

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования

«Воронежский государственный аграрный
университет имени императора Петра I»

ПРАКТИКУМ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

для специальности 36.05.01 – «Ветеринария»

и направлений подготовки бакалавров

35.03.03 – «Агрохимия и агропочвоведение»,

35.03.07 – «Технология производства и переработки
сельскохозяйственной продукции»,

38.03.07 – «Товароведение», 36.03.02 – «Зоотехния»,

19.03.02 – «Продукты питания из растительного сырья»,

36.03.01 – «Ветеринарно-санитарная экспертиза»,

**ВОРОНЕЖ
2017**

Печатается по решению редакционно-издательского совета ФГБОУ ВО
«Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I»

УДК 543(075)

ББК 24.4

П27

Авторы: Перегончая О. В., Соколова С. А.

Рецензенты:

доцент кафедры аналитической химии ВГУ д.х.н. Зяблов А.Н.,
доцент кафедры агрохимии и почвоведения Воронежского ГАУ к.с.-х.н.
Л.П.Крутских

Практикум по аналитической химии. Физико-химические методы анализа: учебное пособие / О. В. Перегончая, С. А. Соколова. Воронеж: ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ, 2017. – 100с.

Настоящий лабораторный практикум предназначен для студентов, обучающихся по направлениям подготовки технологического и сельскохозяйственного профиля.

Учебное пособие содержит информацию о классификации, сущности и основных областях применения современных методов анализа. Теоретические знания позволяют студентам сформировать целостную картину возможностей современной аппаратуры при определении качественного и количественного состава природных объектов и технологических смесей.

В конце каждого тематического раздела сформулированы контрольные вопросы и упражнения, что позволяет студентам закрепить теоретический материал. Выполнение данных заданий, а также тестов итогового контроля, приведённых в конце пособия, способствует прочному усвоению материала, развивает самостоятельные навыки работы студентов.

Табл. 7. Ил. 9. Библиогр.: 13 назв.

Учебное пособие рассмотрено и рекомендовано к изданию на заседании кафедры химии. Протокол № 5, 09.01.2017

Учебное пособие рассмотрено и рекомендовано к изданию на заседаниях методических советов факультетов:

Факультета технологии и товароведения.

Протокол № 5 от 31.01.2017

Факультета ветеринарной медицины и технологии животноводства.

Протокол № 7 от 31.01.2017

Факультета агрономии, агрохимии и экологии.

Протокол № 5 от 24.01.2017

© Перегончая О.В., Соколова С.А.

© ФГБОУ ВО ВГАУ им. императора Петра I

ПРЕДИСЛОВИЕ

Лабораторный практикум является необходимой составной частью учебно-методического комплекса по аналитической химии и разработан в соответствии с содержанием рабочих программ по дисциплинам «Физико-химические методы анализа», «Физико-химические методы исследования», «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов факультетов: агрономии, агрохимии и экологии; технологии и товароведения; ветеринарной медицины и технологии животноводства, обучающихся соответственно по направлениям подготовки бакалавров и специалистов:

35.03.03 – «Агрохимия и агропочвоведение»,

35.03.07 – «Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции»,

38.03.07 – «Товароведение»,

19.03.02 – «Продукты питания из растительного сырья»,

36.03.02 – «Зоотехния»,

36.03.01 – «Ветеринарно-санитарная экспертиза»,

36.05.01 – «Ветеринария».

Практикум содержит необходимые сведения для проведения математической обработки результатов анализа, информацию о классификации, сущности и основных областях применения современных инструментальных методов. Теоретические знания позволяют студентам сформировать целостную картину возможностей современной аппаратуры при определении качественного и количественного состава природных объектов и технологических смесей.

В пособии изложены основы и техника выполнения 16 лабораторных работ с применением приборов отечественного и зарубежного производства. Широкая тематика и разнообразие объектов лабораторных исследований позволяет варьировать содержание и уровень практикума для студентов различных специальностей и направлений подготовки.

Приведены контрольные вопросы и задания, работа над которыми будет способствовать более глубокому пониманию сущности методов.

МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результаты измерений, полученные при проведении анализа, могут быть выражены с помощью точных или приближенных чисел. К точным числам можно отнести количество предметов, позиций в списке, число выполненных измерений, т.е. величины кратные единице. Результаты измерений физических величин, таких как масса, объем, сила тока и т.д., выражают с помощью приближенных чисел, содержащих достоверные и недостоверные цифры.

Численные значения физической величины принято записывать **в стандартной форме: $x \cdot 10^n$** , где x изменяется от 1 до 10 и включает все значащие цифры. Например, число 0.007350 в стандартном виде записывается как $7.350 \cdot 10^{-3}$. Чтобы округление чисел при выполнении арифметических действий не влияло на точность измерений, результаты анализа выражают с помощью **значащих цифр** – все цифры десятичной записи числа, начиная с первой слева, отличной от нуля. Результат вычисления, полученный путем арифметических действий, должен содержать столько же значащих цифр, сколько их имеет число с наименьшим количеством значащих цифр.

Измерение физической величины представляет собой сравнение характеристики образца с эталоном этой характеристики. При этом невозможно обойтись без погрешностей, возникающих как в результате проявления **систематических** (неточность измерительных инструментов, несовершенство методики измерения, недостаток квалификации экспериментатора), так и **случайных ошибок**. В целом точность измерения складывается из **правильности** и **воспроизводимости** результатов. Оценить правильность измерений, т.е. близость результатов к истинному значению, можно сравнив измерения данной характеристики с результатами, полученными разными методами. Для оценки воспроизводимости – близости результатов измерений друг к другу – пользуются правилами математической статистики.

Таким образом, выполняя анализ необходимо не только грамотно, аккуратно и точно выполнить все операции при измерении аналитического сигнала, но и убедиться в его точности. Метрологи-

ческий контроль и обработка результатов анализа являются необходимыми этапами при проведении количественного анализа.

Метрологическая обработка результатов прямых измерений

1. В измерениях получают ряд значений величины x – выборку результатов: $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, где n - число измерений.

2. Исключают грубые ошибки с помощью Q - критерия

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{x_{\max} - x_{\min}},$$

где x_1, x_2 – соседние измерения, одно из которых сомнительно. Если рассчитанное значение Q больше табличного при заданной доверительной вероятности (β), сомнительная величина исключается.

