

**Федеральное агентство по образованию**

**Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования**

**«САНКТ – ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ»**

**А.А.КОМИССАРЕНКОВ  
Г.Ф.ПРУГЛО**

# **КОНДУКТОМЕТРИЯ И ВЫСОКОЧАСТОТНОЕ ТИТРОВАНИЕ**

**УЧЕБНО - МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ**

**Санкт-Петербург  
2009**

УДК 543.06 (075)

ББК 35я7

П 850

Кондуктометрия и высокочастотное титрование: учебно-методическое пособие/ Комиссаренков А.А., Г.Ф.Пругло Г.Ф.; ГОУ ВПО СПбГТУРП.СПб., 2009. -42 с.

Учебно-методическое пособие направлено на закрепление теоретического материала и формирование практических навыков по дисциплине «Физико-химические методы анализа». Изложены теоретические основы и аналитические возможности кондуктометрии и высокочастотного титрования, приведены подробные методики проведения лабораторных работ и перечень инновационных работ. Предназначено для студентов всех форм обучения химико-технологического и инженерно-экологического факультетов по специальностям: 240100 «Химическая технология и биотехнология», 240401 «Химическая технология органических веществ», 240406 «Технология химической переработки древесины», 240501 «Химическая технология высокомолекулярных соединений», 261201 «Технология и дизайн упаковочного производства», 280200 «Защита окружающей среды» (бакалавриат), 280201 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов».

Рецензенты: канд. хим. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии СПбГТУРП Осовская И.И.;  
канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии СПбГТУРП Михайлова И.С.

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским Советом в качестве учебно-методического пособия

Редактор и корректор Т.А.Смирнова  
Техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2009 г., поз. 129

---

Подп. к печати 25.11.2009 г. Формат 60x84/16. Бумага тип. №1. Печать офсетная.

Печ. л. 2,5 Уч.-изд. л. 2,5 Тираж 200 экз. Изд. № 129. Цена "С". Заказ №

---

Ризограф ГОУВПО Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.

- © А.А.Комиссаренков, Г.Ф.Пругло,2009
- © Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, 2009

## Содержание

Введение.....	4
1. Основные понятия кондуктометрии.....	6
2. Кондуктометрическое титрование.....	10
3. Высокочастотная неконтактная кондуктометрия.....	15
3.1. Принципы метода неконтактной кондуктометрии.....	-
3.2. Основы высокочастотного титрования (ВЧТ).....	-
3.3. Аппаратура высокочастотного титрования.....	23
3.4. Области применения кондуктометрии.....	24
3.4.1. Особенности аналитического использования кондуктометрии.....	-
3.4.2. Оценка качества дистиллированной воды.....	-
3.4.3. Кондуктометрическое титрование.....	25
3.4.4. Оценка засоления почв.....	26
3.4.5. Определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ).....	27
4. Выполнение лабораторных работ.....	28
4.1. Описание высокочастотного лабораторного титратора ТБ-6Л.....	-
4.2. Подготовка прибора к работе.....	-
4.3. Общие правила работы с прибором.....	29
4.4. Порядок выполнения работ по высокочастотному титрованию.....	-
5. Техника безопасности при выполнении лабораторных работ.....	31
6. Лабораторные работы.....	-
6.1. Лабораторная работа № 1 «Определение сильной кислоты».....	-
6.2. Лабораторная работа № 2 «Определение ионов железа».....	32
6.3. Лабораторная работа № 3 «Определение фенола».....	-
6.4. Лабораторная работа № 4 «Определение компонентов белого и черного щелока варки древесного сырья».....	34
6.5. Лабораторная работа № 5 «Определение в сульфатном мыле массовой доли жирных, смоляных и нефтяных кислот».....	36
7. Метод высокочастотного титрования в аналитической химии лесохимического комплекса (перечень заданий инновационных НИРС).....	38
8. Требования к оформлению отчёта.....	-
Библиографический список.....	39
Приложения.....	40

## Введение

Кондуктометрия (от англ. conductivity – электропроводность и греч. μετρο - измеряю) - совокупность электрохимических методов анализа, основанных на измерении электропроводности в жидких электролитах, которая пропорциональна их концентрации.

Кондуктометрия нашла широкое применение для исследования растворов, расплавов, твердых и жидких чистых веществ, для количественного анализа - в аналитической химии, а также для автоматизации технологических процессов с использованием разнообразных вариантов кондуктометрии.

Методы кондуктометрии бывают постоянно-токовые и переменнотокковые. Последние могут быть низкочастотными (частота тока  $<10^5$  Гц) или высокочастотными ( $>10^5$  Гц). Различают контактную и бесконтактную кондуктометрию в зависимости от наличия или отсутствия контакта между электролитом и выходными цепями измерительного прибора. Наиболее распространены контактный низкочастотный и бесконтактный высокочастотные методы.

Достоинствами кондуктометрии являются: высокая чувствительность (нижняя граница определяемых концентраций  $\sim 10^{-4}$ -  $10^{-5}$ М), достаточно высокая точность (относительная погрешность определения 0,1-2 %), простота методик, доступность аппаратуры, возможность исследования окрашенных и мутных растворов, а также возможность автоматизации анализа.

Современная кондуктометрия - это совокупность большого числа методов измерения преимущественно активной составляющей импеданса, то есть полного сопротивления ячейки, которая определяется электропроводностью электролита, находящегося в ячейке в виде истинных (водных или неводных) или коллоидных (суспензий, эмульсий и т.п.) растворов или в виде расплавов.

Существует три группы кондуктометрических методов:

1-кондуктометрия в физических и физико-химических исследованиях как один из методов изучения строения чистого вещества, растворов и кинетики физико-химических процессов;

2-аналитическая кондуктометрия, включая автоматические методы, применяемые для контроля производственных процессов, как один из методов электрохимического анализа вещества;

3-кондуктометрическое титрование, включая автоматические методы кондуктометрического титрования, как один из методов объемного химического анализа, при котором точка эквивалентности устанавливается кондуктометрически.

Первая группа кондуктометрических методов находит следующее применение:

1. При определении электропроводности (ЭП) различных систем:

- расплавов различных солей в физико-химическом анализе двойных, тройных и многокомпонентных систем;
- истинных водных растворов – кислот, оснований и солей в физико-химическом анализе двух-, трех- и многокомпонентных систем; для определения растворимости солей;
- коллоидных растворов – зольей, гелей, эмульсий, почвы, теста и т.п.;
- стекол, шлаков и им подобных систем;
- различных веществ в твердом виде – твердых топлив, катализаторов, карбида кальция, горных пород, абразивных материалов.

2. При определении сопротивления на границах фаз, например твердое тело – раствор.

3. При определении внутреннего сопротивления химических источников тока (гальванических элементов, аккумуляторов).

4. При исследовании кинетики химических реакций, скорости электродных реакций, рекомбинации ионов, быстрых реакций в растворах, гидролиза, гидратации, растворения, процессов схватывания и твердения.

5. При определении ЭП неводных растворов и жидкостей – жидкого аммиака, изолирующих жидкостей, солей в метиловом спирте и смесях метиловый спирт – вода и других неводных и смешанных растворителях.

6. При определении плотности водных растворов электролитов и контроле смешивания потоков жидкостей, при измерении скорости течения воды и определении турбулентных флуктуаций, концентрации, напряжений релаксации в подвижности ионов, чисел переноса, времени релаксации ионов и ионы комплексов, константы ионизации, для контроля активности катализатора.

Вторая группа объединяет следующие области определения концентраций веществ:

1. Общие методы анализа, хроматографический анализ, при анализе промежуточных продуктов и химико-фармацевтических препаратов, пищевых продуктов и биологических веществ, при разделении ионов на ионообменных смолах, стандартизации реагентов для объемного анализа, определение диапазона адсорбции ионообменных смол, определении изменения концентраций различных растворенных веществ, в производстве пластмасс.

2. Газометрию: непрерывное определение – CO, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S, азота в растворах, хлора в воде, кислорода в органических соединениях, в цепях охлаждения ядерных реакторов, малого количества метана в газах.

3. Определение содержания углерода в металлах и других веществах (в стали, почвах и удобрениях).

4. Определение содержания свободных кислот в присутствии солей металлов, склонных к гидролизу, фракций гумуса.

5. Определение содержания солей в водных растворах: контроль засоленности почв, грунтовых и поливных вод и определение солёности морской воды.

6. Определение влажности твердых солей, органических жидкостей, газов, текстильных, листовых и пленочных материалов, почв, песка, зерна и т.д.

7. Определение содержания различных веществ: нерастворимых солей, элементарной серы, извести в основных шлаках, следов аммония, фенола в фенольном сырье, концентрации лака.

Третья группа – кондуктометрическое титрование: общие методы определения конечной точки титрования при реакции нейтрализации, осаждения и комплексообразования в водных и неводных растворах.

Точность измерения должна соответствовать назначению и условиям, в которых будет работать измерительное устройство. Каждая из трех групп кондуктометрии требует применения качественно различных методов по точности измерений, чувствительность и стабильности показаний во времени. Так, например, первая группа кондуктометрии требует для своего осуществления методов и приборов, обладающих наибольшей точностью, высокой чувствительностью, для того, чтобы обеспечить высокую стабильность показаний.

Настоящее учебно-методическое пособие предназначено для студентов и специалистов в области аналитической химии при изучении третьей группы кондуктометрических методов, в частности, высокочастотного кондуктометрического титрования.

## 1. Основные понятия кондуктометрии

Высокочастотное титрование является разновидностью кондуктометрического метода анализа. Измеряемым аналитическим сигналом в кондуктометрии является электрическая проводимость (электропроводность) растворов электролитов.

Различают:

**удельную электропроводность** ( $\kappa$  - каппа) - электропроводность  $1 \text{ м}^3$  раствора, заключенного между плоскими электродами площадью  $1 \text{ м}^2$  на расстоянии  $1 \text{ м}$  друг от друга. Другими словами, это электропроводность электрического проводника площадью сечения  $1 \text{ м}^2$  и длиной  $1 \text{ м}$ . Единицей измерения является сименс/метр (См/м), хотя чаще используются и другие единицы измерения. Например, приборы, измеряющие удельную электропроводность, проградуированы в мкСм/см, а в различных справочниках встречается другая единица измерения –  $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ . (Этот факт не должен смущать, поскольку электропроводность - величина, обратно пропорциональная сопротивлению и  $\text{См/м} = \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ );

**эквивалентную электропроводность** ( $\lambda$  - лямбда) - удельную электропроводность раствора, содержащего  $1 \text{ кмоль}_\pm$  вещества, которую рассчитывают по формуле:

$$\lambda = \kappa / C_N, \text{ где } C_N - \text{концентрация раствора, кмоль}_\pm.$$

Эквивалентная электропроводность измеряется в  $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^2 \cdot \text{кмоль}_\pm^{-1}$  или  $\text{См}^{-1}\cdot\text{м}^2 \cdot \text{кмоль}_\pm^{-1}$

В кондуктометрии необходимо выделить ряд существенных закономерностей.

1. Эквивалентная электропроводность при бесконечно большом разбавлении, т.е. когда концентрация становится бесконечно малой, стремится к некоторому постоянному значению, не зависящему от изменения концентрации электролита, но зависящему только от температуры и природы электролита. Она называется **предельной электропроводностью** и обозначается  $\lambda_0$  или  $\lambda_\infty$ . Это означает, что в разбавленных растворах электропроводность прямо пропорциональна количеству заряженных частиц (ионов).

Для растворов сильных электролитов область предельного разбавления простирается до концентрации  $0,0001 \text{ моль}_\text{э}/\text{дм}^3$ , а с меньшей погрешностью границей предельного разбавления можно считать концентрацию  $0,001 \text{ моль}_\text{э}/\text{дм}^3$ .

При малых концентрациях зависимость эквивалентной электропроводности сильного электролита от концентрации выражается формулой Кольрауша, но ее нельзя использовать для прогноза, поскольку она носит эмпирический характер:

$$\lambda = \lambda_0 - \alpha \sqrt{C_N},$$

где  $\alpha$  – коэффициент, зависящий от природы растворов.

