикатора: В кислотно-основном титровании метод основан на изменении цвета (и, соответственно, оптической плотности) добавленного **индикатора** при переходе через точку эквивалентности. Индикатор выбирается так, чтобы его цвет менялся в диапазоне pH точки эквивалентности. При $\text{pH} > 7,5$ п-нитрофенол переходит в окрашенную в желтый цвет форму. Для регистрации этого перехода используют синий светофильтр, так как желтая форма максимально поглощает синий свет (450–480 нм — диапазон длин волн, соответствующий синему цвету).

○ **Закон Бугера-Ламберта-Бера:** Оптическая плотность пропорциональна концентрации окрашенной формы индикатора. $A = \varepsilon \cdot l \cdot C$

2. Процесс титрования и кривая

○ **Реакция:** Титрование сильной кислоты сильным основанием:
 $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

○ **Кривая титрования:**

○ **До точки эквивалентности:** Раствор остается кислым. Индикатор существует преимущественно в кислотной (неокрашенной или слабоокрашенной) форме. Оптическая плотность низкая и почти не меняется.

○ **В точке эквивалентности:** Происходит резкое изменение pH. Индикатор резко переходит в окрашенную в желтый цвет форму. Оптическая плотность начинает резко возрастать.

○ **После точки эквивалентности:** Индикатор полностью перешел в окрашенную форму. Оптическая плотность высокая и остается практически постоянной, либо слегка снижается (за счет разбавления).

○ **Определение $V_{\text{экв}}$:** Точка эквивалентности соответствует точке пересечения двух прямолинейных участков (низкой и высокой оптической плотности) на графике.

3. Выбор индикатора

○ Для титрования сильной кислоты сильным основанием $pH_{\text{экв}} > 7$. Подходит индикатор с интервалом перехода $pH \approx 8-10$, например, п-нирофенол.

Реактивы и оборудование:

- Раствор $NaOH$ – 0,1 М;
- Раствор HCl – 0,05 М;
- п-нитрофенол 1% р-р;
- Установка для фотометрического титрования в комплекте с фотометром «Эксперт-003»;
- Колбы мерные - 50 мл;
- Химический стакан -100 мл;
- Пипетки -10 мл.

Алгоритм работы:

○ Прибор включить в сеть и подготовить его к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации (Приложение В). Установить в фотометрическую ячейку сменный оптический картридж с $\lambda_{\text{раб}} = 470$ нм. Включить компьютер и запустить программное обеспечение «Эксперт-00х».

○ Используйте специальный стакан, позволяющую проводить титрование непосредственно в фотометре и установите его таким образом, чтобы надписи на стакане не мешали прохождению падающего света через раствор.

- Отбор пробы

○ Пипеткой отберите $V_{\text{пробы}} = 10.00$ мл исследуемого раствора HCl и перенесите в титровальный стакан.

○ Добавьте 20-30 мл дистиллированной воды и 2-3 капли раствора п-нитрофенола. Опустите магнитный якорь и включите мешалку.

○ Полученные данные будут выводиться в диалоговом окне программы Эксперт-00х.

Обработка результатов:

- Перенесите экспериментальные данные в программу для построения кривой.
- Постройте график зависимости оптической плотности (A) (ось ординат) от объема добавленного NaOH (V_{NaOH}) (ось абсцисс).
- На графике, проведите прямую линию через точки первого (низкая A) и третьего (высокая A) прямолинейных участков. Точка пересечения этих двух экстраполированных прямых соответствует объему титранта в точке эквивалентности ($V_{\text{эkv}}$).

- Расчет концентрации CH_3COOH :

- В точке эквивалентности количество молей кислоты равно количеству молей основания: $n(\text{HCl})=n(\text{NaOH})$ $C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})=C(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{эkv}}$
- Рассчитайте молярную концентрацию HCl : $C(\text{HCl})=V_{\text{пробы}} \cdot C(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{эkv}}$

Оформление отчета:

1. Название и Цель работы.
2. Условия анализа ($C(\text{NaOH})$, $V_{\text{пробы}}$, $\lambda_{\text{раб}}$, выбранный индикатор).
3. Таблица экспериментальных данных (V_{NaOH} и A).
4. Построенный график $A=f(V_{\text{NaOH}})$ с четко обозначенным $V_{\text{эkv}}$.
5. Расчеты и конечное значение $C(\text{HCl})$.
6. Вывод о проделанной работе и полученном результате.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте закон Бугера-Ламберта-Бера. Объясните физический смысл всех величин, входящих в этот закон.
2. В чем заключается принцип фотометрического титрования? Чем этот метод отличается от визуального метода титрования?
3. Почему для фотометрического титрования кислоты с использованием п-нитрофенола выбрана длина волны 470 нм? Какую роль играет светофильтр в этом эксперименте?
4. Какой вид имеет кривая фотометрического титрования и почему она имеет именно такую форму? Объясните поведение кривой до, в и после точки эквивалентности.

5. Опишите устройство установки для фотометрического титрования. Каковы особенности кюветы, используемой в данной работе?

6. Почему необходимо тщательно перемешивать раствор во время титрования? К каким погрешностям может привести недостаточное перемешивание?

7. Как графически определяется объем титранта в точке эквивалентности ($V_{\text{экв}}$) на кривой фотометрического титрования? Почему именно точка пересечения прямолинейных участков соответствует $V_{\text{экв}}$?

Рекомендуемая литература

1. Основы аналитической химии. В 2т. Т.2; под ред. Ю.А.Золотова. – 5-е изд. стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 384 с.

2. Руководство по эксплуатации комплекта для автоматического фотометрического титрования в комплекте с фотометром «Эксперт-003».

3. Руководство для лабораторно-практических работ по аналитической химии. Физико-химический анализ. Брынских Г.Т., Михеева Л.А. -Ульяновск: УлГУ, 2019. – 70с.

4. Фотометрические методы анализа: учебное пособие / Е. А. Илларионова, И. П. Сыроватский, А. Э. Митина; Иркутский государственный медицинский университет, Кафедра фармацевтической и токсикологической химии. – Иркутск: ИГМУ, 2022. – 77 с.

5. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. Методические указания к лабораторным работам: Метод. указания /Казан. нац. иссл. технол. ун-т; Сост.: А.С. Рязанова. Казань, 2020. 23с.

6. Фотометрический анализ: метод. указ. к лаб. работе. / Сост. Б.М. Стифатов. - Самара; Самар. гос. техн. ун-т, 2013. - 34 с.: ил.

Лабораторная работа №9.

Определение Cr (III) методом фотометрического титрования

Цель работы: Определение концентрации ионов хрома (III) (Cr^{3+}) в исследуемом растворе обратным титрованием методом перманганатометрии с фотометрической индикацией точки эквивалентности.

Теоретические основы

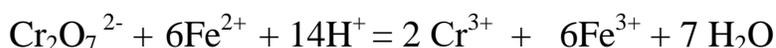
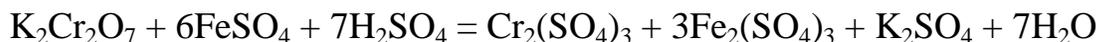
1. Принцип фотометрического титрования

○ **Метод:** Точка эквивалентности фиксируется путем непрерывного измерения оптической плотности (A) титруемого раствора в зависимости от объема добавленного титранта. Определение хрома основано на обратном титровании методом перманганатометрии с фотометрической индикацией точки эквивалентности.

○ **Обратное титрование :**

Бихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) напрямую не вступает в реакцию с перманганатом калия, так как оба соединения являются сильными окислителями. В качестве промежуточного вещества - восстановителя используется раствор соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Этот метод анализа основан на реакции окисления соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ бихроматом калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$):



В исследуемый раствор бихромата калия приливают избыток соли Мора, при этом оранжевая окраска сменяется на изумрудно-зеленую.

○ **Индикация:**

Избыток соли Мора, не прореагировавший с бихроматом калия, оттитровывают раствором перманганата калия. Концентрация раствора известна. Конечную точку определяют по четкому перегибу на полученной кривой, соответствующему точке эквивалентности, что сопровождается окрашиванием раствора в фиолетовый.

○ **Кривая титрования:** Аналитическим сигналом является оптическая плотность и кривая титрования строится в координатах A - $V_{\text{титранта}}$. Получается

кривая, состоящая из двух прямолинейных участков с разным наклоном. Точка пересечения — $V_{\text{экв}}$.

Реактивы и оборудование:

- Стандартизованный раствор $KMnO_4$ - 0,02 М;
- Раствор H_2SO_4 – 1 М;
- Раствор $K_2Cr_2O_7$ – 0,03 Н;
- Соль Мора $((NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O)$ – 0,1 М;
- Установка для фотометрического титрования в комплекте с фотометром «Эксперт-003»;
- Колбы мерные - 50 мл;
- Химический стакан - 100 мл;
- Пипетки - 10 мл.

Алгоритм работы:

1. Подготовка и настройка фотометра

○ Прибор включить в сеть и подготовить его к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации (Приложение В). Включить компьютер и запустить программное обеспечение «Эксперт-00х».