Таблица 1 Значения Q - критерия

n	3	4	5	6	7	8	9	10
$\beta = 0.95$	0.94	0.77	0.64	0.56	0.51	0.48	0.46	0.45
$\beta = 0.99$	0.99	0.89	0.76	0.70	0.64	0.58	0.53	0.48

3. Вычисляют среднее арифметическое выборки, исключив грубые ошибки:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n}.$$

4. Находят погрешность отдельного измерения: $\Delta x_n = \bar{x} - x_n$, затем вычисляют квадраты погрешностей отдельных измерений и их сумму, заполняя таблицу:

Выборка результатов:	Погрешность отдельного измерения:	Квадраты погрешностей отдельных измерений:
x_1	Δx_1	$(\Delta x_1)^2$
x_2	Δx_2	$(\Delta x_2)^2$
x_3	Δx_3	$(\Delta x_3)^2$
....
x_n	Δx_n	$(\Delta x_n)^2$

$$\sum_{i=1}^{i=n} (\Delta x_i)^2 = (\Delta x_1)^2 + (\Delta x_2)^2 + (\Delta x_3)^2 + \dots + (\Delta x_n)^2$$

5. Вычисляют дисперсию V измеряемой величины для данной выборки

$$V = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (\Delta x_i)^2}{n-1} .$$

6. Для характеристики воспроизводимости результатов находят стандартное отклонение отдельного измерения $S = \sqrt{V}$ и относительное стандартное отклонение $S_r = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\%$.

7. Точность анализа характеризуют доверительным интервалом, для вычисления которого определяют среднеквадратичное отклонение среднего арифметического

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (\Delta x_i)^2}{n(n-1)}} = \frac{S}{\sqrt{n}} .$$

При заданной доверительной вероятности β по таблице 2 определяют коэффициент Стьюдента t и рассчитывают доверительный интервал $\Delta x = S_{\bar{x}} \cdot t$.

Таблица 2 Коэффициенты Стьюдента

Число измерений n	Значения доверительной вероятности β			
	0.60	0.80	0.95	0.99
2	1.376	3.078	12.706	63.657
3	1.061	1.886	4.303	9.925
4	0.978	1.380	3.182	5.841
5	0.941	1.533	2.776	4.604
6	0.920	1.476	2.571	4.032
7	0.906	1.440	2.447	3.707
8	0.896	1.415	2.365	3.499
9	0.889	1.397	2.306	3.355
10	0.883	1.383	2.262	3.250

Если величина погрешности результата измерения Δx окажется сравнимой с величиной погрешности прибора δ , то доверительный интервал вычисляют по формуле:

$$\Delta x = \sqrt{(S_{\bar{x}} \cdot t)^2 + \delta^2}$$

8. Погрешность измерений, выраженную в виде доверительного интервала, округляют до двух значащих цифр, если первая из них 1, и до одной – во всех остальных случаях.

Например, при расчёте получены следующие результаты:

$$\bar{x} = 0.00580; \Delta x = 0.000156.$$

Стандартная форма записи результата: $x = 5.80 \cdot 10^{-3} \pm 1.6 \cdot 10^{-4}$

Окончательный результат записывают в виде:

$$x = \bar{x} \pm \Delta x .$$

9. Оценивают относительную погрешность измерений:

$$\varepsilon = \frac{\Delta x}{\bar{x}} \cdot 100\%$$

10. При сопоставлении данных, полученных в различных сериях опытов с различной дисперсией, используют F -критерий:

$$F = \frac{V_1}{V_2} .$$

Таблица 3. Значения критерия F для различных серий опытов с разным числом измерений n

Число измерений n	Число серий опытов						
	2	3	4	5	6	8	10
3	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.37	19.39
4	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.84	8.78
5	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.04	5.91
6	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.82	4.68
7	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.15	4.00
9	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.44	3.28
11	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.07	2.91

Если величина F , рассчитанная для двух сравниваемых серий опытов, не превышает табличное значение, то результаты опытов можно отнести к одной совокупности.

Контрольные задачи:

1. Проведите полную метрологическую оценку точности измерений общей жесткости воды, если студент, проводя титрование, получил следующие результаты измерения объема титранта: 5.55; 5.35; 5.40; 5.38; 5.43; 5.40; 5.33; 5.45 мл.

2. Сравните относительную погрешность результатов, полученных студентами разных специальностей при измерении оптической плотности растворов:

№ опыта	1	2	3	4	5	6
D ₁ (агрохимик)	0.37	0.35	0.33	0.40	0.30	0.35
D ₂ (технолог)	0.35	0.32	0.38	0.40	0.35	0.32
D ₃ (ветеринар)	0.36	0.37	0.36	0.38	0.39	0.35

3. Лаборант биохимической лаборатории, оценивая точность измерения глюкозы на новом приборе, провёл пять измерений для стандартного раствора в первый день и пять измерений во второй. Можно ли объединить все данные в одну совокупность измерений? Для ответа на вопрос сравните дисперсии результатов для разных дней по *F*- критерию. Оцените точность анализа в разные дни.

№ опыта	1	2	3	4	5
1-й день C ₁ , ммоль/л	4.37	4.35	4.33	4.37	4.40
2-й день C ₂ , ммоль/л	4.63	4.72	4.63	5.00	4.75

Контрольные вопросы:

1. Что такое измерение? В каком виде необходимо представлять результаты измерений?
2. Какие виды ошибок (погрешностей) существуют?
3. Перечислите причины возникновения систематических ошибок. Как уменьшить влияние систематической ошибки на результат?
4. Чем грубая ошибка отличается от случайной? Каковы причины случайных ошибок и можно ли их избежать?
5. Какие метрологические характеристики позволяют оценить погрешность результатов анализа?