2. Предельная эквивалентная электропроводность  $\lambda_0$  может быть экспериментально определена интерполяцией зависимости  $\lambda = f(C_N)$ . При бесконечном разбавлении  $\lambda_0$  раствора электролита равна сумме эквивалентных электропроводностей (подвижностей) катиона  $\lambda_0^+$  и аниона  $\lambda_0^-$ , входящих в состав электролита:

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

Пользуясь этим определением, легко предсказать электропроводность любого раствора с концентрацией  $C_N$ :

$$\kappa = (\lambda_0^+ + \lambda_0^-) \cdot C_N.$$

Электропроводность раствора, состоящего из смеси различных ионов, рассчитывается по формуле:

$$\kappa = \sum \lambda_{0i} \cdot C_{Ni}.$$

Величины подвижностей различных ионов приводятся в Приложениях 1 и 2.

Например, удельная электропроводность раствора хлористого калия с концентрацией  $0,0005 \text{ моль}_\text{э}/\text{дм}^3$  составляет  $6,505 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$  ( $18^\circ \text{C}$ ), т.к.  $\kappa = (\lambda_0^{\text{K}} + \lambda_0^{\text{Cl}}) \cdot C_N = (0,00655 + 0,00646) \cdot 0,0005 = 6,505 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Полученный результат неплохо согласуется с экспериментальным значением, равным  $6,405 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Однако, приведенные выше расчеты верны только для разбавленных растворов сильных электролитов, так как для сильных и слабых электролитов наблюдается различная зависимость  $\lambda = f(C_N)$ . Это связано с различной зависимостью степени диссоциации от концентрации для сильного и слабого электролитов (рис. 1).

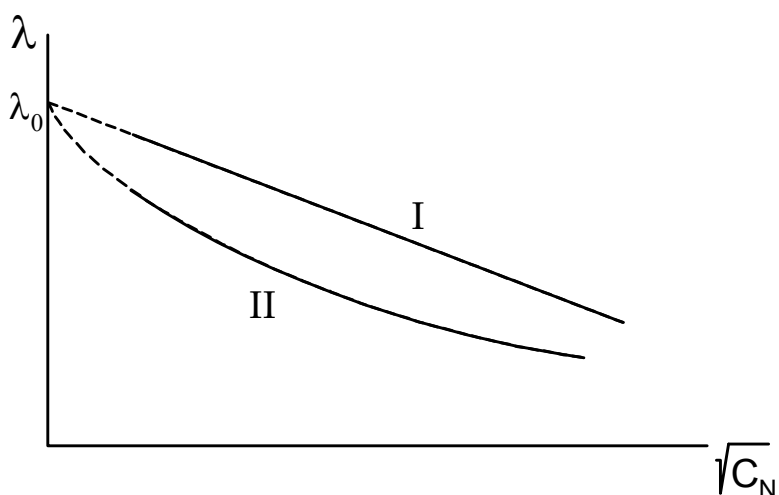


Рис.1. Зависимость эквивалентной электропроводности  $\lambda$  от концентрации  $C_N$  сильного I и слабого II электролитов

Сильные электролиты диссоциируют в водных растворах практически полностью ( $\alpha \approx 1$ ). Подвижности зависят от концентрации, что объясняется силами межмолекулярного взаимодействия и торможения. Поэтому их эквивалентная электропроводность максимальна при бесконечном разбавлении и уменьшается с повышением концентрации.

Слабые электролиты имеют невысокие концентрации ионов ( $\alpha < 1$ ), степень диссоциации возрастает с разбавлением. Удельная электропроводность с ростом концентрации увеличивается, затем может понизиться.

Для слабых электролитов необходимы дополнительные расчеты, связанные с вычислением доли свободных ионов. Например, экспериментально полученная величина эквивалентной электропроводности раствора уксусной кислоты с концентрацией  $0,0001 \text{ моль}_3/\text{дм}^3$  составляет  $10,7 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}_3^{-1}$  ( $18^\circ\text{C}$ ). Расчет дает величину  $34,9 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}_3^{-1}$ . В связи с такими большими различиями необходимо ввести поправку на частичную диссоциацию молекул уксусной кислоты. Уксусная кислота с концентрацией  $0,0001 \text{ моль}_3/\text{дм}^3$  создает кислотность среды  $\text{pH}=4,67$ . При этом степень диссоциации кислоты составляет  $33,9\%$ . Пересчет эквивалентной электропроводности дает уточненную величину  $11,8 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}_3^{-1}$ .

3. Природа электролита и растворителя оказывают большое влияние на подвижность ионов. Эквивалентные электропроводности подавляющего числа ионов близки друг к другу по величине. Анализ экспериментальных данных показывает, что при  $18^\circ\text{C}$  для катионов  $\lambda_0=5,3\pm 1,9 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}_3^{-1}$ , для анионов  $\lambda_0=5,5\pm 2,7 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}_3^{-1}$ . При  $25^\circ\text{C}$  для катионов  $\lambda_0=6,2\pm 2,3 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}_3^{-1}$  и  $\lambda_0 = 6,4 \pm 3,1 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}_3^{-1}$  для анионов. Исключение составляют ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , электропроводности которых аномально высоки (таблица 1).

Таблица 1

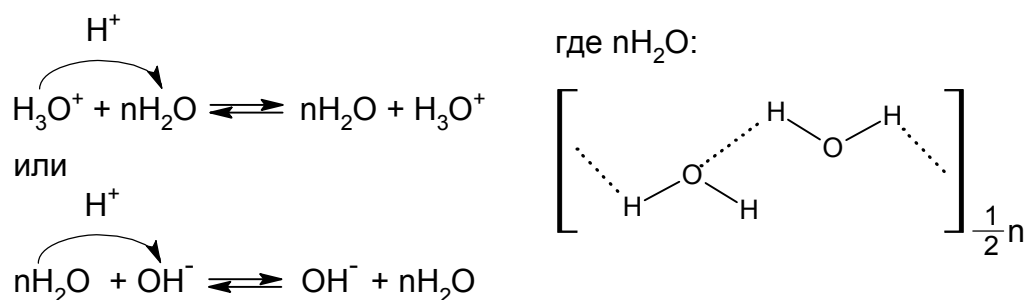


## Величина эквивалентной электропроводности ионов водорода, гидроксидов и цианидов железа

Температура	18 °С	25 °С
Ион	Эквивалентная электропроводность $\lambda_0, \text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}^{-1}$	
H <sup>+</sup>	31,5	34,97
$\frac{1}{3} \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	-	10,09
$\frac{1}{4} \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	-	11,05
OH <sup>-</sup>	17,4	19,76

Аномально высокая подвижность ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> обуславливается эстафетным механизмом передачи заряда с участием молекул воды, когда положительно заряженный ион гидроксония H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> отдает протон H<sup>+</sup> соседним молекулам воды и т.д.

Схему эстафетного переноса заряда можно представить следующим образом:



Эти процессы протекают с такой скоростью, что средняя продолжительность существования иона H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> равна  $\approx 10^{-11}$  с.

4. Температура анализируемого раствора оказывает существенное влияние на величину удельной электропроводности. В настоящее время не существует способа удовлетворительного описания влияния температуры на электропроводность, что связано с большим влиянием индивидуальной природы растворенных веществ на температурный коэффициент: при повышении температуры на один градус удельная электропроводность раствора в среднем увеличивается на 1 – 2,5%.

Для большинства солей нижним пределом измерения является электропроводность раствора с концентрацией  $8 \cdot 10^{-7}$  моль<sub>э</sub>. Для кислот предел обнаружения равен  $2 \cdot 10^{-7}$  моль<sub>э</sub>.

Различают прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование.

Прямой кондуктометрический метод основан на зависимости электропроводности от концентрации ионов. Используя стандартные растворы, строят графики зависимости  $\lambda = f(C_N)$ , по которым затем находят искомую концентрацию по величине измеренной электропроводности. Однако, элек-

тропроводность – величина аддитивная, т.е. равна сумме вкладов всех электропроводящих компонентов системы. Метод используют в аналитических лабораториях лишь для определения некоторых компонентов, например,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Чаще измерение электропроводности проводят для характеристики общего солесодержания растворов, а также для контроля качества дистиллированной воды, для которой нормой, установленной ГОСТом, является электропроводность не выше 0,005 мСм/см.

## 2. Кондуктометрическое титрование

На практике для определения индивидуальных веществ и смесей используют кондуктометрическое титрование – метод анализа, в котором точку эквивалентности устанавливают по резкому изменению электропроводности при титровании. Кондуктометрическое титрование обладает большими аналитическими возможностями. Применение титранта - реагента, способного взаимодействовать только с определенным ионом, повышает селективность метода. В титровании используются реакции нейтрализации, осаждения, реже окисления – восстановления, комплексообразования.

Изменение электропроводности при титровании изображают графически в виде кондуктометрических кривых (рис.2). Вид кривой титрования зависит от природы взаимодействующих электролитов и подвижности ионов в растворе.

### Условия выполнения анализа

1. Для регистрации аналитического сигнала (сопротивления) применяют два одинаковых платиновых электрода.

2. Для расчета удельной электропроводности необходимо знать константу электролитической ячейки. Она зависит от формы ячейки, ее геометрических размеров, объема раствора, природы растворителя, температуры, площади электродов, расстояния между ними, а также материала, из которого они изготовлены. Константу ячейки находят экспериментально, поэтому при измерениях все указанные параметры должны быть строго постоянны.

3. При измерениях обязательно термостатирование кондуктометрической ячейки, что позволяет увеличить в несколько раз точность кондуктометрического титрования, которая без этого условия составляет 2-3 %.

4. Скорость перемешивания раствора должна быть постоянной.

Для целей количественного анализа кондуктометрическое титрование используют при определении кислот, оснований и их смесей.

Пример: определение концентрации кислот, например, HCl. Титрант – сильное основание NaOH. В основе определения лежит реакция нейтрализации:

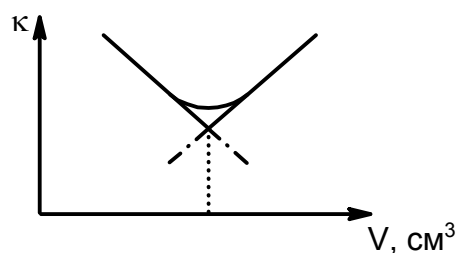
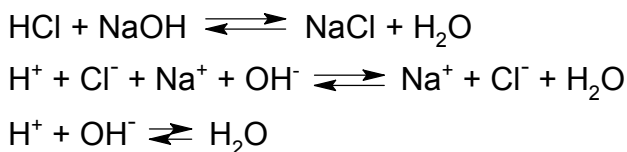
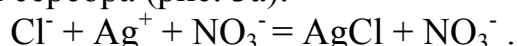


Рис. 2. Кривые титрования сильной кислоты сильным основанием

Точка эквивалентности на графике (рис.2) находится пересечением двух прямых. Одна прямая (до точки эквивалентности) отражает изменение концентрации анализируемого иона и ионов титранта в растворе электролита, а другая (после точки эквивалентности) является следствием увеличения концентрации ионов титранта. Электропроводность линейно уменьшается до точки эквивалентности за счёт появления в растворе при добавлении титранта ионов  $\text{Na}^+$ , характеризующихся малой подвижностью, взамен ионов  $\text{H}^+$  с большей подвижностью. В точке эквивалентности в растворе присутствуют только ионы  $\text{Na}^+$  и электропроводность минимальна. Следующая порция титранта вызывает линейный рост электропроводности, т.к. в растворе появляются более подвижные ионы  $\text{OH}^-$ , которые уже не могут взаимодействовать с ионами  $\text{H}^+$ , поскольку кислота полностью нейтрализована при титровании до точки эквивалентности.

Однако не всегда кривая титрования имеет такой вид. На рис. 3 приведены в качестве примера кривые титрования, полученные в результате различных аналитических определений.

Пример 1. Определение хлорид – иона с помощью осадительной реакции с нитратом серебра (рис. 3а):



В процессе титрования до точки эквивалентности происходит уменьшение количества ионов  $\text{Cl}^-$ . Увеличение концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  практически не происходит, так как серебро осаждается ионом  $\text{Cl}^-$ . В связи с этим можно утверждать, что изменение электропроводности происходит со скоростью, пропорциональной сумме

$$-\lambda_0(\text{Cl}^-) + \lambda_0(\text{NO}_3^-) = -6,55 + 6,17 = -0,38 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}_9^{-1} .$$

Знак '-' перед электропроводностью  $\lambda_0(\text{Cl}^-)$  говорит о том, что концентрация  $\text{Cl}^-$  в результате титрования уменьшается. Знак '+' перед  $\lambda_0(\text{NO}_3^-)$  свидетельствует об увеличении концентрации  $\text{NO}_3^-$ .