○ Установить в фотометрическую ячейку сменный оптический картридж с $\lambda_{\text{раб}} = 525$ нм

○ Используйте специальную титровальную ячейку или стакан, помещенный в отсек для образцов фотометра, так чтобы свет проходил через раствор, а бюретка и мешалка не мешали измерению.

- Отбор пробы:

○ Пипеткой точно отберите $V_{\text{пробы}} = 10.00$ мл исследуемого раствора Cr^{3+} и перенесите в титровальный стакан.

○ Добавьте 25 мл соли Мора и 10 мл серной кислоты.

○ Через 5 минут прилейте в стакан 50 мл дистиллированной воды.

- Титрование:

○ Поместите магнитный якорь в стакан и включите мешалку.

○ Оттитруйте избыток соли Мора раствором перманганата калия до появления излома на кривой титрования, визуальное по бледно-розовой окраски от одной избыточной капли титранта.

○ Полученные данные будут выводиться в диалоговом окне программы Эксперт-00х.

Обработка результатов:

○ Перенесите экспериментальные данные в программу для построения кривой.

○ Постройте график зависимости оптической плотности (А) (ось ординат) от объема добавленного титранта ($V_{\text{титранта}}$) (ось абсцисс).

○ **Первый участок:** А снижается (из-за уменьшения концентрации Fe^{2+}).

○ **Второй участок:** А растет (после связывания всего Fe^{2+} и появления в растворе избытка титранта).

○ Проведите две прямые линии через экспериментальные точки первого и второго участков. Точка пересечения этих двух экстраполированных прямых дает объем титранта в точке эквивалентности ($V_{\text{эkv}}$).

- Расчет концентрации Cr^{3+} :

$$C_{\text{Cr}} = ((V_{\text{с.м}} - V_{\text{ср. KMnO}_4}) * 0,00173 * 1000) / 10;$$

где $V_{\text{ср. KMnO}_4}$ – средний объем раствора перманганата калия, израсходованный на титрование, см^3 ;

0,00173 – масса хрома Cr^{2+} , соответствующая 1 см^3 раствора перманганата калия молярной концентрации 0,1 моль/ дм^3 (0,1н),

$V_{\text{с.м}}$ – объем раствора соли Мора, мл (25 мл)

10 – объем анализируемого раствора, мл.

Оформление отчета:

1. Название и цель работы.
2. Условия анализа (C (титранта), $V_{\text{пробы}}$, $\lambda_{\text{раб}}$, рН буфера, температура).
3. Таблица экспериментальных данных ($V_{\text{титранта}}$ и А).
4. Построенный график $A=f(V_{\text{титранта}})$ с четко обозначенным $V_{\text{эkv}}$.
5. Расчеты и конечное значение $C(\text{Cr}^{3+})$ мг/л).
6. Вывод о проделанной работе и полученном результате.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается принцип обратного титрования? Почему в данной работе невозможно прямое титрование бихромата калия перманганатом?

2. Опишите химизм всех реакций, протекающих в ходе анализа: восстановления Cr(VI) до Cr(III) и последующего титрования избытка восстановителя.

3. Почему для фотометрического титрования выбран перманганат калия в качестве титранта? Какие оптические свойства растворов KMnO_4 используются при детектировании?

4. Объясните, почему кривая титрования имеет V-образную форму с минимумом в точке эквивалентности.

5. Почему длина волны 525 нм оптимальна для детектирования точки эквивалентности в данной системе?

6. Какую роль выполняет серная кислота в данной методике? Почему важно поддерживать кислую среду?

7. Объясните назначение каждого реагента в порядке их добавления. Почему именно такая последовательность?

Рекомендуемая литература

1. Основы аналитической химии. В 2т. Т.2; под ред. Ю.А.Золотова. – 5-е изд. стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 384 с.

2. Руководство по эксплуатации комплекта для автоматического фотометрического титрования в комплекте с фотометром «Эксперт-003».

3. Руководство для лабораторно-практических работ по аналитической химии. Физико-химический анализ. Брынских Г.Т., Михеева Л.А. -Ульяновск: УлГУ, 2019. – 70с.

4. Фотометрические методы анализа: учебное пособие / Е. А. Илларионова, И. П. Сыроватский, А. Э. Митина; Иркутский государственный медицинский университет, Кафедра фармацевтической и токсикологической химии. – Иркутск: ИГМУ, 2022. – 77 с.

5. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. Методические указания к лабораторным работам: Метод. указания /Казан. нац. иссл. технол. ун-т; Сост.: А.С. Рязанова. Казань, 2020. 23с.

6. Фотометрический анализ: метод. указ. к лаб. работе. / Сост. Б.М. Стифатов. - Самара; Самар. гос. техн. ун-т, 2013. - 34 с.: ил.

Лабораторная работа №10.

Определение Fe (III) методом фотометрического титрования с индикатором салициловой кислотой

Цель работы: Определение концентрации ионов железа (III) (Fe^{3+}) в исследуемом растворе методом фотометрического титрования стандартным раствором Na_2 -ЭДТА (трилон Б). Фиксация ТЭ осуществляется по исчезновению окраски комплекса Fe^{3+} с салициловой кислотой.

Теоретические основы

1. Принцип фотометрического титрования

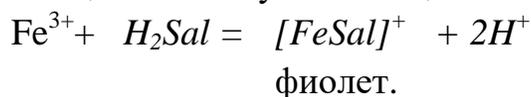
○ **Метод:** Фотометрическое титрование основано на измерении оптической плотности (A) титруемого раствора в зависимости от объема добавленного титранта ($V_{\text{титранта}}$).

○ **Фиксация точки эквивалентности:** Точка эквивалентности определяется по резкому изменению наклона графика $A=f(V_{\text{титранта}})$, которое в данном случае обусловлено разрушением окрашенного комплекса.

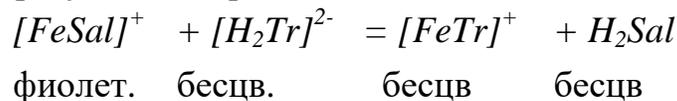
2. Реакции комплексообразования

В данной работе используется принцип, при котором титрант Na_2 -ЭДТА является более сильным комплексообразователем по отношению к аналиту (Fe^{3+}), чем индикатор (салициловая кислота, H_2Sal).

○ **Начальная стадия (Окрашивание):** Ионы Fe^{3+} реагируют с индикатором, салициловой кислотой, образуя прочный, интенсивно окрашенный фиолетовый комплекс, имеющий максимум поглощения при $\lambda_{\text{max}}=525$ нм:



○ **Реакция титрования (Разрушение комплекса):** Добавляемый титрант Na_2 -ЭДТА (трилон Б) в кислой среде $pH=2,4$ вытесняет салицилат-ионы из комплекса с Fe^{3+} , образуя более прочный, но бесцветный комплекс:



○ **Кривая титрования (A vs V):**

○ **До точки эквивалентности:** Fe^{3+} связывается Na_2 -ЭДТА. Концентрация окрашенного комплекса $[Fe-Sal]^+$ постепенно уменьшается. Оптическая плотность снижается.

○ **В точке эквивалентности:** Весь Fe^{3+} связан Na_2 -ЭДТА. Окраска комплекса $[Fe-Sal]^+$ полностью исчезает. Оптическая плотность минимальна и близка к нулю (или к поглощению свободных реагентов).

○ **После точки эквивалентности:** Na_2 -ЭДТА добавляется в избытке. Изменение концентрации компонентов, поглощающих свет, прекращается (так как и Na_2 -ЭДТА, и $[Fe-ЭДТА]^-$ бесцветны). Оптическая плотность остается постоянной.

Реактивы и оборудование:

- Трилон Б – 0,05 М раствор;
- Стандартный р-р железа (III) – 1 мг/мл;
- Салициловая кислота – 0,05 М;
- Комплект для автоматического фотометрического титрования Титрион – 3;
- Колбы мерные 25 мл;
- Пипетки 10 мл.

Алгоритм работы:

1. Подготовка и настройка фотометра

○ Прибор включить в сеть и подготовить его к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации (Приложение В). Включить компьютер и запустить программное обеспечение «Эксперт-00х». Измерения оптической плотности проводят в режиме «Регистрация кривой титрования».

○ Установить в фотометрическую ячейку сменный оптический картридж с $\lambda_{\text{раб}} = 525$ нм (максимум поглощения фиолетового комплекса Fe^{3+} с салициловой кислотой).

○ Используйте специальную ячейку, позволяющую проводить титрование с перемешиванием, не нарушая фотометрический канал.

○ Полученные данные будут выводиться в диалоговом окне программы Эксперт-00х.

2. Окрашивание и буферирование пробы

- Отбор пробы:

○ Пипеткой точно отберите $V_{\text{пробы}} = 10.00$ мл исследуемого раствора Fe^{3+} и перенесите в титровальный стакан.

○ Добавьте 5 мл раствора салициловой кислоты, несколько капель серной кислоты и доведите до 50 мл дистиллированной водой. Раствор должен приобрести интенсивную фиолетовую окраску.