МЕТОДЫ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Фотометрический анализ

Фотоэлектроколориметрия – один из методов фотометрического анализа, в котором определяемый компонент при помощи реактива переводят в растворимое окрашенное соединение и измеряют светопоглощение полученного раствора. Величина поглощения света находится в прямой зависимости от концентрации компонента и от толщины слоя раствора. Между интенсивностью падающего света I_0 , интенсивностью прошедшего через раствор светового потока I_t , молярной концентрацией окрашенного вещества в растворе c и толщиной слоя раствора l существует зависимость (основной закон светопоглощения или **закон Бугера-Ламберта-Бера**):

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

где ε – молярный коэффициент поглощения, зависящий от природы вещества, длины волны падающего света, температуры и т.д. Величину $\lg (I_0/I_t)$ называют **оптической плотностью раствора** и обозначают D или A :

$$D = \lg \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Таким образом, оптическая плотность раствора зависит только от молярного коэффициента поглощения, толщины слоя раствора и концентрации вещества в растворе.

Отношение (I_t/I_0) называют **светопропусканием** и обозначают T :

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad \text{или} \quad T_{\%} = \frac{I_t}{I_0} \cdot 100\%$$

Между оптической плотностью и пропусканием существует связь:

$$D = -\lg T$$

Величина пропускания T изменяется от 0 до 1 (или от 0% до 100%), а величина D – от 0.1 до 1.0 (теоретически она меняется от 0 до ∞).

Принципы работы фотоэлектроколориметра

Фотоэлектроколориметры (ФЭК) предназначены для измерения светопоглощения окрашенных растворов в видимой части спектра (400нм ÷ 750нм). При измерении оптической плотности оценивают различие интенсивности световых потоков, выходящих из раствора сравнения или нулевого раствора (содержащего все компоненты, кроме определяемого) и исследуемого окрашенного раствора. В фотоэлектроколориметрах луч света от лампы накаливания проходит через светофильтр, пропускающий волны в узком интервале длин волн, попадает в кюветное отделение. Далее монохроматизированный луч проходит через кювету с исследуемым раствором и падает на фотоэлемент. Степень поглощения света окрашенным раствором определяется с помощью фотоэлемента, преобразующего световую энергию в электрическую (явление фотоэффекта). Сила фототока пропорциональна интенсивности освещения фотоэлемента. Возникающий ток регистрируется чувствительным микроамперметром и отражается на шкале, калиброванной в единицах светопропускания от 0 до 100% и величинах оптической плотности от 0 до ∞ .

Измеряя величину оптической плотности исследуемых окрашенных растворов D при фиксированной толщине раствора l и длине волны λ , соответствующей максимальному молярному коэффициенту поглощения ε , определяют концентрацию вещества в растворе. Измерению оптической плотности растворов всегда предшествует выбор оптимальных условий определения, а именно, выбор светофильтра и кюветы.

Подбор светофильтра. Чувствительность и погрешность фотометрического определения зависят от выбранного интервала длин волн поглощаемого света. Чем больше степень поглощения света данной длины волны, тем чувствительнее и точнее будет проведен анализ. Следовательно, измерение оптической плотности раствора необходимо производить в области спектра, для которой наблюдается максимальное поглощение света исследуемым раствором. Для нахождения этой области снимают спектральную характеристику.

Снятие спектральной характеристики раствора заключается в определении зависимости оптической плотности раствора D от длины волны светофильтров λ (рис.1, кривая 1). Светофильтр обладает свойством пропускать лучи с определенным диапазоном длин волн и задерживать остальные (рис.1, кривая 2). Для определения выбирают светофильтр, пропускающий свет с длиной волны λ_x , которому соответствует максимальное светопоглощение раствора D_{\max} (рис. 1).

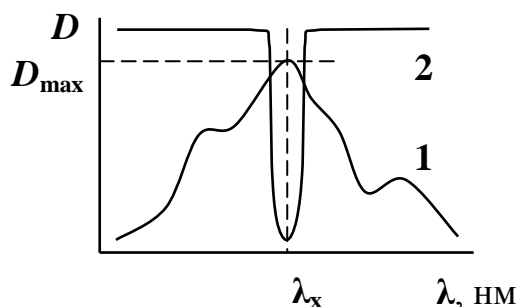


Рисунок 1. Спектральная характеристика раствора (1) и светофильтра (2).

Подбор кюветы. Измерение оптической плотности производят в кюветах, в которые помещают исследуемый раствор и раствор сравнения. Кюветы изготовлены из стекла и имеют разное расстояние между рабочими гранями (рабочая длина), а, следовательно, и объем.

Предварительный выбор кювет производится визуально, соответственно интенсивности окраски раствора: чем интенсивнее окраска раствора, тем меньше рабочая длина кюветы. Теоретические расчеты показывают, что ошибка при определении концентрации исследуемого вещества минимальна, если оптическая плотность раствора равна 0.44. Наилучшие результаты получаются при измерении оптической плотности в интервале от 0.2 до 1. Поэтому при выборе кюветы используют калибровочный раствор средней концентрации и измеряют его оптическую плотность, вводя в ход лучей предварительно выбранный светофильтр. Выбирают кювету, для которой значение D находится в пределах от 0.3 до 0.5. Перед тем как поставить кюветы в кюветодержатели фотоэлектроколориметра, кюветы промокают снаружи фильтровальной бумагой. Наличие загрязнений или капель на рабочих по-

верхностях кювет приведет к получению неверных результатов измерений.

ПРАВИЛА РАБОТЫ НА ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРЕ КФК-2

1. Измерение начинать через 15 минут после включения прибора в сеть. Во время прогрева кюветное отделение должно быть открыто, при этом шторка перед фотоприемниками перекрывает световой поток.
2. Кюветы брать за нерабочие грани, ополаскивать рабочим раствором и заполнять до метки. Внешние стороны кюветы тщательно промокать фильтровальной бумагой. **Следить за тем, чтобы в гнезда кюветодержателей не проливался раствор!**
3. После включения фотоэлектрочелювачетра ручка “ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ” должна находиться в положении “1”, а ручка “УСТАНОВКА 100 ГРУБО” – в крайнем левом положении (минимальная чувствительность).
4. При измерениях со светофильтрами 400, 440, 490 и 540 нм, отмеченных на цветовой панели фотоэлектрочелювачетра черным цветом, ручку “ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ” необходимо установить в одно из положений “1”, “2”, “3”, отмеченных на лицевой панели фотоэлектрочелювачетра также черным цветом. При измерениях со светофильтрами 590, 670 и 750 нм, отмеченных на цветовой панели фотоэлектрочелювачетра красным цветом, ручку “ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ” необходимо установить в одно из положений “1”, “2”, “3”, отмеченных на лицевой панели фотоэлектрочелювачетра также красным цветом.
5. После завершения работы и до выключения прибора ручку “ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ” установить в положение “1”, обозначенное красным цветом, а ручку “УСТАНОВКА 100 ГРУБО” – в крайнее левое положение, только после этого выключают тумблер “СЕТЬ” на фотоэлектрочелювачетре.
6. По окончании работы кюветы необходимо тщательно вымыть, промокнуть фильтровальной бумагой насухо снаружи, проверить чистоту гнезда кюветодержателя.