Полученное в итоге отрицательное число указывает на уменьшение электропроводности раствора при титровании до точки эквивалентности.

После точки эквивалентности электропроводность будет повышаться, так как эту ветвь титрования полностью определяет титрант, т.е. ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ :

$$\lambda_0(\text{Ag}^+) + \lambda_0(\text{NO}_3^-) = 5,436 + 6,17 = 11,606 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}_9^{-1} .$$

Полученное число положительно, что говорит об увеличении электропроводности раствора с каждой порцией титранта.

Пример 2. Титрование ацетата натрия соляной кислотой, которому соответствует кривая титрования (рис. 3б), когда до точки эквивалентности электропроводность раствора будет возрастать, а не убывать, как в предыдущем случае:

$$-\lambda_0(\text{ацетат}) + \lambda_0(\text{Cl}^-) = -3,4 + 6,55 = 3,15 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}^{-1}.$$

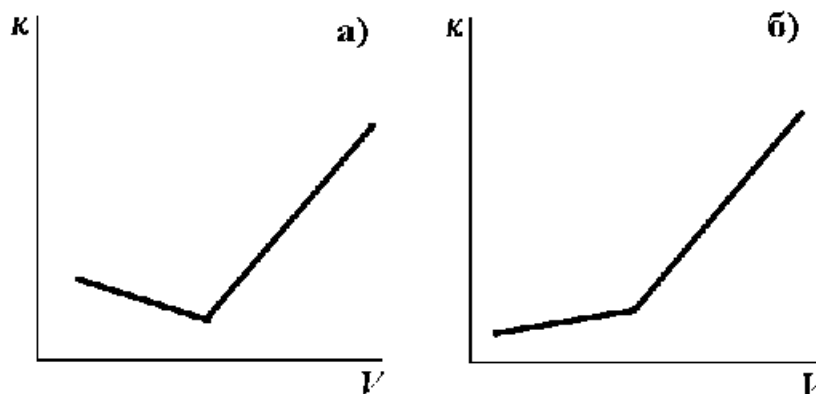


Рис.3. Примеры кривых кондуктометрического титрования

Вид кривых различен, поскольку он определяется разностью эквивалентных электропроводностей анализируемого иона и ионов титранта.

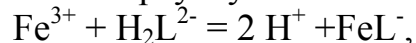
Любое отклонение кривой титрования от описанных выше видов, должно настораживать, так как при этом увеличивается вероятность появления систематических ошибок. Подозрение должны вызывать нелинейные ветви кривой титрования, максимум на кривой титрования и т.п.

Кривая кондуктометрического титрования смеси сильной и слабой кислот имеет два излома, соответствующие двум точкам эквивалентности – первая показывает объем щелочи, пошедшей на реакцию с сильной кислотой, а вторая дает общий объем щелочи, израсходованной на титрование смеси кислот. Аналогично можно оттитровать, например, смесь иодида и хлорида нитратом серебра. Кривая титрования этой смеси также имеет два излома по числу точек эквивалентности. Широкие возможности открывает кондуктометрическое титрование неводных растворов, позволяющее определять 3-4 компонента в одном растворе.

Кондуктометрическая индикация точки эквивалентности может быть также использована в реакциях титрования по методу окисления – восстановления или по методу комплексообразования. Однако возможности кондуктометрии здесь несколько сужаются в связи с тем, что реакцию титрования нередко приходится проводить в присутствии большого количества электролитов (например, в сильноокислой среде, в буферном растворе и т.д.). На фоне большого количества электролитов не всегда удается с достаточной точностью определить изменение электрической проводимости, связанное с

протеканием реакции титрования. Однако в некоторых случаях применение кондуктометрии оказывается достаточно эффективным.

При титровании, например,  $\text{Fe}^{3+}$  раствором комплексона III (двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты) протекает реакция



в результате которой выделяются ионы водорода и электрическая проводимость растет. После точки эквивалентности электрическая проводимость падает, так как выделившиеся ионы водорода связываются анионом



Кривая такого титрования показана на рис. 4.

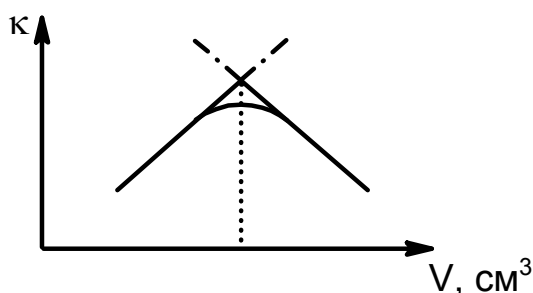


Рис. 4. Кривая кондуктометрического титрования ионов  $\text{Fe}^{3+}$  комплексонам III

Из вышесказанного можно сделать следующие выводы:

1. Электропроводность кислот и щелочей намного выше, чем эквивалентных им по концентрации растворов солей.
2. Прямой кондуктометрический метод не пригоден для анализа многокомпонентных систем, что связано с аддитивным вкладом каждого иона в электропроводность системы в целом, но может быть применен для контроля систем, содержащих один электролит.
3. Так как величина электрической проводимости сильно зависит от температуры, измерительную ячейку следует помещать в термостат и проводить анализ при одной и той же определенной температуре.

Схема установки для проведения кондуктометрического анализа включает в себя измерительную ячейку, состоящую из двух электродов, закрепленных на фиксированном расстоянии, которые погружены в анализируемый раствор, помещенный в сосуд произвольной формы. Для уменьшения поляризации используют электроды с сильной развитой поверхностью из химически стойких материалов. Это обычно платина, покрытая платиновой чернью или графит.

Измерение электропроводности растворов электролитов практически сводится к измерению их сопротивления по мостовой схеме Уитстона обычно на приборе Кольрауша.

Наибольшее значение имеет метод, основанный на применении переменного тока. Для питания схемы применяют источники с частотой 50 – 1000

Гц, чтобы исключить побочные процессы на границе гальванического контакта электрод – анализируемая система, такие как электролиз, поляризация, которые приводят к искажению результатов измерения,

Схема измерения электропроводимости в кондуктометрическом методе анализа представлена на рис. 5.

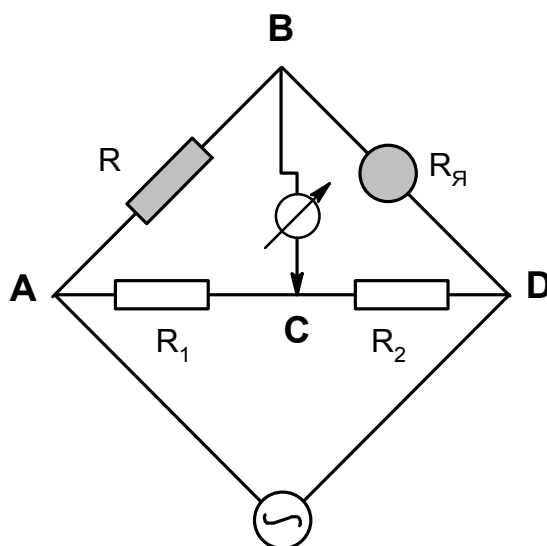


Рис.5. Схема мостика Уитстона для измерения сопротивления

Мостик Уитстона состоит из четырех сопротивлений: измеряемого сопротивления ячейки  $R_j$ , магазина сопротивлений  $R$  и двух сопротивлений реохорда  $R_1$  и  $R_2$ . Ток от источника поступает в точку  $A$ , где разветвляется к точкам  $B$  и  $C$ , через точку  $D$  возвращается к источнику. Амперметр показывает ток между точками  $B$  и  $C$ . С помощью реохордного моста подбирают такое соотношение между переменными сопротивлениями  $R_1$  и  $R_2$ , чтобы ток между точками  $B$  и  $C$  отсутствовал. Тогда  $R_j/R = R_1/R_2$  и сопротивление ячейки рассчитывается по известным величинам сопротивлений  $R, R_1, R_2$ :  $R_j = R(R_1/R_2)$ .

Если в измерительной цепи данной схемы поместить усилитель с большим выходным сопротивлением, чтобы уменьшить силу тока, протекающего через ячейку, появляется возможность использования усиленного электрического сигнала разбаланса моста для подачи на регистрирующий или регулирующий приборы, которые автоматически приводят соотношение  $R_1/R_2$  к уравновешиванию омического баланса моста.

### 3. Высокочастотная неконтактная кондуктометрия

#### 3.1. Принцип метода неконтактной кондуктометрии

Неконтактные методы кондуктометрии отличаются от контактных тем, что в процессе измерения исследуемый электролит не имеет прямого контак-

та с электродами электрической ячейки и связан с цепью сравнения индуктивно или через емкость.

Неконтактные методы разработаны с целью устранения поляризационных явлений на электродах, являющихся следствием протекания электрического тока через поверхность раздела электрод-раствор. Они применяются для анализа концентрированных растворов и для измерений в агрессивных и летучих средах, а также при работе с окрашенными и темными растворами, при образовании осадков и титровании взвесей и эмульсий. Метод удобен в тех случаях, когда реакцию следует проводить в герметичной аппаратуре или в таких условиях, когда контакт электродов с раствором недопустим вследствие, например, возможности катализа и других осложняющих обстоятельств.

К положительным качествам неконтактных методов также относятся: отсутствие возможности взаимодействия между исследуемой системой и материалом электродов и невозможность механического загрязнения электродов (это особенно важно в случае проточной ячейки при применении метода для контроля производственных процессов); возможность исследования процессов, происходящих в системе, находящейся в запаянной ампуле при высокой или низкой температуре, при исследовании фазовых переходов и т.д.

Недостаток неконтактных методов заключается в том, что они не дают возможности производить непосредственные отсчет величин измеренной электропроводности, поэтому часто применяются только для определения относительных изменений величины электропроводности, в основном, в варианте титрования.

### **3.2. Основы высокочастотного титрования (ВЧТ)**

Среди методов титрования, основанных на контроле изменения проводимости ячейки с титруемым раствором в ходе титрования, широко применяется метод высокочастотного кондуктометрического титрования.

При высокочастотном титровании электродов нет вообще, и этим полностью снимается забота об учете или уменьшении электродной поляризации. Ячейку с титруемым раствором и стеклянной мешалкой помещают либо в катушку индуктивности, либо в конденсатор колебательного контура высокочастотного генератора и в процессе титрования записывают показания прибора (часто прибор показывает изменение режима генераторной лампы – изменение ее анодного или сеточного тока).

Для лучшего представления о физических процессах, протекающих в электрохимической ячейке, необходимо рассмотреть принцип работы колебательного контура. Он состоит из катушки индуктивности  $L$  и конденсатора  $C$  (рис. 6). Если каким-нибудь путем зарядить конденсатор и убрать источник тока, то конденсатор будет разряжаться через закорачивающую его катушку. Ток в катушке создаст электромагнитное поле и за счет накопленной в нем энергии ток будет некоторое время протекать в том же направлении (хотя

конденсатор уже разрядился); поэтому конденсатор перезарядится, полярность сменится на обратную. Частота колебания в контуре определяется величинами индуктивности  $L$  и ёмкости  $C$ . Если в контуре (либо в катушке, либо в конденсаторе) будут иметь место потери энергии (например, на нагрев), то колебания (амплитуда тока) будут затухать тем быстрее, чем больше потери (как маятник в вязкой среде). Эти потери моделируются сопротивлением  $R$ , шунтирующим контур.

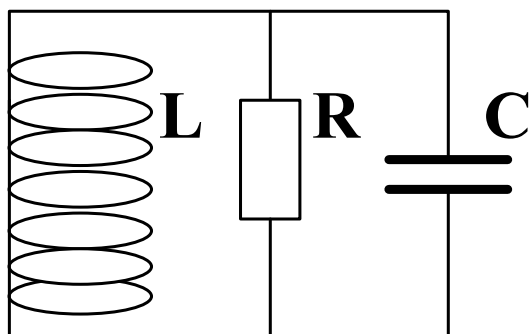


Рис. 6. Эквивалентная схема колебательного контура:  $L$  - катушка индуктивности;  $C$  - конденсатор;  $R$  - шунтирующее сопротивление

Важной характеристикой электрических свойств любого материала, в данном случае состава раствора, являются диэлектрические потери.

Если стаканчик с раствором погрузить либо в катушку, либо между обкладками конденсатора колебательного контура, то величина тока, протекающего через раствор в стаканчике, будет определяться полной проводимостью стаканчика с раствором.