3. Проведение титрования

- Поместите магнитный якорь в стакан, включите мешалку.
- Оттитруйте анализируемый раствор раствором титранта до появления излома на кривой титрования, визуальное по обесцвечиванию раствора.
- Полученные данные будут выводиться в диалоговом окне программы Эксперт-00х.

Обработка результатов:

- Перенесите экспериментальные данные в программу для построения кривой.
- Постройте график зависимости оптической плотности (А) (ось ординат) от объема добавленной Na_2 -ЭДТА ($V_{\text{титранта}}$) (ось абсцисс).
- На графике проведите две прямые линии: одну через точки на первом, нисходящем участке (до точки эквивалентности), и вторую — через точки на горизонтальном участке (после точки эквивалентности). Точка пересечения этих двух экстраполированных прямых дает объем титранта в ТЭ ($V_{\text{экв}}$).

Расчет концентрации Fe^{3+} :

○ Комплексонометрическая реакция Fe^{3+} с Na_2 -ЭДТА идет в соотношении 1:1: $n(Fe^{3+})=n(Na_2-ЭДТА)$ $C(Fe^{3+}) \cdot V(Fe^{3+})=C(Na_2-ЭДТА) \cdot V_{\text{экв}}$

Рассчитайте молярную концентрацию Fe^{3+} :

$$C_{Fe} = C_T \cdot (V_{\text{Э}} / V_{Fe}),$$

где: C_{Fe} - искомая концентрация ионов железа, C_T - молярная концентрация титранта ($C=0,05$ моль/л), V_{Fe} - объем взятого для титрования раствора (10 мл), $V_{\text{Э}}$ - эквивалентный объем раствора титранта, найденный по графику.

Оформление отчета

1. Название и цель работы.
2. Условия анализа ($C(ЭДТА)$, $V_{\text{пробы}}$, $\lambda_{\text{раб}}$, рН буфера).
3. Таблица экспериментальных данных ($V_{\text{ЭДТА}}$ и А).
4. Построенный график $A=f(V_{\text{ЭДТА}})$ с четко обозначенным $V_{\text{экв}}$.
5. Расчеты и конечное значение $C(Fe^{3+})$.
6. Вывод о проделанной работе и полученном результате.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте принцип фотометрического титрования. Чем этот метод отличается от визуального комплексонометрического титрования?
2. Опишите химизм всех реакций, протекающих в ходе анализа: образования окрашенного комплекса и реакции титрования. Почему комплекс Fe^{3+} с ЭДТА является более прочным, чем с салициловой кислотой?
3. Объясните, почему для фотометрического титрования выбран комплекс Fe^{3+} с салициловой кислотой, а не прямое титрование по собственному цвету ионов железа?
4. Почему длина волны 525 нм оптимальна для детектирования точки эквивалентности в данной системе?
5. Какой вид имеет кривая фотометрического титрования в данном случае и почему она имеет именно такую форму?
6. Какую роль выполняет салициловая кислота в данной методике? Почему она относится к металлохромным индикаторам?

Рекомендуемая литература

1. Основы аналитической химии. В 2т. Т.2; под ред. Ю.А.Золотова. – 5-е изд. стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 384 с.
2. Руководство по эксплуатации комплекта для автоматического фотометрического титрования в комплекте с фотометром «Эксперт-003».
3. Руководство для лабораторно-практических работ по аналитической химии. Физико-химический анализ. Брынских Г.Т., Михеева Л.А. -Ульяновск: УлГУ, 2019. – 70с.
4. Фотометрические методы анализа: учебное пособие / Е. А. Илларионова, И. П. Сыроватский, А. Э. Митина; Иркутский государственный медицинский университет, Кафедра фармацевтической и токсикологической химии. – Иркутск: ИГМУ, 2022. – 77 с.
5. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. Методические указания к лабораторным работам: Метод. указания /Казан. нац. иссл. технол. ун-т; Сост.: А.С. Рязанова. Казань, 2020. 23с.
6. Фотометрический анализ: метод. указ. к лаб. работе. / Сост. Б.М. Стифатов. - Самара; Самар. гос. техн. ун-т, 2013. - 34 с.: ил.

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Кулонометрическое титрование основано на том, что титрант генерируется во время титрования электролизом и реагирует количественно с определяемым веществом. Электролиз - химическое разложение вещества в результате процессов окисления и восстановления разделенных в пространстве и протекающих на электродах при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита. Значение силы тока при кулонометрическом титровании имеет постоянно и количество электричества рассчитывают по формуле:

$$Q=It,$$

где t - время, затраченное на электропревращение вещества. Внешний вид установки для кулонометрического титрования и схема установки представлены на рис.7.

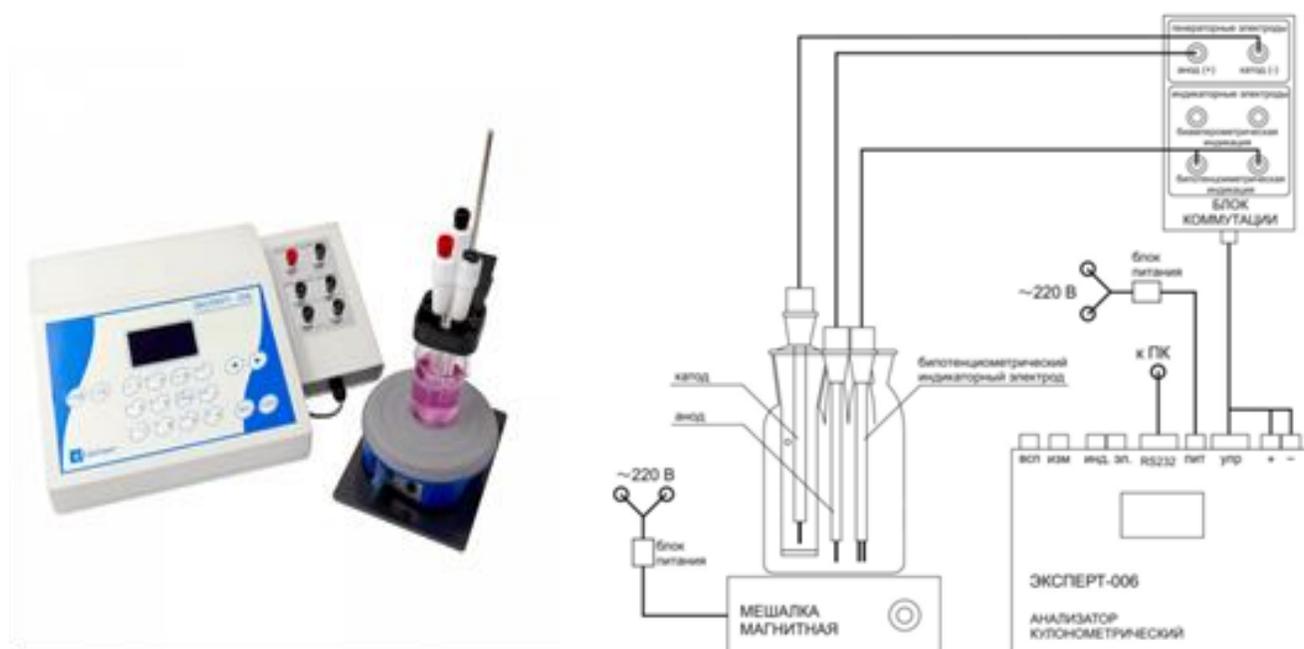


Рис. 7 Внешний вид кулонометрического анализатора «Эксперт-006» и схема установки для кулонометрического титрования с потенциметрической индикацией

В основе работы анализатора лежит закона Фарадея, согласно которому масса анализируемого вещества определяется количеством электричества, израсходованного на проведение реакции.

Анализатором регистрируется время электролиза и рассчитывает, согласно закону Фарадея, количество определяемого вещества m , содержащегося во введенной в кулонометрическую ячейку пробе. Величина m прямо пропорциональна количеству электричества Q , проходящего через электролит:

$$m = M \cdot Q / z \cdot F = M \cdot I \cdot t / z \cdot F$$

где M - масса моля определяемого вещества, мг/моль (например для воды $M=18016$ мг/моль).

I - сила тока, А;

t – время электролиза, с;

z – количество электронов, переходящих в ходе электродной реакции;

F - константа Фарадея (96485, 3415 ±) Кл/моль

Для предотвращения затрат электричества на побочные электрохимические процессы в испытуемый раствор вносят электроактивное вещество (вспомогательный реагент), которое участвует в электрохимической реакции, а продукт этой реакции (промежуточный реагент) количественно химически взаимодействует с определяемым веществом.

Преимущества и недостатки метода

Преимущества:

- Высокая точность и воспроизводимость: Количество электричества ($Q = I \cdot t$) можно измерить с очень высокой точностью. Силу тока I стабилизируют электронно, время t измеряют с помощью точных таймеров.

- Отсутствие стандартизации титранта: Титрант генерируется "по требованию" с известным (расчетным) количеством вещества, что исключает погрешности, связанные с приготовлением, хранением и стандартизацией рабочих растворов.

- Высокая чувствительность: Возможность работы с очень малыми токами (микроамперы) позволяет определять ничтожные количества веществ (нанограммы).