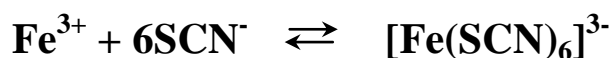
ИЗМЕРЕНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ РАСТВОРА

1. Работу проводят на подобранных кюветах и светофильтре при открытой шторке прибора.
2. Перед измерениями проверьте установку стрелки фотоэлектроколориметра на “0” по шкале пропускания (T) при открытом кюветном отделении. При смещении стрелки от нулевого положения подведите ее к “0”.
3. Поместите в световой поток кювету с растворителем или раствором сравнения, по отношению к которому производятся измерения.
4. Закройте крышку кюветного отделения.
5. Ручками “ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ” и “УСТАНОВКА 100 ГРУБО” установите отсчет “100” по шкале пропускания, что соответствует “0” по шкале оптической плотности. Ручка “ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ” может находиться в одном из трех положений “1”, “2”, “3”.
6. Поворотом ручки кюветодержателя (каретки) кювету с растворителем замените на кювету с исследуемым раствором.
7. Произведите отсчет по шкале прибора, соответствующей оптической плотности раствора (D).

Лабораторная работа № 1

Определение содержания железа (III) в растворе фотоэлектроколориметрическим методом

Сущность метода. Ионы железа (III) образуют с тиоцианат-ионами интенсивно окрашенное кроваво-красное комплексное соединение, имеющее переменный состав в зависимости от концентрации тиоцианат-ионов. Химизм процесса выражается, например, следующей реакцией:



Интенсивность окраски возрастает с увеличением концентрации тиоцианат-ионов. Поэтому для выполнения основного закона светопоглощения определение следует проводить при большом избытке тиоцианата калия. Кроме того, вследствие гидролиза раствор соли железа (III) содержит относительно мало ионов Fe^{3+} . Добавление же сильной кислоты подавляет гидролиз и, следовательно, усиливает получаемую в результате реакции окраску раствора. Показано, что наиболее устойчивой окраска получается в присутствии азотной кислоты. В связи с достаточно сложным характером протекания исследуемой химической реакции необходимо фотометрировать растворы сразу же после их приготовления.

Необходимое оборудование и реактивы:

1. Фотоэлектроколориметр КФК-2.
2. Мерные колбы вместимостью 50 мл – 7 шт.
3. Бюретки вместимостью 25 мл – 2 шт.
4. Пипетки градуированные вместимостью 5 или 10 мл.
5. Цилиндры мерные вместимостью 10 мл.
6. Стандартный раствор соли железа (III) с титром $T = 0.1$ мг/мл.
7. Раствор азотной кислоты (1:1).
8. Раствор тиоцианата калия ($\omega(\text{KSCN}) = 10\%$)

Выполнение работы:

1. **Снятие спектральной характеристики раствора.** Подбор светофильтра ведется по калибровочному раствору

средней концентрации (табл. 2, колба № 4). В мерную колбу на 50 мл, содержащую 3 мл стандартного раствора хлорида железа (III), добавляют 1 мл азотной кислоты, 5 мл тиоцианата калия и доливают дистиллированную воду до метки. Готовят раствор сравнения: в колбу на 50 мл отмеряют 1 мл азотной кислоты, 5 мл тиоцианата калия и доливают дистиллированную воду до метки.

Для измерения берут две одинаковые кюветы. Одну из них заполняют исследуемым окрашенным раствором, а другую – раствором сравнения. Кюветы устанавливают в гнезда кюветодержателя. Ручкой регулировки светофильтров устанавливают первую длину волны, соответствующую видимой области спектра - 400 нм и измеряют величину оптической плотности раствора. Измерения повторяют при всех длинах волн до 750 нм включительно для кювет разной рабочей длины. Результаты измерений заносят в таблицу 1. По полученным данным строят график, откладывая по оси абсцисс длины волн (λ , нм), а по оси ординат – соответствующие им значения оптической плотности раствора (D). Делают выбор светофильтра.

2. Выбор кюветы. При выборе кювет в одну из них наливают раствор средней концентрации и измеряют его оптическую плотность, введя в ход лучей предварительно выбранный светофильтр. Если значение оптической плотности соответствует середине шкалы прибора (0.3 – 0.5), то кювету оставляют, если нет – берут кювету с бóльшей или меньшей рабочей длиной. Делают выбор кюветы.

Таблица 1.

№ п/п	λ , нм	Цвет светофильтра	D , для кювет с рабочей длиной l , мм		
			5	10	20
1.	400				
2.	440				
3.	490				
4.	540				
5.	590				
6.	670				
7.	750				

3. Построение градуировочного графика. В мерные колбы на 50 мл с помощью пипеток помещают по 0.5; 1.0; 2.0; 3.0; 4.0 и 5.0 мл стандартного раствора соли железа (III). В каждую колбу добавляют по 1 мл раствора азотной кислоты, по 5 мл раствора тиоцианата калия и доливают дистиллированной водой до метки непосредственно перед фотометрированием, т.к. окраска получаемого соединения неустойчива. После добавления дистиллированной воды содержимое каждой колбы тщательно перемешивают.

Оптическую плотность каждого раствора измеряют не менее трех раз и рассчитывают среднее арифметическое. Титр градуировочных растворов вычисляют по формуле:

$$T = \frac{T_{СТ} \cdot V_{СТ}}{V_{колбы}}, \quad \text{мг/мл},$$

где $T_{СТ}$ – титр стандартного раствора соли железа (III), мг/мл;
 $V_{СТ}$ – объем стандартного раствора соли железа (III), мл;
 $V_{колбы}$ – объем мерной колбы, мл.

Результаты измерений и расчетов заносят в таблицу 2.