Одним из слагаемых полной проводимости образца является омическая проводимость, обусловленная проводимостью раствора. Наличие этого вида проводимости можно было бы наблюдать и при пропускании постоянного тока.

Если представить, что катушка контура является первичной многовитковой обмоткой высокочастотного трансформатора, а в растворе в стаканчике мысленно выделить кольцо раствора, которое будет работать в качестве вторичной обмотки, состоящей из одного короткозамкнутого витка, то сила тока короткого замыкания в этом витке будет прямо зависеть от электропроводности раствора, а выделяющееся тепло и будет омической составляющей потерь в контуре.

Однако помимо омической составляющей существуют потери, связанные с явлениями поляризации в растворе (не путать с электродной поляризацией).

Известно, что в высокочастотном электромагнитном поле с высокой частотой (примером может служить видимый свет, его частота порядка  $10^{15}$  Гц) имеет место только электронная поляризация, т.е. электронные облака несколько смещаются относительно ядер соответственно изменению знака поля с этой же частотой, а ядра атомов и, тем более, целые молекулы оказываются слишком массивными, инерционными. При более низкой частоте



имеет место атомная поляризация, при еще более низкой – ориентационная, т.е. молекулы, обладающие либо собственным, либо наведенным дипольным моментом, успевают поворачиваться, ориентироваться в соответствии со знаком поля. Способность молекул поворачиваться, ориентироваться вдоль силовых линий поля характеризует диэлектрическую проницаемость данного образца.

Не всякая поляризация приводит к диэлектрическим потерям. Как электронная поляризация, так и ионная поляризация упругого смещения имеют место при всех частотах и практически не вносят существенного вклада в диэлектрические потери и в этом смысле не представляют интереса в нашем случае.

Но существует еще релаксационная поляризация (тепловая). К этому виду поляризации относится ориентация молекул в электрическом поле (молекулы, поворачиваясь в вязкой среде, тратят энергию на преодоление трения), ионная тепловая поляризация, обусловленная слабосвязанными ионами (не только в растворах, но и в неорганических кристаллических телах, в пластмассах и других диэлектриках).

Ионно-релаксационный вид поляризации – это неупругое смещение. Под действием тепловых флуктуаций в отсутствие внешнего поля слабо связанные частицы равновероятно могут находиться в двух соседних потенциальных ямах, разделенных энергетическим барьером. В электрическом поле переброс ионов под действием тепловых флуктуаций по полю и против поля уже не равновероятен. Переброс в преимущественном направлении требует затрат энергии, что и обуславливает диэлектрические потери. Релаксационная поляризация в переменном электрическом поле проявляет себя так же, как сопротивление, шунтирующее колебательный контур, но для синусоидального переменного поля оно описывается математическим выражением, имеющим действительный и мнимый члены.

Действительный член описывает активную составляющую сопротивления  $R_{\text{омическое}}$ , находящуюся в фазе с вектором напряженности поля, т.е. та часть энергии поля, которая переходит в тепло. Мнимый член обусловлен диэлектрическими потерями, которые связаны с ионно-релаксационной и молекулярной поляризацией и поэтому на эквивалентной схеме (рис. 7) эти диэлектрические потери моделируют сопротивлением  $R_{\text{релаксации}}$ .

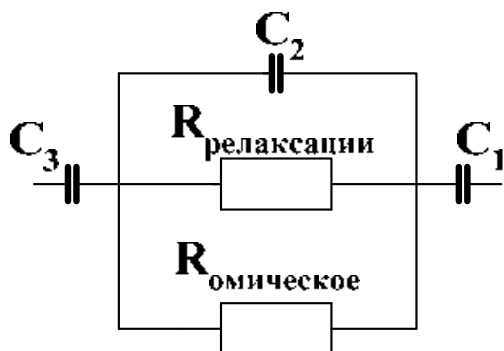


Рис. 7. Эквивалентная схема электролитической ячейки ёмкостного типа, помещённой в высокочастотное электромагнитное поле

Мнимый член описывает реактивный компонент сопротивления, отстающий по фазе от вектора напряженности поля на  $90^\circ$  и моделируется на эквивалентной помимо  $R_{\text{релаксации}}$  в схеме конденсатором  $C_2$ . Конденсаторы  $C_1$  и  $C_3$  образованы электродами измерительного контура, а диэлектриком в них служат стенки стеклянного стакана и титруемый раствор.

Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  измерительного стаканчика с раствором является комплексной функцией частоты:  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1 - j\epsilon_2(\omega)$ . В терминологии физиков это означает, что вектор смещения имеет активную и реактивную составляющие, причем  $\epsilon_1$  называют истинной диэлектрической проницаемостью,  $\epsilon_2$  – коэффициент потерь, а  $\epsilon_2/\epsilon_1$  – тангенсом угла потерь  $\text{tg } \delta$ . Величина, обратная  $\text{tg } \delta$ , носит название добротности катушки или конденсатора.

Выбор частоты генератора имеет большое значение для чувствительности метода. Максимум диэлектрических потерь за счет ионно-релаксационной поляризации имеет место при условии  $\omega\tau = 1$ , где  $\omega = 2\pi f$  – круговая частота внешнего электрического поля, а  $\tau$  – время релаксации поляризации. При меньших частотах релаксационная поляризация успевает полностью устанавливаться во время полупериода поля, а при больших частотах релаксационная поляризация не успевает следовать за полем и пропадает. Лишь вблизи условия  $\omega\tau = 1$  имеет место значительный сдвиг фаз между полем и поляризацией, приводящий к диэлектрическим потерям. Поэтому выбор частоты, при которой производятся измерения, имеет существенное значение. Время ионно-релаксационной поляризации  $\tau$  составляет обычно  $10^{-4} - 10^{-9}$  с, а  $f=1/2\pi$ . Учитывая это, а также исходя из практических опытных данных, можно рекомендовать частоту, равную 1 – 50 МГц.

Для учета влияния температуры существует температурная зависимость положения максимума диэлектрических потерь

$$\tau = A \cdot \exp(U/RT),$$

где  $\tau$  – зависящее от природы вещества время релаксации;

$U$  – высота потенциального барьера, разделяющего два положения равновесия частиц в поле;

$T$  – абсолютная температура;

$RT$  – энергия теплового движения.

При постоянной частоте поля  $\omega$  наблюдается температурный максимум угла диэлектрических потерь, соответствующий указанному выше условию  $\omega\tau = 1$ .

В растворах, помещенных в электромагнитное поле, согласно теории Максвелла, протекает два тока - ток проводимости и ток смещения. Первый из них, в основном вызывается перемещением ионов в направлении поля, а второй - их обратимым колебательным движением. Возможность использования этих двух видов тока для анализа веществ обусловила возникновение

двух более или менее самостоятельных видов высокочастотного титрования: кондуктометрическое высокочастотное титрование, называемое просто ВЧТ, и диэлькометрическое титрование.

Методы ВЧТ основаны на использовании токов высокой частоты – от нескольких до десятков мегагерц. При таких частотах в растворе начинают играть роль эффекты молекулярной, или деформационной и ориентационной поляризации. При ВЧТ исследуемый раствор помещают в высокочастотное электромагнитное поле измерительного прибора, в котором частота циклов в 1с достигает более миллиона. Затем в титруемый раствор постепенно приливают стандартный раствор титранта, реагирующего с определяемым веществом. Электроды укрепляют вне анализируемого раствора непосредственно у стенок ячейки на внешней стороне сосуда для титрования (рис.8). Используются ячейки емкостного (С-ячейки) и индуктивного (L-ячейки) типов. Ячейки емкостного типа используются для анализа растворов с низкой электропроводностью, ячейки индуктивного типа - для анализа растворов с высокой проводимостью.

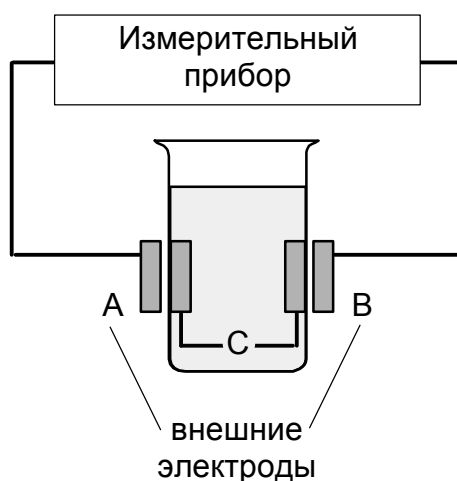


Рис. 8. Схема прибора высокочастотного титрования.

При высоких частотах (более 50 МГц) возрастает роль реактивной электропроводности  $\lambda_{\text{реакт}} = \omega \cdot \epsilon$ :

$$\lambda_{\text{общ.}} = \lambda_{\text{акт}} + \lambda_{\text{реакт}}$$

Это используется в ячейке емкостного типа, электрическая схема которой приведена на рис. 9.

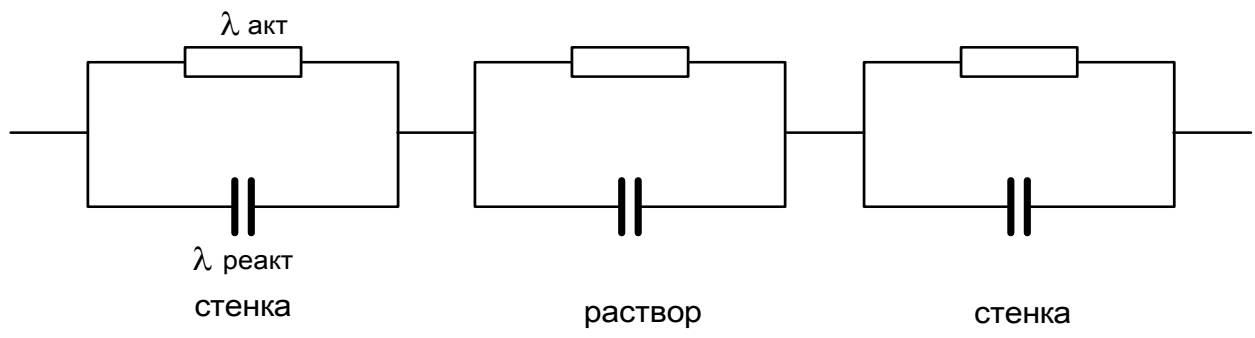


Рис. 9. Электрическая схема ячейки емкостного типа

При высоком сопротивлении стенок можно считать, что для них  $\lambda_{акт} = 0$ , тогда эта схема трансформируется в схему, представленную на рис. 7.

Рассмотрим вклады различных составляющих электропроводности (рис.10).

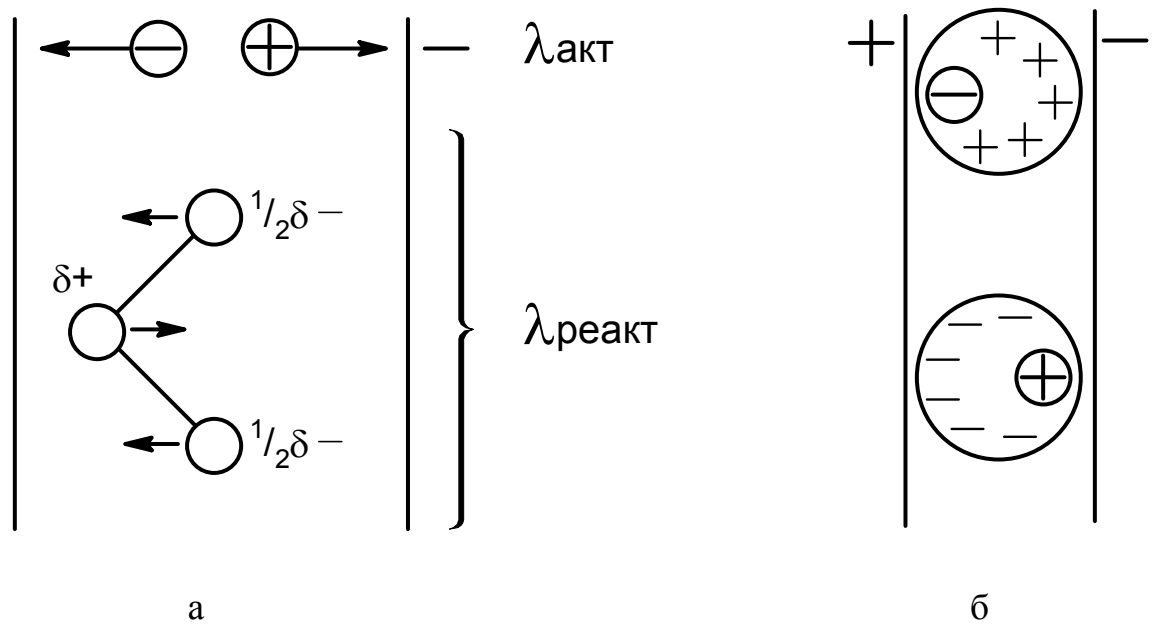


Рис. 10. Механизм возникновения электропроводности в электрическом поле растворов, содержащих: а- ионы и полярные молекулы; в- неполярные молекулы

Электропроводность  $\lambda_{акт}$  обусловлена движением ионов. Кроме них в растворе могут находиться полярные и неполярные молекулы растворителя, обуславливающие  $\lambda_{реакт}$ . Для полярных молекул растворителя в электрическом поле характерно явление ориентационной поляризации. Ориентационная поляризация связана с поворотом молекул в электрическом поле. Для неполярных молекул наблюдается поляризация, связанная со смещением электронной плотности относительно ядра в направлении поля, а значит, с изменением геометрической формы молекулы.