- Возможность использования нестабильных титрантов: Можно генерировать титранты, которые невозможно хранить (например, бром Br_2 , хлор Cl_2 , сильные восстановители like Cr^{2+}).

Недостатки:

- Необходимость в фоновом электролите: Требуется подбирать подходящую систему, обеспечивающую 100%-ный выход по току.

- Чувствительность к примесям: Присутствие в растворе других электроактивных веществ может lead к снижению выхода по току из-за конкурирующих реакций.

- Требование стехиометрической реакции: Реакция между генерированным титрантом и аналитом должна быть быстрой, количественной и строго стехиометрической.

Лабораторная работа № 11. Определение кислот кулонометрическим титрованием

Цель работы: Определение точной концентрации кислоты (например, хлороводородной кислоты, HCl) в исследуемом растворе методом кулонометрического титрования с внутренним генерированием титранта (ОН⁻) и фиксацией точки эквивалентности потенциометрически.

Теоретические основы

1. Принцип кулонометрического титрования

○ **Метод: Кулонометрия** — это электрохимический метод, основанный на законе Фарадея. Количество вещества, прореагировавшего в электрохимической реакции, прямо пропорционально количеству электричества (Q) в Кулонах, прошедшему через раствор:

$$m = n \cdot F \cdot Q \cdot M$$

где: *m* — масса вещества, *Q* — количество электричества (Кл), *M* — молярная масса, *n* — число электронов, *F* — постоянная Фарадея ($\approx 9,6 \cdot 10^4$ Кл/моль).

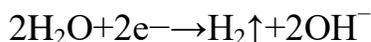
○ **Кулонометрическое титрование:** Титрант генерируется *in situ* (непосредственно в растворе, на месте) в результате электролиза с точно известной силой тока (*I*) и в течение точно измеренного времени (*t*).

$$Q = I \cdot t$$

Из-за высокой точности, нет необходимости в стандартизации титранта (поскольку он генерируется из фонового электролита с 100% выходом по току), возможно работа с очень малыми концентрациями.

2. Процесс титрования (Генерирование ОН⁻)

○ **Генерирующий электрод:** Для титрования кислоты необходимо генерировать гидроксид-ионы (ОН⁻). Это достигается электролизом воды на катодном (генерирующем) электроде:



○ **Реакция нейтрализации:** Генерируемые ОН⁻ ионы немедленно нейтрализуют анализируемую кислоту (HCl):



○ Для фиксации точки эквивалентности используется бипотенциометрический электрод. При достижении точки эквивалентности наблюдается резкий скачок потенциала.

Реактивы и оборудование

- Раствор сульфата калия, 10%-ный;
- Раствор фенолфталеина, 1%-ный;
- Анализируемый раствор кислоты, 10-2 М;
- Установка для кулонометрического титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования;
- Генераторный Pt электрод — пластины размером 1x1 см;
- Бипотенциометрический электрод;
- Мерная колба вместимостью 100 мл;
- Пипетка вместимостью 10 мл.

Алгоритм работы:

1. Сборка установки и калибровка

- Прибор включить в сеть и подготовить его к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации (Приложение Г). Включить компьютер и запустить программное обеспечение «Эксперт-00х».
- Соберите кулонометрическую ячейку. Поместите 50-70 мл фонового электролита (K_2SO_4) в титровальный стакан.
- Погрузите в раствор бипотенциометрический электрод, генерирующий катод и изолированный вспомогательный анод. В анодную камеру приливают тот же фоновый электролит и опускают вспомогательный электрод. Убедитесь, что бипотенциометрический электрод и катод расположены близко друг к другу.

2. Проведение титрования

- Отбор пробы

- Пипеткой точно отберите $V_{\text{пробы}} = 10.00$ мл исследуемого раствора HCl и перенесите его в титровальную ячейку с фоновым электролитом.
- Включите магнитную мешалку.
- Установите на кулонометре постоянную, точно известную силу тока (5.00 мА).
- Нажмите клавишу «ИЗМ» на анализаторе.

○ Титрование ведут при токе 5 мА до появления изгиба на кривой титрования используя потенциометрический метод индикации конечной точки титрования.

○ Для исключения мешающего влияния CO_2 , проводят предэлектролиз фонового раствора сульфата калия. Для чего в ячейку вносят раствор сульфата калия и доводят объем до 20 мл дистиллированной водой, титруют до изгиба на кривой титрования. Полученное время предэлектролиза вычитывают из времени, затраченного на титрование кислоты и получают истинное время титрования (t), затраченное на титрование кислоты в фоновом растворе.

○ Полученные данные будут выводиться в диалоговом окне программы Эксперт-00х.

Обработка результатов:

○ Перенесите экспериментальные данные в программу для построения кривой.

- Расчет количества вещества:

○ **Количество электричества:** Рассчитайте общее количество электричества, израсходованное до точки эквивалентности: $Q_{\text{ЭКВ}} = I \cdot T_{\text{ЭКВ}}$

○ **Количество молей OH^- :** По закону Фарадея, количество молей OH^- равно количеству молей HCl : $n(HCl) = n(OH^-) = n \cdot F Q_{\text{ЭКВ}}$

Для реакции генерации OH^- , число электронов $n=1$ (так как $2e^-$ генерируют $2OH^-$, т.е. $1e^-$ генерирует $1OH^-$).

$$n(HCl) = F I \cdot T_{\text{ЭКВ}}$$

- Расчет концентрации HCl :

○ Молярная концентрация HCl в исходном образце: $C(HCl) = \frac{n(HCl)}{V_{\text{пробы}}}$
 $n(HCl)$. Обязательно используйте $V_{\text{пробы}}$ в литрах.

Оформление отчета:

1. Название и цель работы.
2. Исходные данные (сила тока I , $V_{\text{пробы}}$, F).
3. Таблица экспериментальных данных (T и pH).
4. Кривая титрования pH/t с четко обозначенным $t_{\text{ЭКВ}}$.
5. Расчеты $Q_{\text{ЭКВ}}$, $n(HCl)$ и конечного значения $C(HCl)$.
6. Вывод о проделанной работе и полученной концентрации кислоты.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте основной закон, лежащий в основе кулонометрического анализа. Запишите его математическое выражение и объясните все входящие в него величины.

2. Какая химическая реакция лежит в основе процесса титрования кислоты в данном эксперименте? Запишите полное молекулярное и ионное уравнения.

3. Объясните принцип потенциометрической индикации конечной точки титрования. Почему в точке эквивалентности наблюдается резкий скачок потенциала?

4. Какую роль выполняет фоновый электролит (K_2SO_4) в данной ячейке? Почему для этой цели нельзя использовать просто дистиллированную воду?

5. Для чего необходимо проводить предэлектролиз фонового раствора перед началом титрования кислоты? Какие погрешности позволяет исключить эта процедура?

Рекомендуемая литература

1. Основы аналитической химии. В 2т. Т.2; под ред. Ю.А.Золотова. – 5-е изд. стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 384 с.

2. Руководство по эксплуатации комплекта для автоматического кулонометрического титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования.

3. Руководство для лабораторно-практических работ по аналитической химии. Физико-химический анализ. Брынских Г.Т., Михеева Л.А. -Ульяновск: УлГУ, 2019. – 70с.

4. ДМИТРИЕВИЧ И.Н., ПРУГЛО Г.Ф., ФЁДОРОВА О.В., КОМИССАРЕНКОВ А.А. Физико-химические методы анализа. Ч.I. Электрохимические методы анализа: учебное пособие для студентов заочной формы обучения/ СПб ГТУРП. - СПб, 2014.-78 с.

5. Электрохимические методы анализа: руководство к лабораторному практикуму: [учеб.- метод. пособие] / [Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова, Н. В. Лакиза, Е. Л. Лебедева]; М-во образования и науки РФ, УФУ — Екатеринбург: Изд-во УФУ, 2014. — 136 с.

Лабораторная работа № 12.

Определение тиосульфата натрия методом кулонометрического титрования

Цель работы: Определение точной концентрации тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) в исследуемом растворе методом кулонометрического титрования с внутренним генерированием титранта (I_2) и фиксацией точки эквивалентности потенциометрически.

Теоретические основы

1. Принцип кулонометрического титрования

○ **Метод:** Кулонометрия — это электрохимический метод, основанный на законе Фарадея. Количество электричества (Q) в Кулонах, прошедшее через раствор, прямо пропорционально количеству вещества, прореагировавшего в электрохимической реакции:

$$Q = I \cdot t \quad n = n_e FQ$$

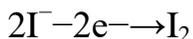
где: I — сила тока (А), t — время (с), n — количество молей вещества, n_e — число электронов в полуреакции (для I_2 равно 2), F — постоянная Фарадея (≈ 96485 Кл/моль).

○ **Кулонометрическое титрование:** Титрант генерируется *in situ* (непосредственно в растворе, на месте) в результате электролиза с 100% выходом по току.

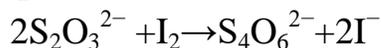
2. Процесс титрования (Генерирование I_2)

○ **Метод титрования:** Используется метод йодометрии, где титрантом является элементарный йод (I_2). Для его генерирования в раствор добавляют избыток йодида калия (KI) в качестве фонового электролита.