По результатам средних арифметических значений оптических плотностей растворов строят градуировочный график в координатах оптическая плотность (D) – титр раствора (T , мг/мл).

Таблица 2

№ колбы	$V_{СТ}$, мл	T , мг/мл	D			
			D_1	D_2	D_3	$D_{ср}$
1.	0.5					
2.	1.0					
3.	2.0					
4.	3.0					
5.	4.0					
6.	5.0					

4. Определение концентрации железа (III) в контрольном растворе. У преподавателя получают контрольный раствор с неизвестной концентрацией ионов железа (III). В мерную колбу

вместимостью 50 мл помещают точно отмеренный объем контрольного раствора. Готовят его к работе так же, как и стандартные растворы, используемые для построения градуировочного графика (т. е. добавляют к нему 1 мл раствора азотной кислоты и 5 мл раствора тиоцианата калия, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают). Трижды определяют оптическую плотность приготовленного раствора в тех же условиях, что и при построении градуировочного графика (та же кювета и длина волны). Используя среднее значение измеренной оптической плотности, по калибровочному графику определяют титр приготовленного раствора соли железа (III), титр контрольного раствора рассчитывают по формуле:

$$T = \frac{T_X \cdot V_{\text{колбы}}}{V_X},$$

где T_X – титр приготовленного раствора, V_X – объем контрольного раствора.

Массу соли железа (III) в контрольном растворе рассчитывают по формуле:

$$m = T \cdot V_X$$

Контрольные вопросы:

1. Сформулируйте закон Бугера-Ламберта-Бера. Какие факторы влияют на величину молярного коэффициента светопропускания?
2. Что такое оптическая плотность и светопропускание раствора? Как они связаны друг с другом?
3. Приведите оптическую схему фотоэлектроколориметра. Что такое монохроматизатор? Какое физическое явление лежит в основе регистрации аналитического сигнала фотометрами?
4. Что такое спектральная характеристика? Каким образом делают выбор светофильтра при работе на ФЭКе?
5. Каким образом делают выбор кюветы при работе на ФЭКе?
6. В чем сущность методики определения железа (III)? Какие еще формы железа встречаются в природе и почему их анализ актуален?

Спектрофотометрический анализ

Спектрофотометрия, как и фотоэлектроколориметрия, основана на законе Бугера-Ламберта-Бера и объединяет методы, основанные на измерении поглощения растворами монохроматических излучений в видимой ($\lambda = 400 \div 750$ нм), инфракрасной ($\lambda = 750 \div 4000$ нм) и ультрафиолетовой ($\lambda = 100 \div 400$ нм) областях спектра. Для измерений оптической плотности и светопропускания используют спектрофотометр.

Методом спектрофотометрии, в отличие от метода фотоколориметрии, в любом случае взаимного расположения спектров поглощения двух веществ можно провести определение обоих компонентов в смеси без предварительного разделения. Рассмотрим все возможные случаи по отдельности.

1. Спектры поглощения компонентов не накладываются.

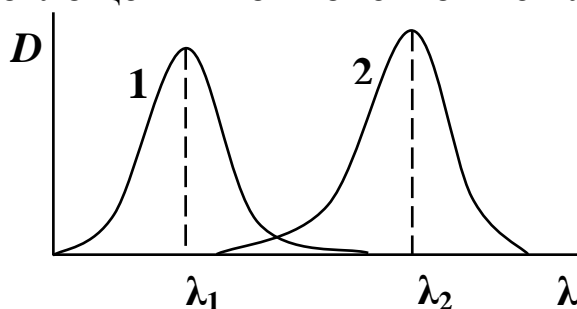


Рисунок 2. Выбор длин волн для анализа двухкомпонентной смеси, когда спектры поглощения не накладываются.

В этом случае после снятия спектральных характеристик каждого из компонентов (1 и 2) и выбора длин волн, определяют содержание компонентов в смеси по оптической плотности раствора при λ_1 и λ_2 . Таким образом, компоненты смеси не мешают определению друг друга.

2. Спектры поглощения компонентов частично накладываются.

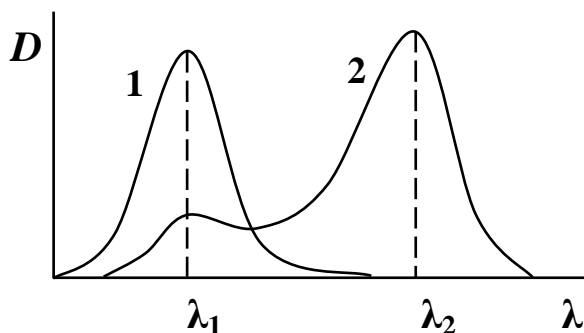


Рисунок 3. Выбор длин волн для анализа двухкомпонентной смеси, когда спектры поглощения частично накладываются.

При определении содержания компонента 2 используют значение оптической плотности смеси $D_{\text{см}} = D_2$ при λ_2 . Для нахождения содержания компонента 1 используют закон аддитивности светопоглощения: **оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей каждого из компонентов, при условии соблюдения закона Бугера-Ламберта-Бера и отсутствии взаимодействия между компонентами.**

$$D_{\text{см}}(\lambda_1) = D_1(\lambda_1) + D_2(\lambda_1)$$

На практике закон аддитивности используют следующим образом.

Строят три градуировочных графика:

- 1) для компонента 2 при λ_2 ;
- 2) для компонента 2 при λ_1 ;
- 3) для компонента 1 при λ_1 .

Затем находят содержание компонентов в смеси:

- для вещества 2 при λ_2 по градуировочному графику 1 для значения D_2 выбирают значение C_2 ;
- далее для концентрации C_2 находят оптическую плотность вещества 2, измеренную при λ_1 , по градуировочному графику 2;
- измеряют оптическую плотность смеси при λ_1 и находят оптическую плотность раствора для вещества 1, пользуясь законом аддитивности: $D_1(\lambda_1) = D_{\text{см}}(\lambda_1) - D_2(\lambda_1)$;
- по градуировочному графику 3 находят концентрацию C_1 , используя найденное значение $D_1(\lambda_1)$.

Таким образом, при частичном наложении спектров поглощения компонентов смеси определение каждого из них возможно, но достаточно трудоемко.