Таким образом, общая электропроводность  $\lambda_{\text{общ}}$  в методе ВЧТ будет определяться не только концентрацией ионов, но и концентрацией молекул растворителя, это позволяет проводить анализ не только растворов электролитов, но и неэлектролитных растворов.

В зависимости от частоты раствор может иметь точку эквивалентности при одной и той же величине эквивалентного объема при минимальном значении электропроводности для частот генератора 5-10 МГц, или при максимальном значении электропроводности – для частоты 50 МГц (рис. 11) Это связано с различным вкладом в электропроводность активной и реактивной составляющей.

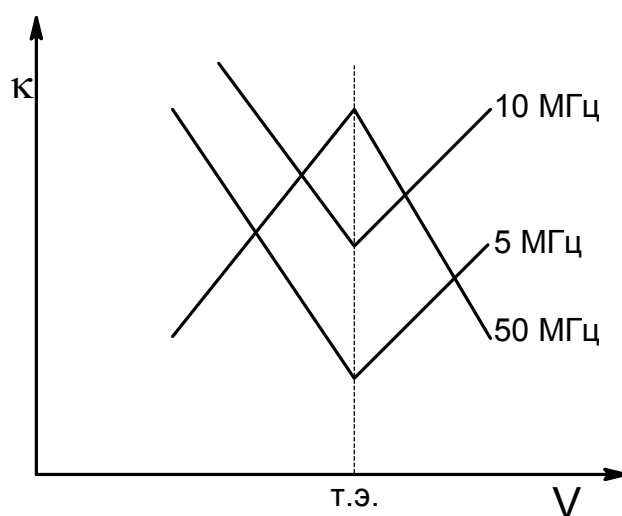


Рис. 11. Зависимость формы кривой ВЧТ от частоты генератора

Установки для высокочастотного титрования во многом отличаются от установок обычной низкочастотной кондуктометрии. При ВЧТ электроды помещают вне раствора. Система, таким образом, представляет собой конденсатор, обладающий высоким сопротивлением при пропускании постоянного тока. При наложении переменного тока емкостное сопротивление  $R_c$  обратно пропорционально частоте тока  $\omega$ . Поэтому кажущееся сопротивление  $Z$  становится меньше, чем при пропускании постоянного тока (при  $\omega \rightarrow 0 R_c \rightarrow \infty$ ).

Емкостную измерительную ячейку можно представить в виде схемы (рис. 12). Измерительная ячейка представляет собой комбинацию трех конденсаторов А, В и С. Емкости конденсаторов А и В постоянны, и их можно рассматривать вместе. В ходе титрования изменяется только емкость конденсатора С, диэлектриком для которого служит заключенный в ячейке раствор. Омическое сопротивление  $R$  стеклянных стенок сосуда, естественно, выше сопротивления раствора электролита.

Полная проводимость цепей ( $\lambda$ ), имеющих емкость или индуктивность, складывается из активной ( $\lambda_{\text{акт}}$ ) и реактивной ( $\lambda_{\text{реакт}}$ ) составляющих:

$$\lambda = \lambda_{\text{акт}} + j\lambda_{\text{реакт}}$$

При этом реактивная компонента проводимости, зависящая от емкости, равна

$$\lambda_{C(\text{реакт})} = \omega \cdot C,$$

а компонента, зависящая от индуктивности

$$\lambda_{L(\text{реакт})} = 1 / \omega \cdot L,$$

где  $\omega$  - частота;  
 С - емкость;  
 L - индуктивность;  
 $j = \sqrt{-1}$ .

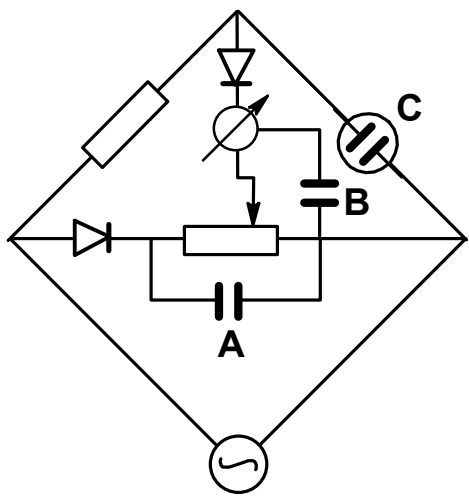


Рис. 12. Схема установки для высокочастотного титрования

Таким образом, за титрованием в С-ячейках можно следить по изменению проводимости и емкости, а за титрованием в L-ячейках - по изменению проводимости и индуктивности (рис. 13).

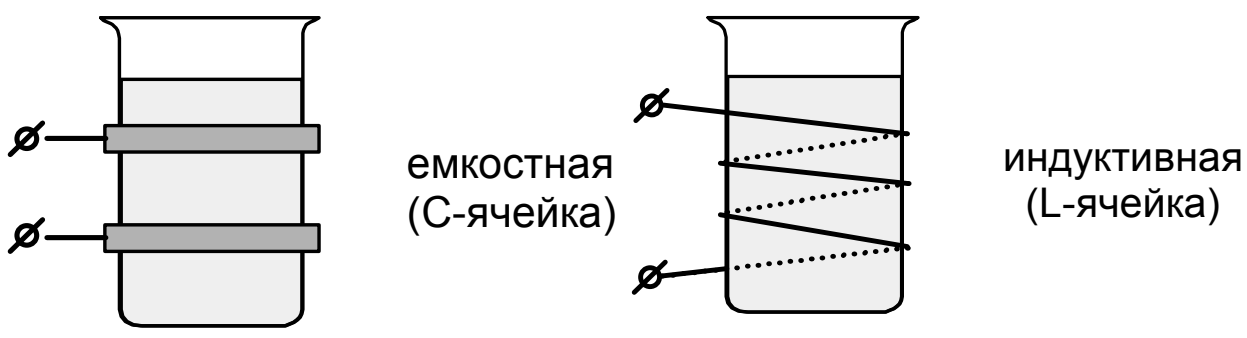


Рис.13. Емкостная и индуктивная ячейки ВЧТ

Изменение тока высокой частоты можно измерить при помощи колебательного контура, имеющего определенную резонансную частоту  $\omega_0$ . Значение  $\omega_0$  можно рассчитать по формуле Томсона для колебательного контура из условия резонанса  $R_L = R_C$ , ( $R=0$ )

$$\omega_0 = 2\pi \nu_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}.$$

Поскольку колебательный контур обладает и омическим сопротивлением  $R$  (рис.6), резонансная частота несколько отличается от идеального значения  $\omega_0$ , рассчитанного выше. При высокочастотном титровании резонансная частота возбуждается от другого контура, а ее изменения, происходящие в процессе титрования, либо преобразуются в сигнал тока, либо фиксируются путем сравнения с частотой другого контура.

### 3.3. Аппаратура высокочастотного титрования

Измерительную аппаратуру высокочастотного титрования можно классифицировать по нескольким признакам - по способу включения ячейки, по радиотехническим характеристикам системы и т.д. Наибольшее распространение получила так называемая функциональная систематика, согласно которой все установки подразделяются на 3 типа: Z-, Q- и F- метры.

С помощью Z-метров определяется полная проводимость ячейки. Основной измерительной схемой Z-метра является обычный мост сопротивлений, одно плечо которого составляют ячейка с сопротивлением  $R_x$  и отрезок  $l_1$  измерительного мостика с сопротивлением  $R_1$ , а другое плечо состоит из постоянного сопротивления  $R$  и оставшегося отрезка  $(1 - l_1)$  с сопротивлением  $R_2$ . Кривую титрования в этом случае можно строить в координатах: объем титранта - отношение отрезков измерительного мостика в отсутствие тока в цепи, т.е. при условии «равновесия» моста.

В Q- и F- метрах ячейка непосредственно входит в цепь генератора тока высокой частоты, поэтому изменения в ячейке, происходящие в результате реакции титрования, вызывают изменения в режиме работы высокочастотного генератора, в Q- метрах ячейка с анализируемым раствором включается в цепь колебательного контура (помещается внутрь катушки индукции). Изменение состава раствора при титровании в такой ячейке вызывает изменение индуктивности, что легко фиксируется микроамперметром через несложную схему. В F- метрах при титровании раствора вследствие изменения диэлектрической проницаемости происходит сдвиг рабочей частоты генератора, что устанавливается с помощью измерительного конденсатора.

В методе высокочастотного титрования может быть использована практически любая химическая реакция - нейтрализации, осаждения и т.д.

Основным достоинством метода является возможность анализа любых агрессивных сред, т.к. электроды с анализируемым раствором не соприкасаются. Методом высокочастотного титрования с успехом могут быть проанализированы различного рода мутные растворы, взвеси, эмульсии, окрашенные растворы и т.д. Чувствительность метода  $10^{-3}$  М, погрешность составляет 2 %. В качестве недостатка метода иногда отмечается сложность применяемой аппаратуры.

Данный метод имеет еще ряд существенных преимуществ перед обычной кондуктометрией, заключающихся в следующем:

- устранение эффектов, связанных с поляризацией электродов (т.к. элек-

троды находятся вне анализируемого раствора);

- возможность титрования растворов как с очень малой, так и с очень высокой электропроводностью; она обусловлена тем обстоятельством, что форму кривой титрования можно регулировать путем соответствующего подбора параметров прибора (на основании так называемой характеристической кривой);
- в виду использования замкнутых систем существенно облегчается титрование в неводных растворителях.

В лабораторной практике используют высокочастотные титраторы ТВ-6Л с емкостной ячейкой.

### 3.4. Области применения кондуктометрии

#### 3.4.1. Особенности аналитического использования кондуктометрии

Аналитическое использование кондуктометрии ограничено низкой селективностью кондуктометрического детектирования. Близкие значения эквивалентных электропроводностей ионов не позволяют говорить о том, что отдельный ион в смеси обуславливает электропроводность всего раствора. Таким образом, измерения электропроводности раствора могут приносить реальную аналитическую пользу только в том случае, если соотношение ионов в смеси неизменно от пробы к пробе. Примерами могут служить анализ промывных вод в ваннах отмывки гальванического производства, контроль приготовления технологических растворов в производственных условиях и т.п.

#### 2.4.2. Оценка качества дистиллированной воды

Оценка качества дистиллированной воды по удельной электропроводности проводится согласно ГОСТ. Удельная электропроводность дистиллированной воды не должна превышать 0,005 мСм/см, а электропроводность бидистиллята (дважды перегнанной воды) должна быть менее 0,001 мСм/см. Несложные расчеты показывают, что такую электропроводность могут создать сильные электролиты с концентрацией в  $10^{-5}$  н. Немного найдется химиков, которые согласились бы работать с дистиллированной водой, в которой бы находились соли таких концентраций. Но не все так плохо, как может показаться! Анализ состава воды показывает, что главной ионной примесью в составе дистиллированной воды почти всегда оказывается угольная кислота. (Ее источником является углекислый газ атмосферы.) При той кислотности среды, что существует в воде (рН=5,5-6,5), диссоциация кислоты протекает по первой ступени. Таким образом, в дистиллированной воде преимущественно существуют два иона –  $H^+$  и  $HCO_3^-$ .