○ **Генерирующий электрод:** Йод генерируется на анодном (генерирующем) электроде:



○ **Реакция титрования:** Генерируемый йод немедленно реагирует с тиосульфатом, окисляя его до тетрагидратата:



○ **Стехиометрия:** 1 моль I_2 реагирует с 2 молями $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

○ **Фиксация точки эквивалентности:** Точку эквивалентности фиксируют:

○ **Потенциометрически:** Измеряется потенциал биопотенциометрическим электродом, который резко меняется при появлении избытка I_2 .

Реактивы и оборудование

- Раствор йодида калия 0,1 М;
- Анализируемый раствор тиосульфата натрия $5 \cdot 10^{-4}$ М;
- Серная кислота 0,01 М;
- Установка для кулонометрического титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования;
- Генераторный Pt электрод — пластины размером 1x1 см;
- Биопотенциометрический электрод;
- Мерная колба вместимостью 100 мл;
- Пипетка вместимостью 10 мл.

Алгоритм работы:

1. Сборка установки и подготовка электролита

○ Прибор включить в сеть и подготовить его к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации (Приложение Б). Включить компьютер и запустить программное обеспечение «Эксперт-00х».

○ Соберите кулонометрическую ячейку. Поместите 50-70 мл фонового электролита (KI) в титровальный стакан. Добавьте 2-3 мл 2М H_2SO_4 (для слабокислой среды).

○ Погрузите в раствор генерирующий анод, вспомогательный катод (изолирован в катодную камеру), и индикаторный электрод (биопотенциометрический).

○ Установите на кулонометре постоянную, точно известную силу тока (5.00 мА).

2. Проведение титрования

Отбор пробы:

○ Пипеткой точно отберите $V_{\text{пробы}} = 10.00$ мл исследуемого раствора $Na_2S_2O_3$ и перенесите его в титровальную ячейку.

○ Нажмите клавишу «ИЗМ» на анализаторе.

○ Титрование ведут при токе 5 мА до появления изгиба на кривой титрования, используя потенциометрический метод индикации конечной точки титрования.

○ Полученные данные будут выводиться в диалоговом окне программы Эксперт-00х.

Обработка результатов

○ Перенесите экспериментальные данные в программу для построения кривой.

○ Составьте таблицу, используя время (t) и показания потенциала.

○ Постройте кривую титрования.

○ Определите время в точке эквивалентности ($t_{\text{экв}}$), используя точку резкого скачка потенциала.

Расчет количества вещества:

○ **Количество электричества:** Рассчитайте общее количество электричества: $Q_{\text{экв}} = I \cdot T_{\text{экв}}$

○ **Количество молей I_2 :** $n(I_2) = n_e \cdot FQ_{\text{экв}}$. Для реакции генерации I_2 на аноде, $n_e = 2$.

○ **Количество молей $Na_2S_2O_3$:** Используйте стехиометрию 2:1:
 $n(S_2O_3^{2-}) = 2 \cdot n(I_2) = 2 \cdot 2 \cdot FI \cdot T_{\text{экв}} = FI \cdot T_{\text{экв}}$

- Расчет концентрации $Na_2S_2O_3$:

○ Молярная концентрация в исходном образце: $C(Na_2S_2O_3) = V_{\text{пробы}}$
 $n(S_2O_3^{2-})$ Обязательно используйте $V_{\text{пробы}}$ в литрах.

Оформление отчета:

1. Название и цель работы.
2. Исходные данные (сила тока I, $V_{\text{пробы}}$, F).
3. Тип индикации (потенциометрия) и таблица экспериментальных данных.
4. График зависимости показаний индикатора от t с четко обозначенным $t_{\text{экв}}$.
5. Расчеты $Q_{\text{экв}}$, $n(Na_2S_2O_3)$ и конечного значения $C(Na_2S_2O_3)$.
6. Вывод о проделанной работе и полученной концентрации тиосульфата натрия.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте закон Фарадея и запишите его математическое выражение. Объясните, как этот закон применяется в кулонометрическом титровании.

2. В чем заключается принцип кулонометрического титрования с внутренней генерацией титранта? Каковы преимущества этого метода по сравнению с классическим йодометрическим титрованием?

3. Опишите электрохимические процессы, протекающие на генераторном аноде и вспомогательном катоде в данной работе. Какое вещество является титрантом и как оно образуется?

4. Запишите уравнение химической реакции между тиосульфатом натрия и йодом. Объясните стехиометрию этой реакции.

5. Почему для фиксации точки эквивалентности в данном методе используется потенциометрический метод? Каков принцип этого метода индикации?

6. Для чего в раствор добавляют серную кислоту? Почему титрование проводят в слабокислой среде?

Рекомендуемая литература

1. Основы аналитической химии. В 2т. Т.2; под ред. Ю.А.Золотова. – 5-е изд. стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 384 с.

2. Руководство по эксплуатации комплекта для автоматического кулонометрического титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования.

3. Руководство для лабораторно-практических работ по аналитической химии. Физико-химический анализ. Брынских Г.Т., Михеева Л.А. -Ульяновск: УлГУ, 2019. – 70с.

4. ДМИТРИЕВИЧ И.Н., ПРУГЛО Г.Ф., ФЁДОРОВА О.В., КОМИССАРЕНКОВ А.А. Физико-химические методы анализа. Ч.I. Электрохимические методы анализа: учебное пособие для студентов заочной формы обучения/ СПб ГТУРП. - СПб, 2014.-78 с.

5. Электрохимические методы анализа: руководство к лабораторному практикуму: [учеб.- метод. пособие] / [Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова, Н. В. Лакиза, Е. Л. Лебедева]; М-во образования и науки РФ, УФУ — Екатеринбург: Изд-во УФУ, 2014. — 136 с.

Лабораторная работа №13.

Определение суммарной антиоксидантной и оксидантной активности в чае

Цель работы: Определение суммарной антиоксидантной активности и оксидантной активности (АОА) водного экстракта черного чая с помощью метода кулонометрического титрования.

Теоретические основы

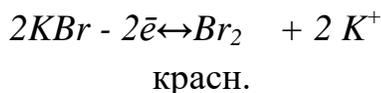
1. Антиоксидантная и оксидантная активность

○ **Суммарная антиоксидантная и оксидантная активность:** Мера общей способности веществ (в данном случае, полифенолов и катехинов чая) **нейтрализовать свободные радикалы** или **восстанавливать** окисленные субстраты. Высокое значение АОА указывает на сильные защитные свойства.

2. Принцип кулонометрического титрования:

Принцип: Определение суммарной антиоксидантной и оксидантной активности в черном чае основано на электрогенерации ионов Br_2 из KBr на аноде.

На аноде



На катоде: $2H_2O + 2\bar{e} \leftrightarrow H_2\uparrow + OH^-$

В растворе: $K^+ + OH^- \leftrightarrow KOH$

В течение времени выдержки все вещества, обладающие антиоксидантными свойствами, прореагирует с избытком брома. После завершения титрования избыток ионов OH^- создает в растворе щелочную реакцию, что обнаруживается визуально по изгибу кривой титрования при потенциометрической индикации. Для повышения электропроводимости раствора добавляется индифферентный сильный электролит.

Реактивы и оборудование

– Раствор спиртового раствора стандартного образца рутина (0,05 г растворяют в этиловом спирте и доводят до 100 мл).

– Раствор фонового электролита, (2,35 мл $H_2SO_{4\text{конц}}$ + 11,9 г KBr и доводят до 500 мл).

- Установка для кулонометрического титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования;
- Генераторный Pt электрод — пластины размером 1x1 см;
- Бипотенциометрический электрод;
- Мерная колба вместимостью 100 мл;
- Пипетка вместимостью 10 мл.

Алгоритм работы:

1. Сборка установки и подготовка электролита

- Прибор включить в сеть и подготовить его к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации (Приложение Б). Включить компьютер и запустить программное обеспечение «Эксперт-00х».
- Соберите кулонометрическую ячейку. Поместите 50-70 мл фонового электролита (KBr) в титровальный стакан.
- Погрузите в раствор генерирующий анод, вспомогательный катод (изолирован в катодную камеру), и индикаторный электрод (бипотенциометрический).
- Установите на кулонометре постоянную, точно известную силу тока (5.00 мА).

2. Проведение титрования

Отбор пробы:

- Пипеткой точно отберите $V_{\text{пробы}} = 10.00$ мл исследуемого экстракта чая и перенесите его в титровальную ячейку.
- Титрование ведут при токе 5 мА до появления изгиба на кривой титрования используя потенциометрический метод индикации конечной точки титрования.
- После появления на дисплее прибора сообщение «Введите пробу» необходимо внести в анодную камеру аликвоту калибровочного раствора государственного стандартного образца рутина в этиловом спирте, а затем и исследуемый образец чая в жидком состоянии (0.020-2.0 см³). После того, как все вещества, обладающие антиоксидантными свойствами, прореагирует с избытком брома (10-100 с). Избыток брома, численно равен количеству внесенных в пробе антиоксидантных веществ.