3. Спектры компонентов полностью накладываются друг на друга.

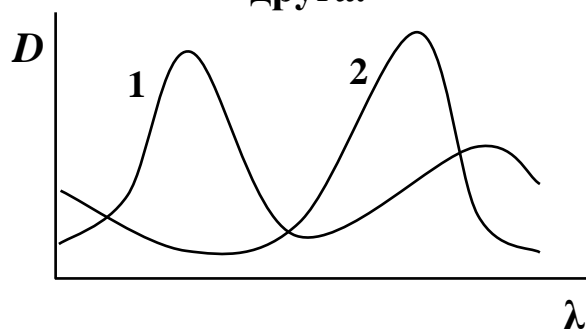


Рисунок 4. Выбор длин волн для анализа двухкомпонентной смеси, когда спектры поглощения частично накладываются.

В этом случае используют расчётный метод Фирордта, основанный на законе аддитивности светопоглощения.

Сущность метода заключается в следующем: если в смеси содержится 2 поглощающих вещества, то измеряют светопоглощение смеси при двух различных длинах волн. Затем составляют систему из 2-х уравнений с двумя неизвестными концентрациями и решают её относительно C_1 и C_2 . Предварительно определяют значения молярных коэффициентов светопоглощения ϵ для каждого компонента при каждой длине волны. При составлении системы уравнений используют основной закон светопоглощения и закон аддитивности:

$$\begin{aligned} D_{\text{см}}(\lambda_1) &= D_1(\lambda_1) + D_2(\lambda_1) = \epsilon_1(\lambda_1) \cdot c_1 \cdot l + \epsilon_2(\lambda_1) \cdot c_2 \cdot l; \\ D_{\text{см}}(\lambda_2) &= D_1(\lambda_2) + D_2(\lambda_2) = \epsilon_1(\lambda_2) \cdot c_1 \cdot l + \epsilon_2(\lambda_2) \cdot c_2 \cdot l. \end{aligned}$$

Принципы работы спектрофотометра СФ-26

Спектрофотометр СФ-26 относится к нерегистрирующим приборам, имеет кварцевую оптику, дейтериевую лампу и лампу накаливания в качестве источников излучения, а также два фотоэлемента для регистрации светового луча, прошедшего через раствор: сурьмяно-цезиевый для измерений в области спектра от 186 до 650 нм и кислородно-цезиевый - от 600 до 1100 нм. Длина волны, при которой происходит смена фотоэлементов 640 нм.

Шкала спектрофотометра СФ-26 калибрована в процентах пропускания анализируемого образца (T) и в единицах оптической плотности (D).

В данном приборе монохроматизация света достигается путем разложения белого света кварцевой призмой. Спектрально разложенный свет вырезается узкой щелью, что значительно увеличивает степень монохроматичности потока электромагнитного излучения, и, как следствие, точность измерения. Измерение светопоглощения в узком участке спектра позволяет установить более строгую пропорциональность между концентрацией определяемого компонента и оптической плотностью раствора.

ПРАВИЛА РАБОТЫ НА СПЕКТРОФОТОМЕТРЕ СФ-26

1. Перед включением прибора проверяют соответствие фотоэлемента и источника излучения с выбранным спектральным диапазоном измерения.
2. Ширину щели устанавливают при закрытом фотоэлементе (рукоятка шторки в положение ЗАКР.), начиная с минимального значения.
3. Стабильная работа спектрофотометра обеспечивается через 1 час после включения.
4. Кюветы к спектрофотометру выполнены из кварцевого стекла, обращаться с ними следует **очень осторожно**, брать за нерабочие грани, ополаскивать рабочим раствором и заполнять до метки. Внешние стороны кюветы тщательно промокать фильтровальной бумагой. **Следить за тем, чтобы в гнезда кюветодержателей не проливался раствор!**
5. Выключение спектрофотометра производят тумблером СЕТЬ.

ПОДГОТОВКА К ИЗМЕРЕНИЮ

1. Проверьте соответствие фотоэлемента и источника излучения с выбранным спектральным диапазоном измерения.
2. Установите рукоятку шторки фотоэлемента в положение ЗАКР., затем, вращая рукоятку механизма изменения ширины щели, установите 0.01 мм.
3. Включите тумблер СЕТЬ, после чего должны загореться сигнальная лампа СЕТЬ и сигнальная лампа D (дейтериевая лампа), или сигнальная лампа H (лампа накаливания) в соответствии с выбранным источником.

Для включения после лампы накаливания дейтериевой лампы переключите конденсор рукояткой; после минутного прогрева лампа автоматически загорается, одновременно загорается и соответствующая индикаторная лампа на передней панели.

4. Измерения начинайте примерно через час после включения прибора.

ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПРОПУСКАНИЯ ИЛИ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ

1. Приступая к измерениям, установите требуемую длину волны, вращая рукоятку в сторону увеличения длин волн. Если при этом шкала повернется на большую величину, то произведите вращение назад на 3-5 нм и снова подведите к требуемому делению.
2. Постановкой рукоятки чувствительности фотоэлемента в рабочее положение “1”, “2”, “3” или “4” проверьте достаточность интенсивности потока излучения для измерений.
3. Установите на пути потока излучения кювету с растворителем или раствором сравнения.
4. Установите стрелку измерительного прибора на нуль рукояткой **НУЛЬ**.
5. Откройте фотоэлемент, поставив рукоятку шторки в положение **ОТКР**.
6. Установите стрелку измерительного прибора на деление “100 %” по шкале светопропускания или “0” по шкале оптической плотности, вращая рукоятку механизма изменения ширины щели.
7. Установите в рабочее положение кювету с исследуемым раствором, перемещая каретку рукояткой, и снимите отсчет по шкале пропускания T (или по шкале оптической плотности D).
8. Выведите из потока излучения кювету с исследуемым раствором и введите кювету с раствором сравнения, при этом стрелка измерительного прибора должна вернуться к делению “100 %” по шкале светопропускания или “0” по шкале оптической плотности.