Поскольку анион гидрокарбоната для большинства аналитических методик не является мешающим, то исследователю всегда интересно иметь сведения о других примесях. Можно применить очень простой прием. Надо



вскипятить исследуемый образец дистиллированной воды, так как во время кипячения ион  $\text{HCO}_3^-$  превращается в  $\text{CO}_2$  и улетучивается из пробы. После кипячения вода остужается, причем горлышко колбы, в которой производилось кипячение, затыкается трубкой с негашеной известью, для предотвращения попадания в пробу  $\text{CO}_2$ . Кондуктометрические измерения, проведенные после кипячения, позволяют оставшуюся электропроводность приписать нелетучим ионным примесям, при этом нужно учитывать, что вода сама по себе обладает определенной проводимостью.

У этого приема с кипячением есть недостаток, заключающийся в том, что таким способом нельзя учесть вклад летучих примесей, таких как  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и т.д.

### 3.4.3. Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрическое титрование имеет ряд преимуществ перед титрованием с индикатором.

Кондуктометрическое титрование выгодно отличается, прежде всего, большей объективностью получаемых результатов. Не составляет секрета то, что при титровании с индикатором переход окраски не всегда бывает резким. В этом случае точность определения зависит от опыта и квалификации химика-аналитика. Примером может служить комплексометрическое титрование, когда в процессе разбавления пробы переход окраски индикатора становится очень размытым. В этом случае традиционное фотометрическое титрование можно с успехом заменить кондуктометрическим.

На фотографии (рис. 14) представлена установка для кондуктометрического титрования с использованием современного прибора «Кондуктометр ЕС 215».

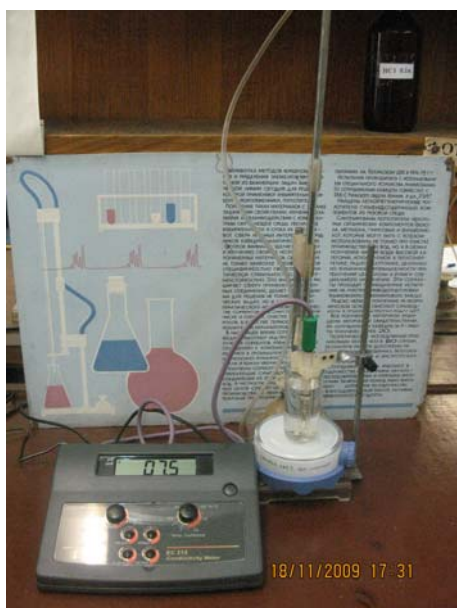


Рис. 14. Установка для кондуктометрического титрования с использованием прибора «Кондуктометр ЕС 215»

При титровании с индикатором часто бывает так, что единственная, слишком большая, добавка титранта сводит на нет все определение. В кондуктометрическом титровании процедура определения точки эквивалентности предполагает математическую обработку нескольких экспериментальных точек, поэтому одна порция титранта не играет решающей роли.

Кондуктометрическое титрование имеет определенные преимущества и перед потенциометрическим кислотно-основным титрованием. Дело в том, что титрование со стеклянным Н-селективным электродом занимает немало времени, так как приходится дожидаться установления стабильного значения потенциала после каждой порции титранта. Кондуктометрическое же титрование избавлено от этого недостатка, поскольку показания кондуктометра устанавливаются очень быстро.

Кондуктометрия также используется для определения растворимости малорастворимых электролитов. Например, удельная электропроводность насыщенного раствора хлористого серебра при 25 °С равна  $3,14 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ , а удельная электропроводность чистой воды, примененной для опыта при той же температуре -  $1,60 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ . Используя значения подвижности ионов, можно определить растворимость хлористого серебра и произведение растворимости.

#### 3.4.4. Оценка засоления почв

Засоленность почв принято оценивать по удельной электропроводности водных вытяжек, приготовленных из почвенных паст. К засоленным относят почвы с электропроводностью вытяжек более 200 мСм/м. Ниже представлена классификация почв в зависимости от электропроводности водных вытяжек.

Таблица 2

#### Классификация почв

Удельная электропроводность $\kappa$ , См/м	Характеристика почв
0,2 - 0,8	слабозасоленные
0,8-1,5	среднезасоленные
>1,5	сильнозасоленные

На основании сведений об удельной электропроводности можно получить сведения о весовом содержании солей  $C$  ( $\text{мг/дм}^3$ ), рассчитанном по формуле:  $C = 64 \cdot \kappa$ .

Однако следует учесть, что эти расчеты лишь приближенно оценивают минерализацию почв, поскольку соотношение различных солей в почвах бывают самыми разнообразными.

#### 3.4.5. Определение критической концентрации мицеллообразования

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) является важной характеристикой поверхностно-активных веществ, так как позволяет находить концентрацию, при которой истинно растворенный реагент переходит в коллоидное состояние. Существует два метода определения ККМ.

Первый метод состоит в измерении поверхностного натяжения растворов с разной концентрацией исследуемого вещества. Концентрация, при которой поверхностное натяжение раствора перестает уменьшаться, является искомой. Вторым методом является измерение электропроводности тех же растворов. ККМ находится в изломе кривой, описывающей результаты измерения удельной электропроводности.

Сравнение этих двух способов определения ККМ выявляет преимущество кондуктометрического метода, так как он менее трудоемок.

В заключение стоит отметить, что значение кондуктометрических измерений и кондуктометрического титрования как методов электрохимического анализа постоянно снижается, так как величина электропроводности является неселективной характеристикой состава раствора, объединяющей электропроводящие свойства всех присутствующих в растворе ионов. В основном методы кондуктометрии применяются для непрерывного контроля за химическими процессами, а также при проведении определений в окрашенных и мутных растворах, в присутствии окислителей и восстановителей и в других случаях, когда применение более селективных методов невозможно или экономически нецелесообразно.

## **4. Выполнение лабораторных работ**

### **4.1. Описание высокочастотного лабораторного титратора ТВ-6Л**

Особенность высокочастотного титратора состоит в том, что на четырехплечий мост попадает напряжение высокой частоты, а измерения напряжения разбаланса производятся на постоянном токе.

Разбаланс четырехплечего моста, возникающий в процессе титрования в результате изменения сопротивления ячейки, фиксируется чувствительным индикатором нуля. Последний представляет собой ламповый вольтметр, сетка лампы которого включена в измерительную диагональ. Ламповый вольтметр не имеет фиксированного нуля и измеряет относительное изменение напряжения, что эквивалентно относительному изменению комплексного сопротивления.

### **4.2. Подготовка прибора к работе**

Общий вид лабораторного титратора ТВ-6Л представлен на рис.15.

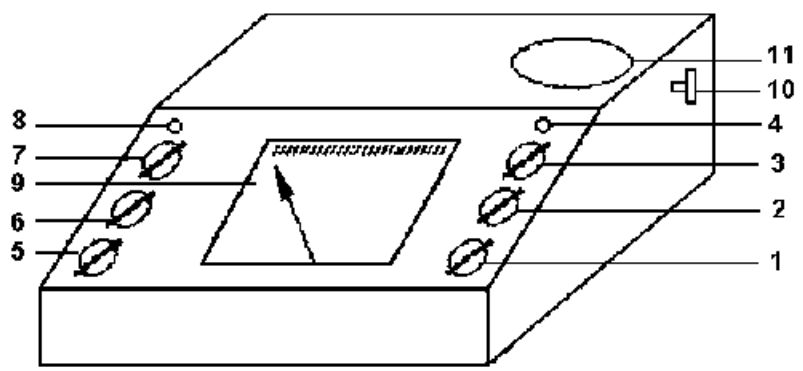


Рис.15. Общий вид высокочастотного лабораторного титратора ТВ-6Л:

- 1 - тумблер включения прибора в сеть;
- 2,3 - ручки установки стрелки на шкале прибора: 2 - точной регулировки, 3 - грубой регулировки;
- 4 - сигнальная лампа общего включения прибора в сеть;
- 5 - тумблер включения магнитной мешалки;
- 6 - ручка регулирования скорости вращения магнитика в стакане;
- 7 - ручка измерения чувствительности прибора (самая низкая чувствительность соответствует цифре 4, самая высокая - цифре 1);
- 8 - сигнальная лампа магнитной мешалки;
- 9 - шкала индикаторного прибора;
- 10- держатель зажимного устройства (для извлечения стакана держатель слегка оттянуть вправо и плавно опускать);
- 11 - гнездо для электролитической ячейки.

Перед началом работы переключатель 7 «Чувствительность» установить в положение с минимальной чувствительностью, которому соответствует цифра 4. Включить тумблер «Сеть» в положение «Включено», при этом должна загореться сигнальная лампа в правом верхнем углу. Стрелку прибора ручкой 3 «Установка шкалы грубо» перевести в среднее положение шкалы. В таком состоянии прибор прогреть не менее 30 минут.

### 4.3. Общие правила работы с прибором

Прежде чем приступить к титрованию, следует познакомиться с общими принципами работы на приборе.

Нецелесообразно стремиться получить точные результаты в первом эксперименте. Первый опыт делается для оценки приблизительного количества титранта, необходимого для достижения точки эквивалентности.

Сосуд для титрования должен быть плотно укреплен в измерительной ячейке. Невыполнение этого требования ведет к случайным изменениям коэффициента связи раствора с ячейкой, то есть к большому разбросу экспериментальных точек. Наружные стенки измерительного стакана и внутрен-

ние стенки гнезда, а также кольцевые пластины конденсатора должны быть сухими. При попадании на них воды, её необходимо убрать и тщательно протереть влажные места фильтрованной бумагой.

Количество раствора, помещенного в электролитическую ячейку, должно быть таким, чтобы его уровень располагался выше кольцевых пластин конденсатора. Скорость вращения мешалки необходимо отрегулировать так, чтобы образующаяся воронка не перекрывала кольцевых пластин конденсатора, что вызывает хаотические броски стрелки индикаторного прибора. Это явление связано с тем, что электромагнитные силовые линии замыкаются через воздух, в зону которого при перемешивании попадают случайные всплески жидкости.

Чрезмерное переполнение сосуда приводит к антенному эффекту. Верхний столб жидкости работает как излучатель, что также влияет на воспроизводимость результатов.

#### **4.4. Порядок выполнения работ по высокочастотному титрованию**

Контрольный раствор, определяемый вариантом задачи, дозируется в мерную колбу на  $50-100\text{ см}^3$  и разбавляется водой до метки. После тщательного перемешивания отбирают пипеткой аликвотную часть раствора в чистый стакан. Для этого последний извлекают из гнезда пластмассового блока, слегка оттянув держатель 10 вправо. Затем стакан с пробой вставляют в гнездо. Осторожно опускают в него магнитик в полиэтиленовой оболочке, добавляют дистиллированной воды, следя за тем, чтобы зеркало раствора в стакане было на 2-3 мм выше верхнего электрода и находилось на одном уровне с верхним краем пластмассового блока гнезда.

Включают тумблер 5 «Мешалка» и ручкой 6 «Перемешивание» добиваются необходимой скорости перемешивания раствора. Свет сигнальной лампы 8 свидетельствует об исправной работе магнитной мешалки. Если стрелка прибора сдвинулась вправо, ручкой 2 «Установка шкалы грубо» вновь выводят стрелку в крайнее левое положение. После этого переключатель «Чувствительность» ставят в положение 2. Ручкой 3 «Установка шкалы точно» ставят стрелку на шкале в положение от 0 до 10 делений шкалы.

Прибор подготовлен к работе. Добавляют титрующий раствор порциями по  $0,1\text{ см}^3$ , измеренными с точностью  $0,02\text{ см}^3$ , и записывают показания индикаторного прибора.

В нижеприведенной таблице дается пример записи экспериментальных данных.

Таблица 3

**Экспериментальные данные для построения кондуктометрических кривых при ВЧТ (пример записи)**

№ опыта	Показания прибора мкА	Добавлено титранта, см <sup>3</sup>	Добавлено всего титранта, см <sup>3</sup>
1	6	0	0
2	11	0,21	0,21
3	16	0,17	0,38
...	...	...	...
10	95	0,22	1,62

Если показания микроамперметра больше 95, следует ручками 2 и 3 стрелку прибора перевести в начало шкалы

10	95 + 0 = 95		1,62
11	95 + 5 = 100	0,22	1,84
12	95+11 = 106	0,16	2,00
13	95 + 4 = 99	0,20	2,20

При смещении стрелки влево за пределы шкалы прибора стрелку прибора ручками 2 и 3 перевести в положение 99

14	99		2,20
15	95	0,21	2,41
16	81	0,38	2,79

В ходе титрования одностороннее смещение стрелки прибора при достижении точки эквивалентности изменяется на обратное. После этого добавляют еще 5-6 порций титранта и прекращают очередной опыт.