- После завершения титрования избыток ионов OH^- создает в растворе щелочную реакцию, что обнаруживается визуально по изгибу кривой титрования при потенциометрической индикации.
- Полученные данные будут выводиться в диалоговом окне программы Эксперт-00х (примерный вид кривой титрования изображен на рис. 9).

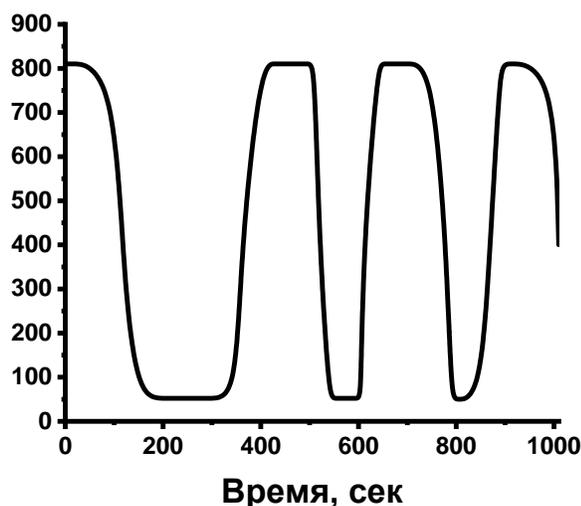


Рис. 9 Вид кривых кулонометрического титрования

Обработка результатов:

Расчет

Для вычисления суммарной антиоксидантной активности в анализируемой пробе черного чая необходимо провести вычисления:

- в количестве электричества – кулонах, затрачиваемое на 100 см^3 жидкой пробы вычисляют по формуле:

$$Q = (100It) / V_{\text{аликвоты}}$$

где I – сила тока 5 или 50 мА (в зависимости от диапазона измерений);

t – время достижения конечной точки титрования, с;

$V_{\text{аликвоты}}$ – объем аликвоты, см^3 .

Суммарную антиоксидантную активность в пересчете на г рутина на 100 см^3 жидкой пробы вычисляют по формуле:

$$X = KQ,$$

где Q – суммарная антиоксидантная активность анализируемой пробы в количестве электричества – кулонах.

К - коэффициент пересчета, определяемый при калибровке электролитической ячейки кулонометра (в г рутина на 1 кулон) вычисляются по формуле:

$$K = C/Q_2,$$

где С – концентрация рутина в стандартном растворе в г на 100 см³ раствора;

Q₂ – суммарная антиоксидантная активность стандартного раствора рутина в кулонах на 100 см³ раствора, вычисленная по приведенной в данном разделе формуле для определения Q.

Оформление отчета

1. Название и цель работы.
2. Исходные данные (m_{чая}, V_{экстракта}).
3. Таблицы данных для калибровочных кривых и исследуемого образца.
4. Графики калибровочных кривых.
5. Подробные расчеты АОА (в мг Рутин/мл чая).
6. Вывод о проделанной работе, полученные значения АОА черного чая.

Контрольные вопросы

1. Что понимают под «суммарной антиоксидантной активностью» (АОА)? Какие вещества в чае вносят основной вклад в эту величину?

2. Опишите принцип кулонометрического титрования с электрогенерацией титранта. В чем преимущества этого метода для определения АОА по сравнению с другими методами?

3. Запишите уравнения электрохимических реакций, протекающих на аноде и катоде в данной работе. Какое вещество является титрантом и как оно образуется?

4. Почему для определения АОА используют именно генерацию брома? С какими функциональными группами антиоксидантов реагирует бром?

5. Для чего в методике используется стандартный образец рутина? Опишите процедуру калибровки и расчет коэффициента пересчета К.

Рекомендуемая литература

1. Основы аналитической химии. В 2т. Т.2; под ред. Ю.А.Золотова. – 5-е изд. стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 384 с.
2. Руководство по эксплуатации комплекта для автоматического кулонометрического титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования.
3. Руководство для лабораторно-практических работ по аналитической химии. Физико-химический анализ. Брынских Г.Т., Михеева Л.А. -Ульяновск: УлГУ, 2019. – 70с.
4. ДМИТРИЕВИЧ И.Н., ПРУГЛО Г.Ф., ФЁДОРОВА О.В., КОМИССАРЕНКОВ А.А. Физико-химические методы анализа. Ч.I. Электрохимические методы анализа: учебное пособие для студентов заочной формы обучения/ СПб ГТУРП. - СПб, 2014.-78 с.
5. Электрохимические методы анализа: руководство к лабораторному практикуму: [учеб.- метод. пособие] / [Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова, Н. В. Лакиза, Е. Л. Лебедева]; М-во образования и науки РФ, УФУ — Екатеринбург: Изд-во УФУ, 2014. — 136 с.

Лабораторная работа №14.

Определение суммарной антиоксидантной и оксидантной активности в ягодах

Цель работы: Определение суммарной антиоксидантной активности и оксидантной активности (АОА) в ягодах с помощью метода кулонометрического титрования.

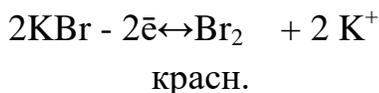
1. Антиоксидантная и оксидантная активность

○ **Суммарная антиоксидантная и оксидантная активность:** Мера общей способности веществ (в данном случае, полифенолов и катехинов чая) **нейтрализовать свободные радикалы** или **восстанавливать** окисленные субстраты. Высокое значение АОА указывает на сильные защитные свойства.

2. Принцип кулонометрического титрования:

Принцип: Определение суммарной антиоксидантной и оксидантной активности в черном чае основано на электрогенерации ионов Br_2 из KBr на аноде.

На аноде



На катоде: $2H_2O + 2\bar{e} \leftrightarrow H_2\uparrow + OH^-$

В растворе: $K^+ + OH^- \leftrightarrow KOH$

В течение времени выдержки все вещества, обладающие антиоксидантными свойствами, прореагирует с избытком брома. После завершения титрования избыток ионов OH^- создает в растворе щелочную реакцию, что обнаруживается визуально по изгибу кривой титрования при потенциометрической индикации. Для повышения электропроводимости раствора добавляется индифферентный сильный электролит.

Реактивы и оборудование

- Раствор спиртового раствора стандартного образца рутина (0,05 г растворяют в этиловом спирте и доводят до 100 мл);
- Раствор фонового электролита, (2,35 мл $H_2SO_{4\text{конц}}$ + 11,9 г KBr и доводят до 500 мл);

- Установка для кулонометрического титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования;
- Генераторный Pt электрод — пластины размером 1x1 см;
- Бипотенциометрический электрод;
- Мерная колба вместимостью 100 мл;
- Пипетка вместимостью 10 мл.

Алгоритм работы:

1. Сборка установки и подготовка электролита

- Прибор включить в сеть и подготовить его к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации (Приложение Б). Включить компьютер и запустить программное обеспечение «Эксперт-00х».
- Соберите кулонометрическую ячейку. Поместите 50-70 мл фонового электролита (KBr) в титровальный стакан.
- Погрузите в раствор генерирующий анод, вспомогательный катод (изолирован в катодную камеру), и индикаторный электрод (бипотенциометрический).
- Установите на кулонометре постоянную, точно известную силу тока (5.00 мА).

2. Проведение титрования

Отбор пробы:

- Точную навеску образца ягод (0,020-0,200 г) и перенесите в титровальную ячейку.
- Титрование ведут при токе 5 мА до появления изгиба на кривой титрования используя потенциометрический метод индикации конечной точки титрования.
- После появления на дисплее прибора сообщение «Введите пробу» необходимо внести в анодную камеру аликвоту калибровочного раствора государственного стандартного образца рутина в этиловом спирте, а затем и исследуемый образец ягод в твердом измельченном состоянии (0.020-0.200 г). После того, как все вещества, обладающие антиоксидантными свойствами, прореагирует с избытком брома (10-100 с). Избыток брома, численно равен количеству внесенных в пробе антиоксидантных веществ.

○ После завершения титрования избыток ионов OH^- создает в растворе щелочную реакцию, что обнаруживается визуально по изгибу кривой титрования при потенциометрической индикации.

○ Полученные данные будут выводиться в диалоговом окне программы Эксперт-00х.

Обработка результатов:

Расчет

Для вычисления суммарной антиоксидантной активности в анализируемой пробе ягод необходимо провести вычисления:

• в количестве электричества – кулонах, затрачиваемое на 100 г твердой пробы вычисляют по формуле:

$$Q = (100It) / m,$$

где I – сила тока (в зависимости от диапазона измерений); t – время достижения конечной точки титрования, с;

m – масса твердой пробы, г.

Суммарную антиоксидантную активность в пересчете на г рутина на 100 см^3 жидкой пробы вычисляют по формуле:

$$X = KQ$$

где Q – суммарная антиоксидантная активность анализируемой пробы в количестве электричества – кулонах.

K – коэффициент пересчета, определяемый при калибровке электролитической ячейки кулонометра (в г рутина на 1 кулон) вычисляют по формуле:

$$K = C/Q_2,$$

где C – концентрация рутина в стандартном растворе в г на 100 см^3 раствора;

Q_2 – суммарная антиоксидантная активность стандартного раствора рутина в кулонах на 100 см^3 раствора, вычисленная по приведенной в данном разделе формуле для определения Q .