Лабораторная работа № 2

Спектрофотометрическое определение содержания марганца (VII) в растворе

Марганец относится к микроэлементам, необходимым для жизнедеятельности живых организмов, и является обычным компонентом природных минералов, входит в состав минеральных удобрений, кормов и пищевых добавок. В то же время избыточные количества марганца оказывают на организм человека или животного негативное воздействие. Поэтому содержание марганца в окружающей среде, продуктах питания и кормах строго регламентируется. В природе марганец присутствует в соединениях, проявляя валентность от двух до семи.

Сущность метода. Колориметрические методы анализа основаны на окислении марганца в марганцовую кислоту и ее соли (перманганаты), обладающие ярко выраженной окраской.

Необходимое оборудование и реактивы

1. Спектрофотометр СФ-26.
2. Колбы мерные вместимостью 50 мл – 7 шт.
3. Пипетки вместимостью 5, 10 и 20 мл.
4. Бюретка вместимостью 25 мл.
5. Первичный стандартный раствор KMnO_4 0.10 н. подкисленный (50 мл H_2SO_4 на 1 л)

Выполнение работы:

1. Приготовление стандартного раствора. Пипеткой отмеряют 9.1 мл 0.10 н. раствора перманганата калия переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Полученный стандартный раствор содержит 0.1 мг марганца в 1 мл.

2. Снятие спектральной характеристики раствора. Для выбора длины волны, удовлетворяющей условиям определения, готовят раствор перманганата калия средней концентрации (табл.1, колба №3). В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Измерения проводят в диапазоне длин волн, указанном преподавателем. По полученным данным строят

график, откладывая по оси абсцисс длины волн (λ , нм), а по оси ординат – соответствующие им значения оптической плотности раствора (D). Выбирается длина волны, которой соответствует максимальное значение оптической плотности.

3. Построение градуировочного графика. В пять мерных колб вместимостью 50 мл переносят пипеткой соответственно 1.0, 2.0, 5.0, 7.0, 10.0 мл стандартного раствора перманганата калия. Доводят объем раствора в каждой колбе дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают.

Измеряют оптические плотности всех полученных растворов при выбранной длине волны (~ 530 нм) в кювете с рабочей длиной 10 мм. Для каждого раствора измерение оптической плотности проводят три раза. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

Содержание марганца в калибровочных растворах T рассчитывают по формуле:

$$T = \frac{T_{СТ} \cdot V_{СТ}}{V_{колбы}}$$

Результаты измерений и расчетов заносят в таблицу 1

Таблица 1

№ колбы	$V_{СТ}$, мл	T , мг/мл	D			
			D_1	D_2	D_3	$D_{ср.}$
1	1.0					
2	2.0					
3	5.0					
4	7.0					
5	10.0					

По полученным данным строят градуировочный график $D = f(T)$.

4. Определение содержания марганца в контрольном растворе. У преподавателя получают контрольный раствор с неизвестной концентрацией марганца. В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают точно отмеренный объем контрольного

раствора и доливают до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают.

Измеряют оптическую плотность раствора в тех же условиях, что и при построении калибровочного графика. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Повторяют определение три раза и рассчитывают среднее значение.

Содержание марганца в анализируемом растворе C_X находят по калибровочному графику. Содержание марганца в контрольном растворе вычисляют по формуле:

$$T = \frac{T_X \cdot V_{\text{колбы}}}{V_X}, \text{ где } V_X \text{ – объем контрольного раствора.}$$

Рассчитайте абсолютную и относительную ошибку определения.

Контрольные вопросы:

1. Чем спектрофотометры отличаются от фотоколориметров?
2. Сформулируйте закон аддитивности светопоглощения. При каких условиях он соблюдается?
3. Что такое спектр поглощения вещества? В каком случае возможно определение каждого из компонентов смеси на спектрофотометре или ФЭКе?
4. Как поступают, когда спектры поглощения веществ частично накладываются друг на друга? Когда используют метод Фирордта, в чем он заключается?
5. В чем заключается сущность методики определения марганца в почвенных образцах? Почему анализ содержания марганца актуален?

Лабораторная работа № 3

Спектрофотометрическое определение содержания хрома (VI) и марганца (VII) при их совместном присутствии в растворе

Сущность метода: одновременное определение концентрации двух веществ (хрома и марганца) при их совместном присутствии основано на различии спектров поглощения окрашенных растворов перманганат- и дихромат-ионов, которые частично накладываются друг на друга. В этом случае при фотометрировании с разными светофильтрами можно пренебречь светопоглощением лишь одного из компонентов окрашенной смеси.

Растворы перманганат- и дихромат-ионов имеют значительно различающиеся спектры поглощения, однако, в них можно выделить участок (λ_2), где поглощением одного из компонентов можно пренебречь (рис. 3). Поэтому оптическая плотность смеси совпадает с оптической плотностью раствора перманганат-ионов: $D_{\text{см}}(\lambda_2) = D_{\text{Mn}}(\lambda_2)$. В области максимального поглощения дихромат-иона (λ_1) оптическая плотность перманганата калия остается еще значительной. Поэтому в соответствии с законом аддитивности светопоглощения можно записать: $D_{\text{см}}(\lambda_1) = D_{\text{Mn}}(\lambda_1) + D_{\text{Cr}}(\lambda_1)$. Концентрации марганца (VII) и хрома (VI) можно найти, используя алгоритм, представленный выше.

Необходимое оборудование и реактивы

1. Спектрофотометр СФ-26 или КФК-3
2. Стандартный раствор KMnO_4 , 0.1 мг/мл (приготовление см. стр. 22)
3. Стандартный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0.1 мг/мл (навеску 0.2818 г помещают в мерную колбу на 1 л, добавляют 50 мл H_2SO_4 и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки)
4. Колбы мерные вместимостью 50 мл – 10 шт.
5. Пипетки градуированные вместимостью 5 и 10 мл.

Выполнение работы:

1. Приготовление градуировочных растворов KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В мерные колбы вместимостью 50 мл переносят пипеткой соответственно 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 мл стандартного раствора KMnO_4 . В мерные колбы вместимостью 50 мл переносят пипеткой соответственно 4.0, 8.0, 12.0, 16.0, 20.0 мл стандартного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Доводят объем раствора в каждой колбе дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают.