По данным эксперимента строят график. На оси абсцисс откладывают объем рабочего раствора, на оси ординат - показания микроамперметра. Через точки, находящиеся вблизи перегиба  $I = f(V)$  с помощью линейки проводят прямые линии. Из точки пересечения опускают перпендикуляр на ось абсцисс и определяют эквивалентный объем рабочего раствора.

Второй и последующие опыты выполняют более тщательно (вблизи точки эквивалентности порции титранта должны составлять 0,02 см<sup>3</sup>).

После работы прибор выключают, переключатель «Чувствительность» ставят в положение «А». Содержимое стакана выливают, магнитик осторожно кладут на дно.

Расчет ведут по формуле:

$$m = V_э C_N Э \frac{V_k}{V_n},$$

где  $m$  - количество определяемого вещества, мг;

$V_э$  - эквивалентный объем титранта, см<sup>3</sup>;

$C_N$  - нормальная концентрация, моль<sub>э</sub>/дм<sup>3</sup>;

$Э$  - эквивалентная масса определяемого вещества, мг;

$V_k$  - вместимость колбы, см<sup>3</sup>;

$V_n$  - объем пробы, см<sup>3</sup>;

Титрование проводят не менее трех раз.

## 5. Техника безопасности при выполнении лабораторных работ

1. Перед включением титратора внешним осмотром убедиться в исправности электрической части прибора.
2. Проверить наличие заземления.
3. Нельзя пользоваться посудой с трещинами и сколами.
4. При отборе концентрированных кислот или щелочей пользоваться либо мерными цилиндрами, либо пипеткой с грушей.
5. По окончании работы навести порядок на рабочем месте и заполнить ячейку дистиллированной водой.

## 6. Лабораторные работы

### 6.1. Лабораторная работа № 1 «Определение сильной кислоты»

Цель работы. Определение количества сильной кислоты методом высокочастотного титрования раствором гидроксида натрия.

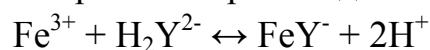
Сущность работы. Кривые высокочастотного титрования сильной кислоты (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) сильным основанием имеют один резкий излом, соответствующий положению точки эквивалентности (рис.2).

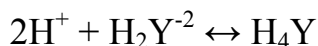
Порядок выполнения работы. Объём кислоты (HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), согласно варианту задачи, выданному преподавателем, помещают в мерную колбу вместительностью 100 см<sup>3</sup> и разбавляют дистиллированной водой до метки. В ячейку для титрования (стакан вместительностью 100 см<sup>3</sup>) вносят 20 см<sup>3</sup> приготовленного раствора, приливают дистиллированную воду на 2-3 мм выше уровня верхнего электрода и при непрерывном перемешивании титруют раствором NaOH, фиксируя показания прибора после каждого прибавления рабочего раствора. Рабочий раствор прибавляют порциями 0,1÷0,2 см<sup>3</sup> с точностью 0,02 см<sup>3</sup>. По результатам титрования строят кривую и рассчитывают содержание кислоты.

### 6.2. Лабораторная работа № 2 «Определение ионов железа»

Цель работы. Определение количества железа методом высокочастотного титрования раствором трилона Б.

Сущность работы. Ионы Fe<sup>3+</sup> образуют устойчивые комплексные соединения с трилоном Б - натриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты при pH = 2-3. При этом происходят следующие реакции:





На кривой титрования наблюдается излом, который соответствует количественному связыванию ионов  $\text{Fe}^{3+}$  комплексоном (рис.4).

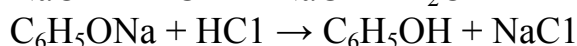
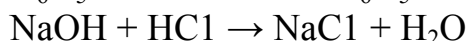
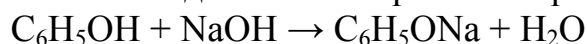
Порядок выполнения работы. К варианту задачи в мерную колбу вместительностью  $100 \text{ см}^3$  пипеткой приливают  $20 \text{ см}^3$  1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , доливают до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В стакан для титрования отбирают пипеткой  $5 \text{ см}^3$  приготовленного раствора, заливают дистиллированную воду на  $2\div 3$  мм выше уровня верхнего электрода и при перемешивании титруют раствором трилона Б (по  $0,1-0,2 \text{ см}^3$ ). Регистрируют показания прибора. Строят кривую титрования. По положению излома определяют объем рабочего раствора, затраченный на титрование  $\text{Fe}^{3+}$ , и рассчитывают содержание железа.

### 6.3. Лабораторная работа № 3 «Определение фенола»

Цель работы. Определение фенола методом высокочастотного титрования раствором соляной кислоты.

Сущность работы. Непосредственно фенол в анализируемом растворе определить нельзя, потому что он является слабой кислотой ( $\text{pK}=1.0 \cdot 10^{-10}$ ) и присутствие соляной кислоты подавляет его диссоциацию.

Содержание фенола определяют методом обратного титрования: к анализируемому раствору добавляют  $\text{NaOH}$  и затем избыток его оттитровывают раствором  $\text{HCl}$ . При этом последовательно протекают реакции:



Кривая титрования имеет два четких излома, первый из которых соответствует связыванию  $\text{NaOH}$ , второй – оттитрованию фенолята натрия (рис. 16).

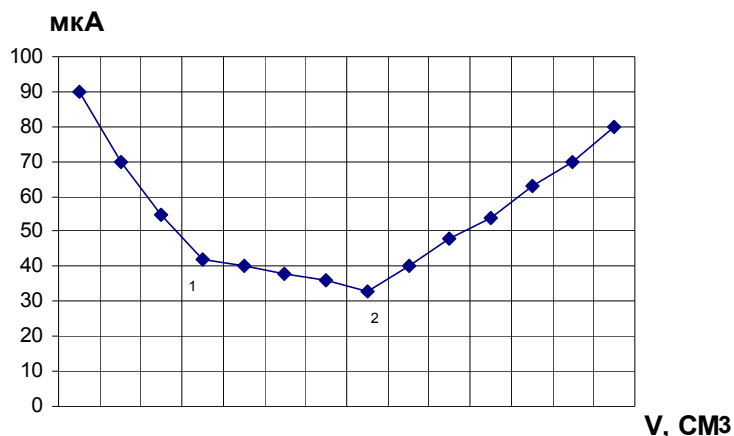




Рис. 16. Кривая обратного высокочастотного титрования слабо концентрированного раствора фенола

Порядок выполнения работы. Вариант задачи, выданный преподавателем, помещают в мерную колбу вместительностью 100 см<sup>3</sup> и разбавляют дистиллированной водой до метки.

В ячейку (стакан емкостью 100 см<sup>3</sup>) пипеткой вносят 5 см<sup>3</sup> приготовленного раствора, добавляют пипеткой точно 10 см<sup>3</sup> 0,1 N раствора NaOH, приливают дистиллированную воду на 2-3 мм выше верхнего электрода и при непрерывном помешивании титруют раствором HCl. Регистрируют показания прибора после каждого прибавления раствора HCl (0,1÷0,2 см<sup>3</sup> с точностью до 0,01 см<sup>3</sup>). По результатам титрования строят кривую и рассчитывают содержание фенола  $m_{C_6H_5OH, Г}$  по формуле:

$$m_{C_6H_5OH} = (N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} - N_{HCl} \cdot V_{HCl}) \cdot \varepsilon_{C_6H_5OH} \cdot f,$$

где  $N_{NaOH}$ ,  $N_{HCl}$  – нормальные концентрации щелочи и кислоты, моль<sub>э</sub>/см<sup>3</sup>;

$V_{NaOH}$  – объем стандартного раствора NaOH, добавляемого в ячейку для титрования, см<sup>3</sup>;

$V_{HCl}$  – средний объем стандартного раствора HCl, до первого излома на кривой титрования, см<sup>3</sup>;

$\varepsilon_{C_6H_5OH}$  – эквивалентная масса фенола, г/моль<sub>э</sub>;

$f$  – аликвотная доля (отношение  $\frac{V_k}{V_n}$ ).

Количество фенола рассчитывают по формуле:

$$m_{C_6H_5OH} = N_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot \varepsilon_{C_6H_5OH} \cdot f,$$

где  $V_{HCl}$  – разница между средними объемами кислоты на кривой титрования между вторым и первым изломами ( $V_{э2} - V_{э1}$ ), см<sup>3</sup>.

#### **6.4. Лабораторная работа № 4. «Определение компонентов белого и черного щелока варки древесного сырья»**

Цель работы. Определение ряда компонентов щелока высокочастотным титрованием раствором соляной кислоты.

Сущность работы. Белые щелока сульфатцеллюлозного производства помимо едкого натрия содержат сульфид, карбонат, сульфит, тиосульфат и полисульфид натрия, а черные щелока наряду с перечисленными компонентами содержат еще и натриевые соли лигнина и карбоновых кислот. Кривые высокочастотного титрования этих веществ являются сложными и

имеют в отличие от кривых титрования едкого натра (рис.17) вид ломаных линий, состоящих из трех отрезков и двух точек перегиба (рис. 18,19).

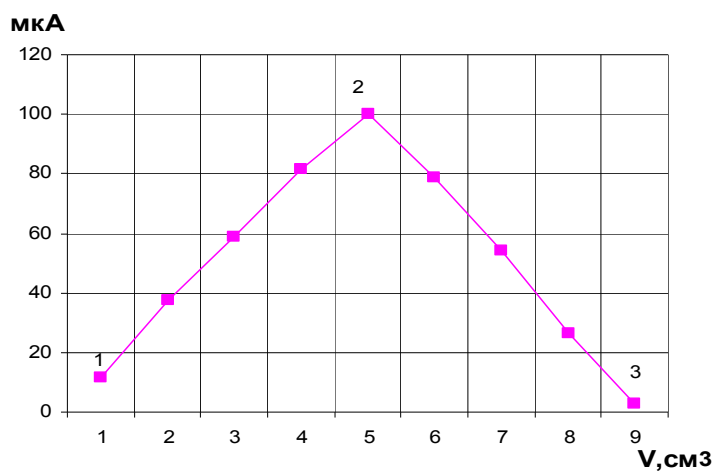


Рис. 17. Кривая высокочастотного титрования едкого натра

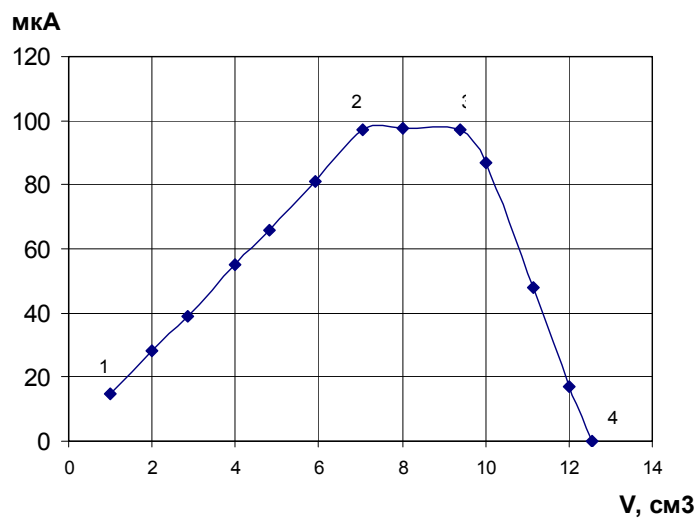


Рис. 18. Кривая высокочастотного титрования белого щёлока

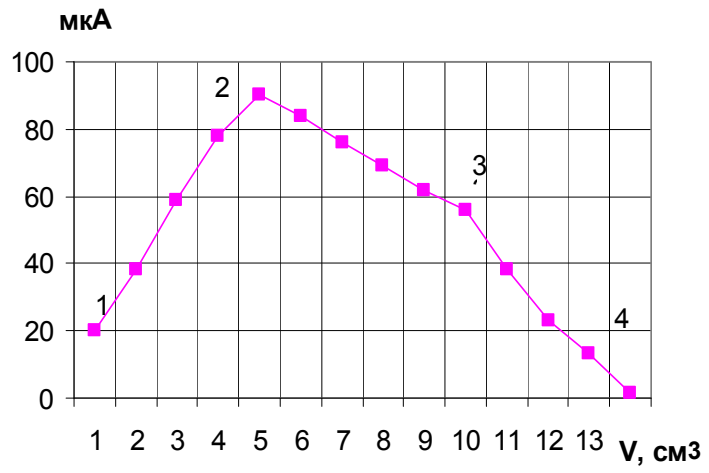


Рис. 19. Кривая высокочастотного титрования черного щелока

Отрезки 1-2 на кривых титрования белых и черных щелоков эквивалентны содержанию в щелоках эффективной щелочи, а точки перегиба 2 тех же кривых соответствуют достижению состояния эквивалентности при титровании эффективной щелочи; отрезки 2—3 эквивалентны содержанию половины сульфида, карбоната натрия, а также других солей, образованных кислотами с константой ионизации от  $\sim 10^{-11}$  до  $\sim 10^{-3}$ . Суммы отрезков 1—2 и 2—3 эквивалентны содержанию в щелоках общей титруемой щелочи, а точки 3 соответствуют окончанию титрования общей щелочи, т. е. достижению состояния эквивалентности.