Оформление отчета:

1. Название и цель работы.
2. Исходные данные ($m_{\text{ягод}}$ для каждого метода).
3. Таблицы данных и графики калибровочных кривых.

4. Подробные расчеты АОА (в экв. рутина/г).
5. Вывод о проделанной работе, полученном значении АОА исследованных ягод.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение «суммарной антиоксидантной активности» (АОА). Что характеризует эта величина и почему она важна для оценки качества пищевых продуктов, в частности, ягод?
2. В чем заключается физико-химический принцип кулонометрического титрования?
3. Опишите электрохимические процессы, протекающие на аноде и катоде в ходе вашего эксперимента. Какое вещество является титрантом и как оно генерируется?
4. Почему в качестве фонового электролита используется раствор серной кислоты (H_2SO_4) и бромида калия (KBr)? Какую роль играет каждый из этих компонентов?
5. Какова роль индифферентного электролита (KBr) в данной ячейке? Что произойдет с электропроводностью и ходом титрования, если его концентрация будет недостаточной?

Рекомендуемая литература

1. Основы аналитической химии. В 2т. Т.2; под ред. Ю.А.Золотова. – 5-е изд. стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 384 с.
2. Руководство по эксплуатации комплекта для автоматического кулонометрического титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования.
3. ДМИТРИЕВИЧ И.Н., ПРУГЛО Г.Ф., ФЁДОРОВА О.В., КОМИССАРЕНКОВ А.А. Физико-химические методы анализа. Ч.I. Электрохимические методы анализа: учебное пособие для студентов заочной формы обучения/ СПб ГТУРП. - СПб, 2014.-78 с.
4. Электрохимические методы анализа: руководство к лабораторному практикуму: [учеб.- метод. пособие] / [Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова, Н. В. Лакиза, Е. Л. Лебедева]; М-во образования и науки РФ, УФУ — Екатеринбург: Изд-во УФУ, 2014. — 136 с.

Правила работы на комплекте для автоматического кондуктометрического титрования «Титрион-2»

- 1) Включите весы, нажав на кнопку включения (чаша весов должна быть пустой).
- 2) Заполните стакан раствором титранта и установите его в центре чаши весов.

3) Установите анализируемый раствор на магнитную мешалку, предварительно опустив в него магнитный якорь. Установите необходимую скорость перемешивания раствора. **Перед включением мешалки убедитесь, что ни электроды, ни трубка перистальтического насоса не касаются внутренних стенок стакана и магнитного якоря.**

- 4) Включите кондуктометр нажатием в течение двух секунд кнопки включения.

Для перехода к списку режимов титрования необходимо нажмите кнопку «Ф2» в приветственном диалоговом окне на дисплее кондуктометра.

- 5) Выберите необходимый режим, **кнопки соответствующие выбору режима указаны рядом с названием режима** («2 – Регистрация кривой» нажатием кнопки «N²»), установите необходимые параметры в соответствии с методикой определения:

- Плотность раствора титранта;
- Установление значения точки эквивалентности – 80-700;
- Установка значения зоны - 0

Параметров дозирования титранта устанавливаются так, чтобы вне зоны ТЭ подавался больший объем порций титранта V1 и продолжительности пауз S1 меньше, а в зоне ТЭ меньший объем порций V2 и продолжительности пауз S2 больше.

После установки данных параметров желательно выполнить «предварительное» титрование, для установление приблизительного положения ТЭ на кривой титрования. По полученной кривой можно уточнить установленные ранее значения ТЭ, зоны, объема порций и продолжительности пауз вне зоны и в зоне. После уточнения этих параметров повторяют титрование.

6) Заполнить трубки насоса раствором титранта необходимо нажатием кнопки «ТК», при этом на дисплее отобразится окно «Прокачка титранта». Нажмите кнопку «ВВОД» для включения насоса и заполнения трубки раствором титранта. Перед прокачкой необходимо заменить стакан с анализируемым раствором на стакан для слива и проверить, чтобы противоположный конец трубки был опущен в раствор титранта. Анализатор подаст характерный звуковой сигнал и на дисплее отобразится анимированная картинка.

После удаления пузырьков воздуха и заполнения трубки раствором титранта нажмите кнопку «ВВОД» или «ОТМ» для остановки прокачки.

7) Установите стакан с анализируемым раствором.

8) Включите компьютер, запустите приложение «Эксперт-00х» и подключите прибор.

9) Нажатием кнопки «ВВОД» включите насос и начнётся подача титранта в анализируемый раствор. В левом нижнем углу дисплея отобразится измеряемое значение электрической проводимости раствора в мкСм, а в правом нижнем углу – значение объёма раствора титранта, израсходованного на титрование на данный момент. В программе «Эксперт-00х» строится кривая титрования в координатах удельная электропроводность, мкСм - $V_{\text{титранта}}$, мл.

После достижения указателем правой границы шкалы, прибор подаст короткий звуковой сигнал и отобразит на дисплее надпись «Титрование окончено». В нижней части дисплея зафиксируются значения электрической проводимости раствора в мкСм на момент окончания титрования и объёма израсходованного титранта.

Для временного прерывания или досрочного завершения титрования нажмите кнопку «ОТМ».

Завершение работы на титраторе.

По завершению работы необходимо освободить от раствора титранта трубку перистальтического насоса: приподнимите держатель трубки насоса, чтобы её конец оказался на воздухе, и проведите прокачку до опустошения трубки.

Снимите стакан с титрантов с весов и откройте крышку перистальтического насоса, чтобы не пережимать трубки долгое время.

Электродную систему, стаканы и магнитный якорь необходимо тщательно промыть и промокнуть фильтровальной бумагой. Выключите все устройства и сетевой фильтр.

Правила работы на комплекте для автоматического потенциометрического титрования «Титрион-1»

1) **Включите весы нажав на кнопку включения** (при включении чаша весов должна быть пустой).

2) **Установите стакана с раствором титранта в центре чаши весов.**

3) Опустите в анализируемый раствор магнитный якорь и установите его на поверхность магнитной мешалки. Поворотом ручки регулировки скорости по часовой стрелке установите необходимую скорость перемешивания раствора. **ВНИМАНИЕ!** Ни электроды, ни трубка перистальтического насоса не должны касаться внутренних стенок стакана и магнитного якоря.

4) Включите кондуктометр нажатием в течение двух секунд кнопки включения.

Для перехода к списку режимов титрования необходимо нажмите кнопку «Ф2» в приветственном диалоговом окне на дисплее кондуктометра.

5) Выберите необходимый режим, **кнопки соответствующие выбору режима указаны рядом с названием режима** («2 – Регистрация кривой» нажатием кнопки «N²»), установите необходимые параметры в соответствии с методикой определения нажатием кнопки клавиатуры, соответствующей обозначению параметра:

- Плотность раствора титранта;
- Установление значения точки эквивалентности – 80-700;
- Установка значения зоны – 0.

Установка параметров дозирования титранта (вне зоны устанавливаются больший объем порций титранта V1 и меньший объем порций в зоне ТЭ V2 и продолжительности пауз S1 (вне зоны меньше) и S2 (в зоне больше)).

После установки данных параметров желательно выполнить «предварительное» титрование, для установления приблизительного положения ТЭ на кривой титрования. По полученной кривой можно установить такие значения ТЭ, зоны, объема порций и продолжительности пауз вне зоны и в зоне, чтобы на участке излома кривой титрования дозирование титранта выполнялось

малыми порциями с продолжительными паузами. После уточнения этих параметров повторяют титрование.

6) Заполнить трубки перистальтического насоса раствором титранта необходимо нажатием кнопки «ТК», при этом на дисплее отобразится окно «Прокачка титранта»:

(перед прокачкой стакан с анализируемым раствором необходимо заменить стаканом для слива). Противоположный конец трубки насоса должен быть погружен в раствор титранта. Нажмите кнопку «ВВОД» для включения насоса и заполнения трубки раствором титранта. Анализатор подаст характерный звуковой сигнал и на дисплее отобразится анимированная картинка.

После удаления пузырьков воздуха и заполнения трубки раствором титранта нажмите кнопку «ВВОД» или «ОТМ» для остановки прокачки.

7) Установите стакан с анализируемым раствором.

8) Включите компьютер, запустите приложение «Эксперт-00х» и подключите прибор.

9) Нажатием кнопки «ВВОД» включите насос, и начнётся подача титранта в анализируемый раствор. В левом нижнем углу дисплея отобразится измеряемое значение электрической проводимости раствора в мкСм, а в правом нижнем углу – текущее значение объёма раствора титранта, израсходованного на титрование. В программе «Эксперт-00х» строится кривая титрования в координатах удельная электропроводность, мкСм - $V_{\text{титранта}}$, мл.

После достижения указателем правой границы шкалы, прибор подаст короткий звуковой сигнал и отобразит на дисплее надпись «Титрование окончено». В нижней части дисплея зафиксируются значения электрической проводимости раствора в мкСм на момент окончания титрования и объёма израсходованного титранта.

Если требуется временно прервать или досрочно завершить титрование, не дожидаясь, когда указатель достигнет правой границы шкалы, нажмите кнопку «ОТМ».