Аппаратура. Высокочастотный титратор Т8-6Л. Магнитная мешалка.

Реактивы. Кислота соляная (х. ч. или ч. д. а.), 0,1 н. раствор.

Порядок выполнения работы. В мерной колбе разбавляют 5 см<sup>3</sup> исходного белого щелока до 50 см<sup>3</sup> дистиллированной водой, свободной от углекислоты; 5 см<sup>3</sup> полученного раствора вносят в стакан для титрования и водой доводят уровень жидкости в стакане так, чтобы он был выше верхнего электрода. При непрерывном перемешивании титруют содержимое стакана 0,1 N соляной кислотой. Титрант вводят порциями по 0,05 — 0,10 см<sup>3</sup> с таким расчетом, чтобы на каждом отрезке кривой титрования было не менее трех точек. После введения каждой порции отмечают показания измерительного прибора. Черный щелок титруют так же, как белый, с той лишь разницей, что для титрования берут 10 см<sup>3</sup> разбавленного щелока из мерной колбы на 50 см<sup>3</sup>.

По полученным данным строят кривую титрования, с помощью которой определяют израсходованный объем титранта от 0 до первого перегиба ( $\alpha$ , см<sup>3</sup>) и от 0 до второго перегиба ( $\beta$ , см<sup>3</sup>).

Расчет производят по следующим формулам:

Количество эффективной щелочи, Na<sub>2</sub>O, г/дм<sup>3</sup>: содержание в белом щелоке равно  $6,2\alpha$ , в черном щелоке равно  $3,1\alpha$ ,

где  $\alpha$  - израсходованный объем 0,1 N соляной кислоты до первого перегиба кривой титрования,  $\text{см}^3$ .

Количество общей титруемой щелочи,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{г/дм}^3$ : содержание в белом щелоке равно  $6,2b$ ; в черном щелоке равно  $3,1b$ , где  $b$  - израсходованный объем 0,1 N соляной кислоты до второго перегиба кривой титрования,  $\text{см}^3$ .

### **6.5. Лабораторная работа № 5. «Определение в сульфатном мыле массовой доли жирных, смоляных и нефтяных кислот»**

Цель работы. Определение основных компонентов сульфатного мыла жирных, смоляных и нефтяных кислот в процентах олеиновой кислоты.

Сущность работы. Метод основан на титровании сульфатного мыла и определении расхода минеральной кислоты на нейтрализацию свободных гидроксида натрия, карбоната и бикарбоната натрия и разложение сульфатного мыла с пересчетом расхода минеральной кислоты на жирные кислоты по условно принятой или параллельно определенной молекулярной массе последних.

Реактив: 0,1 M водный раствор соляной кислоты.

Химическая посуда и приборы: плоскодонная колба вместимостью 100  $\text{см}^3$ ; баня водяная; мерная колба вместимостью 200  $\text{см}^3$ ; мерная пипетка на 20  $\text{см}^3$ ; прибор для высокочастотного титрования.

Порядок выполнения работы. Пробу мыла 2,0-2,5 г отвешивают с точностью до 0,0002 г в коническую колбу на 50  $\text{см}^3$ , добавляют 30  $\text{см}^3$  воды и нагревают на водяной бане с перемешиванием до растворения мыла. Раствор количественно переносят в мерную колбу на 200  $\text{см}^3$ , добавляют воду до метки и тщательно перемешивают.

Отбирают пипеткой 20  $\text{см}^3$  раствора, помещают его в стакан и устанавливают в ячейку прибора для высокочастотного титрования. В стакан добавляют воды столько, чтобы уровень раствора был на 2 мм выше верхнего кольцеобразного электрода.

Титрование раствора проводят 0,1 M водным раствором соляной кислоты, снимая показания прибора после добавления из бюретки по 0,5  $\text{см}^3$  кислоты. По полученным данным строят кривые титрования (рис. 20) и устанавливают отдельно расход кислоты на нейтрализацию щелочей (точка 1) и суммарный расход кислоты на разложение мыла и нейтрализацию щелочей (точка 2).

Массовую долю жирных, смоляных и нефтяных кислот (ЖК) (в % олеиновой кислоты) рассчитывают по формуле:

$$\text{ЖК} = 0,0282 (V_2 - V_1) K \cdot 10 \cdot 100/m = 28,2 (V_2 - V_1) K/m,$$

где 0,0282 — титр 0,1 M раствора соляной кислоты по олеиновой кислоте,  $\text{г/см}^3$ ;

$K$  — поправка к титру кислоты;

10 — коэффициент, учитывающий, что из  $200 \text{ см}^3$  анализируемого раствора мыла на титрование взято только  $20 \text{ см}^3$ ;

$m$  — масса пробы мыла для анализа, г.

Расхождение между параллельными определениями не должны превышать 0,60 %.

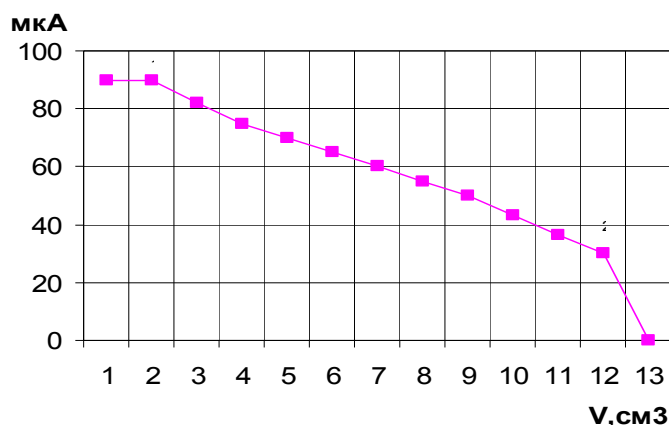


Рис.20. Кривая высокочастотного титрования сульфатного мыла

## 7.Метод высокочастотного титрования в аналитической химии лесохимического комплекса (перечень заданий инновационных НИРС)

1. Разработка метода селективного определения  $\text{Na}_2\text{S}$  в варочном щелоке и промывных водах с применением кислот в качестве рабочего раствора.

2. Разработка метода селективного определения  $\text{Na}_2\text{S}$  в варочном щелоке и промывных водах с применением в качестве рабочего раствора осадителей.

3. Определение общей **жёсткости** воды.

4. Определение ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  (по заданию преподавателя).

5. Определение сульфат и хлорид – ионов в сточных и производственных водах.

6. Определение сорбционных свойств целлюлозных материалов с применением функциональных реагентов целлюлозно-бумажного производства.

7. Определение лигносульфонатов с применением оснований различной силы.

8. Определение незкранированных катионов кальция в целлюлозных материалах, органических и неорганических катионитах.

9. Влияние степени помола целлюлозных материалов на реакционную способность (по изменению параметров сеточного тока) .

10. Определение катионных полиэлектролитов.

11. Определение анионных полиэлектролитов.

## **8. Требования к оформлению отчёта**

1. Отчёт оформляется в тетради для лабораторных работ.

2. Отчёт должен содержать:

2.1. Цель работы.

2.2. Сущность работы.

2.3. Используемые реакции.

2.4. Принципиальную схему установки.

2.5. Таблицы экспериментальных данных.

2.6. Формулы, необходимые для расчётов.

3. Все графики строятся на миллиметровой бумаге или компьютере. Обозначения экспериментальных данных в параллельных определениях должны быть различными.

4. Обсчёт экспериментальных данных должен быть проведён с использованием соответствующих компьютерных программ.

5. Правильность результатов подтверждается подписью преподавателя.

## **Библиографический список**

Основы аналитической химии. В 2 кн; под ред. Ю.А.Золотова. - М.: Высшая школа, 1996.

Васильев В.П. Аналитическая химия: В 2 кн. - М.: Дрофа, 2003.

Будников Г.К. Основы современного электрохимического анализа. -М.: Мир, Бином ЛЗ, 2003.

Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов: учеб. пособие / Коренман Я.И., Лисицкая Р.П./Воронеж: Гос. технол. акад., 2002.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение 1

**Ионная электропроводность  $\lambda$  ( $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ ) в растворах при 18 °С**

Ион	Концентрация кмоль, $^{-1}/\text{м}^3$						
	0,0001	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
$\text{Ag}^+$	5,37	5,31	5,28	5,13	5,02	4,6	4,4
$\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$	5,4	5,26	5,14	4,66	4,4	-	-
$\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$	5,04	4,9	4,8	4,42	4,19	3,52	3,2
$\text{Cs}^+$	6,74	6,69	6,66	6,49	6,37	6	5,8
$\text{H}^+$	31,5	31,2	31,1	30,9	30,7	30,1	29,4
$\text{K}^+$	6,41	6,37	6,33	6,18	6,07	5,72	5,51
$\text{Li}^+$	3,32	3,28	3,25	3,15	3,08	2,88	2,75
$\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$	4,45	4,3	4,2	3,9	3,7	3,1	2,8
$\text{Na}^+$	4,32	4,28	4,24	4,13	4,05	3,79	3,64
$\frac{1}{2}\text{Sr}^{2+}$	5,04	4,9	4,79	4,39	4,1	-	-

$\text{Ti}^+$	6,53	6,48	6,42	6,17	6	5,4	5
$\text{Br}^-$	6,7	6,65	6,61	6,44	6,37	6,06	5,91
$\text{Cl}^-$	6,49	6,44	6,4	6,25	6,15	5,79	5,58
$\text{ClO}_3^{2-}$	5,45	5,4	5,36	5,2	5,09	4,65	4,4
$\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$	-	-	6	6	5,5	4,3	3,8
$\text{F}^-$	4,62	4,58	4,55	4,42	4,32	4	3,8
$\text{I}^-$	6,56	6,53	6,49	6,35	6,27	6,01	-
$\text{IO}_3^-$	3,35	3,31	3,28	3,14	3,04	2,66	2,42
$\text{NO}_3^-$	6,13	6,08	6,04	5,88	5,76	5,33	5,08
$\text{OH}^-$	17,2	17,1	17,1	16,8	16,7	16,1	15,7
$\text{SCN}^-$	5,61	5,57	5,54	5,4	5,32	5,05	4,91
$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	6,65	6,5	6,38	5,87	5,55	4,5	4

Приложение 2

**Предельная ионная электропроводность  $\lambda_0$  ( $\text{Om}^{-1}\cdot\text{m}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ )  
в растворах  
при бесконечном разбавлении и различных температурах**

$t, ^\circ\text{C}$	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{Cl}^-$
0	1,94	2,65	4,07	4,39	4,4	4,1
10	2,648	3,485	5,316	5,687	5,67	5,422
15	3,045	3,972	5,976	6,363	6,336	6,133
18	3,286	4,275	6,386	6,791	6,755	6,571
20	3,462	4,479	6,663	7,079	7,042	6,862
30	4,319	5,567	8,087	8,509	8,451	8,41
40	5,276	6,749	9,603	10,063	9,965	10,061
50	6,309	7,989	11,174	11,666	11,537	11,757
60	7,408	9,326	12,804	11,305	13,142	13,555
80	9,777	12,112	16,163	16,668	16,454	17,207



100	12,33	15,05	19,48	20,08	19,7	21
-----	-------	-------	-------	-------	------	----