Завершение работы на титраторе.

После завершения работы на титраторе необходимо освободить от раствора титранта трубку перистальтического насоса приподняв держатель трубки насоса, чтобы её конец оказался на воздухе и провести прокачку нужно до тех пор, пока трубки не будут опустошены.

Снимите стакан с титрантов с весов и откройте крышку перистальтического насоса, чтобы не пережимать трубки долгое время.

Электродную систему, стаканы и магнитный якорь необходимо тщательно промыть и промоукнуть фильтровальной бумагой (кондуктометрический датчик хранится в воздушно-сухом виде). Выключите все устройства и сетевой фильтр.

Правила работы на комплекте автоматического фотометрического титрования «Титрион-3»

1) Включите весы нажав на кнопку включения (при включении чаша весов должна быть пустой).

2) Установите стакан с раствором титранта в центре чаши весов.

3) Установите стакан с анализируемым раствором в фотометрическую ячейку таким образом, чтобы ничего не мешало прохождению светового потока. Погрузите в раствор магнитный якорь и включите магнитную мешалку. Опустите трубку перистальтического насоса для подачи титранта, чтобы она не касалась внутренней стенки стакана и вращающегося якоря магнитной мешалки.

4) Включите фотометр «Эксперт-003» нажатием и удержанием в течение двух секунд кнопки включения.

5) Установите режим работы нажатием кнопки «Ф2». Перейдя к списку режимов титрования выберите режим «4 -Титрион». Далее необходимо выбрать режим «2 – Регистрация кривой» нажатием соответствующей кнопки «N²». Установите необходимые параметры путем нажатия соответствующих кнопок клавиатуры.

- Плотность раствора титранта;
- Установление значения точки эквивалентности;
- Установка значения зоны - 0

Установка параметров дозирования титранта. Как правило, вне зоны ТЭ устанавливаются большие значения объема порций титранта V1 и меньшие значения продолжительности пауз S1, а в зоне ТЭ – меньшие значения объема порций титранта V2 и большие значения продолжительности пауз S2.

После установки данных параметров необходимо выполнить «предварительное» титрование с целью установления приблизительного положения ТЭ, а потом уточнить введенные ранее параметры дозирования титранта.

6) Заполнить трубки перистальтического насоса раствором титранта необходимо нажатием кнопки «ТК», при этом на дисплее отобразится окно «Прокачка титранта»:

(перед прокачкой стакан с анализируемым раствором необходимо заменить стаканом для слива). Противоположный конец трубки насоса должен быть погружен в раствор титранта. Нажмите кнопку «ВВОД» для включения насоса и заполнения трубки раствором титранта. Анализатор подаст характерный звуковой сигнал и на дисплее отобразится анимированная картинка.

После удаления пузырьков воздуха и заполнения трубки раствором титранта нажмите кнопку «ВВОД» или «ОТМ» для остановки прокачки.

7) Установите стакан с анализируемым раствором.

8) Включите компьютер, запустите приложение «Эксперт-00х» и подключите прибор.

9) Нажатием кнопки «ВВОД» включите насос и начнётся подача титранта в анализируемый раствор. В левом нижнем углу дисплея отобразится измеряемое значение оптической плотности раствора, а в правом нижнем углу – текущее значение объёма раствора титранта, израсходованного на титрование. В программе «Эксперт-00х» строится кривая титрования в координатах водородный показатель, А -V титранта, мл.

После достижения указателем правой границы шкалы, прибор подаст короткий звуковой сигнал и отобразит на дисплее надпись «Титрование окончено». В нижней части дисплея зафиксируются значения водородного показателя на момент окончания титрования и объёма израсходованного титранта.

Если требуется временно прервать или досрочно завершить титрование, не дожидаясь, когда указатель достигнет правой границы шкалы, нажмите кнопку «ОТМ».

Завершение работы на титраторе.

По завершении работы на титраторе полностью освободите трубку перистальтического насоса от раствора титранта., приподняв трубку и проведя прокачку воздухом. Откройте крышку перистальтического насоса, чтобы трубки не были пережатыми долгое время.

Опустошите стаканы с растворами титранта и проанализированным веществом, тщательно промойте стаканы и якорь магнитной мешалки дистиллированной водой. Отключите все устройства и переведите клавишу выключателя сетевого фильтра в положение «ВЫКЛ».

Правила работы на кулонометрическом анализаторе «Эксперт-006»

1) Включите анализатор, нажав на клавишу «ВКЛ» на панели анализатора «Эксперт-006».

2) Установите/откорректируйте, при необходимости, параметры работы нажав клавишу «ПРМ», для просмотра используют клавиши $\leftarrow \rightarrow$ для задания разности потенциалов используется клавиши «ЧИСЛ» для смены диапазона используются клавиши «Ф1» и «ПРМ».

Ток генерации:

Уровень уменьшения, мВ – при достижении этого уровня начнется процесс электролиза - пропускание тока через фоновый раствор электролита. После внесения в ячейку пробы анализируемого вещества значение потенциала индикаторной системы увеличивается поскольку уменьшается количество вещества сгенерированного на электроде в ходе протекания реакции.

Уровень измерения, мВ – установка «исходного» и «конечного» значений индикаторной системы. Если первоначальное реальное значение отличается от заданного, то после запуска измерений клавишей «ИЗМ 4» титратор, автоматически пропуская через фоновый раствор электролита начальный ток, автоматически доводит состояние индикаторной системы до указанного значения. Таким образом, далее в процессе кулонометрического титрования будет производиться определение антиоксидантов, реагирующих с генерируемыми радикалами брома, только внесенные с анализируемой пробой. «Исходное» значение в тоже время является «конечным», т.е. процесс электролиза происходит до тех пор, пока состояние индикаторной системы не будет равным «исходному» значению.

Ток 5 мА – точное значение максимальной силы основного тока электролиза 1-5 мА, в частности, используемого для диапазона 0-10 мг суммарного содержания антиоксидантов в пробе.

Ток 50 мА – точное значение максимальной силы основного тока электролиза 1-50 мА, в частности, используемого для диапазона 0-100 мг содержания антиоксидантов в пробе.

Начальный ток, % - значение силы тока в процентах от максимального тока диапазона. Начальный ток пропускается через электролит до внесения пробы для достижения заданных начальных условий. Для изменения нажать «ЧИСЛ».

Основной ток, % - значение силы тока в процентах от максимального тока диапазона. Основной ток используется для проведения основной стадии (~ 90ч98 %) электролиза, пока разность потенциалов индикаторной системы не снизилась до «уровня уменьшения». Для изменения нажать «Ф1».

Конечный ток, % - значение силы тока в процентах от максимального тока диапазона. Конечный ток используется для проведения финальной стадии (~ 2ч10 %) электролиза после снижения разности потенциалов индикаторной системы ниже «уровня уменьшения». Для изменения нажать «ПРМ».

Время перемешивания, с – промежуток времени между достижением разности потенциалов индикаторной системы «уровня уменьшения» (порог срабатывания) после внесения пробы и началом пропуска основного тока, предназначенный для гомогенизации анализируемого раствора перемешиванием. Для ввода требуемого значения нажать «ЧИСЛ»

Выполнение измерений массы вещества

Заполните кулонометрическую ячейку раствором фонового электролита, полностью погрузив металлические части генераторных и индикаторных электродов в раствор.

Для перехода к измерениям нажмите кнопку «ИЗМ», на дисплее в квадратных скобках появится символ «i», что говорит о том, что через генераторные электроды течет ток, и нет обрыва цепи, если же на дисплее появится символ «x», то имеется обрыв цепи. Через раствор фонового электролита будет пропускаться начальный ток до достижения «уровня измерения» и сообщение «Установить в начало» сменится сообщением «Введите пробу».

Пробу анализируемого вещества вносят в анодную камеру кулонометрической ячейки согласно методике. Индикаторной системой будет зарегистрировано появление воды в ячейке и после достижения «уровня уменьшения» появится сообщение «Перемешивание» и анализатор начнет отсчет времени перемешивания, а после на дисплее появится сообщение «Измерение» и через электролит будет пропускаться ток до достижения «уровня уменьшения». От «уровня уменьшения» до «уровня измерения» кулонометрическое титрование

проводится при конечном токе и после измерения на дисплее будет показан результат измерений.

После завершения работ на приборе его выключают нажатием «ОТКЛ». Генераторные электроды и электрод бипотенциометрической индикаторной системы кулонометрической ячейки промывают дистиллированной водой и между измерениями хранят в воздушно-сухом виде, а комбинированный рН-электрод или стеклянный и хлорид-серебряный промывают дистиллированной водой и хранят в растворе HCl.

СОСТАВИТЕЛИ:
Омарова П.Х., Османова М.М.

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ АНАЛИЗА В МЕДИЦИНЕ»**

Методическое пособие

Подписано в печать 30.10.2025 г. Бумага офсетная.
Формат 60x84'16. Гарнитура «Times New Roman».
Печать лазерная. Усл. печ. л. 8
Тираж 100 экз.
ФГБОУ ВО ДГУ

369000, г. Махачкала, ул. Дзержинского, 12/2