2. Снятие спектров поглощения индивидуальных компонентов и выбор длины волны. Измеряют оптическую плотность растворов KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ средней концентрации в области длин волн 400-750 нм в кювете толщиной 10 мм относительно дистиллированной воды. Результаты заносят в таблицу 1 и затем наносят на один график зависимости $D = f(\lambda)$.

Таблица 1.

λ , нм	D_{Mn}	D_{Cr}
400		
...		

По полученным спектральным характеристикам делают выбор длины волны, при которой наблюдается суммарное поглощение обоими окрашенными соединениями ($\lambda_1 \sim 430 \pm 20$ нм), и длину волны, при которой поглощает только перманганат-анион ($\lambda_2 \sim 550 \pm 20$ нм).

3. Построение градуировочных графиков. Измеряют оптическую плотность градуировочных растворов KMnO_4 при λ_1 и при λ_2 , а также градуировочной серии растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при λ_1 . Рассчитывают содержание хрома (VI) и марганца (VII) в растворах, пользуясь формулой:

$$T = \frac{T_{\text{СТ}} \cdot V_{\text{СТ}}}{V_{\text{колбы}}}$$

Измерения проводят до получения трех воспроизводимых результатов, находят среднее, данные заносят в таблицу 2.

Таблица 2.

V_{Cr} , мл	T_{Cr} , мг/мл	$D_{Cr}(\lambda_1)$	V_{Mn} , мл	T_{Mn} , мг/мл	$D_{Mn}(\lambda_1)$	$D_{Mn}(\lambda_2)$
4,0			1,0			
8,0			2,0			
12,0			3,0			
16,0			4,0			
20,0			5,0			

По полученным данным строят три градуировочные зависимости на одном графике:

1 – $D_{Cr}(\lambda_1)$ от T_{Cr} , 2 – $D_{Mn}(\lambda_1)$ от T_{Mn} , 3 – $D_{Mn}(\lambda_2)$ от T_{Mn} .

4. Определение содержания хрома (VI) и марганца (VII) в смеси. Получают у преподавателя смесь растворов перманганата и дихромата калия. Измеряют оптическую плотность раствора $D_{см}$ при длинах волн λ_1 и λ_2 . Затем находят содержание хрома (VI) и марганца (VII) в смеси:

- $D_{см}(\lambda_2) = D_{Mn}(\lambda_2)$, поэтому используя градуировочную зависимость $D_{Mn}(\lambda_2)$ от T_{Mn} находят концентрацию перманганат-ионов;
- по градуировочной зависимости $D_{Mn}(\lambda_1)$ от T_{Mn} находят оптическую плотность раствора перманганата калия найденной концентрации при длине волны λ_1 ;
- пользуясь соотношением $D_{см}(\lambda_1) = D_{Mn}(\lambda_1) + D_{Cr}(\lambda_1)$ находят оптическую плотность дихромат-ионов при данной длине волны $D_{Cr}(\lambda_1)$;
- с помощью градуировочной зависимости $D_{Cr}(\lambda_1)$ от T_{Cr} и найденного значения $D_{Cr}(\lambda_1)$ находят содержание дихромат-ионов в смеси.

Контрольные вопросы:

1. Назовите основные отличия спектрофотометра от фотоколориметра и области применения спектрофотометрии. Какие еще методы абсорбционной спектроскопии Вы знаете?
2. В чем заключается сущность методики определения хрома (VI) и марганца (VII) при их совместном присутствии?
3. Как изменится оптическая плотность раствора, если в тех же условиях поменять раствор с концентрацией $2.0 \cdot 10^{-4}$ г/мл на раствор с концентрацией $14 \cdot 10^{-6}$ г/мл?
4. Выберите оптимальную толщину кюветы (мм) в которой следует фотометрировать раствор. Концентрация раствора $1.0 \cdot 10^{-4}$ г/мл, а молярный коэффициент поглощения $1950 \text{ см}^2/\text{г}$.
5. Вычислите молярный коэффициент светопоглощения ($\text{см}^2/\text{г}$) вещества, если оптическая плотность раствора с концентрацией $5.0 \cdot 10^{-5}$ г/мл в кювете толщиной 1 см составляет 0.35.

Атомно-абсорбционный спектральный анализ

Метод атомно-абсорбционного анализа основан на способности атомов металлов поглощать в основном состоянии электромагнитное излучение с определенной (**характеристической**) длиной волны, которую они испускают в возбужденном состоянии. Необходимую для поглощения **резонансную линию** чаще всего получают от **лампы с полым катодом**, который изготовлен из определяемого элемента.

В атомно-абсорбционной спектроскопии, так же как и в молекулярной, действует закон Ламберта-Бугера-Бера. Отличие заключается в необходимости перевода анализируемого компонента пробы в атомарное состояние. Существуют разные **способы атомизации**, самым распространенным является – термический, для которого используют пламя горелки. Количественные определения методом атомной абсорбции проводятся по следующей схеме:

1. Растворение пробы (параллельно подготовка стандартного раствора) и введение растворов в виде аэрозоля в пламя горелки с целью получения светопоглощающего атомарного пара.

2. Облучение атомарного пара источником света с резонансной частотой.

3. Разложение света, прошедшего через атомарный слой и выделение линии поглощения.

4. Оценка степени поглощения света выделенной длины волны (оптической плотности) стандартных и анализируемых растворов.

5. Определение градуировочной характеристики и расчет концентрации определяемого компонента (применяют метод градуировочного графика или метод добавок стандартного раствора).

Блок-схема атомно-абсорбционного спектрофотометра приведена на рис. 5. Анализируемый раствор 5 в виде аэрозоля из распылителя вводят в пламя горелки 2 (пламя ацетилен-воздух, температура от 2000 до 3000 °С). В пламени происходит испарение растворителя, плавление и испарение пробы почвы, термическая диссоциация молекул и образование свободных атомов, ко-

торые могут поглощать излучение внешнего источника света 1, в роли которого выступает лампа с полым катодом. Световой поток от лампы проходит через пламя горелки 2 и монохроматор 3, который выделяет узкую спектральную линию (обычно 0.2-2.0 нм), содержащей измеряемую спектральную линию определяемого элемента. Атомы исследуемого элемента поглощают световой поток лампы. Выходящий световой поток с помощью фотоумножителя превращается в электрический сигнал и после усилителя регистрируется гальванометром в регистрирующем устройстве 4.

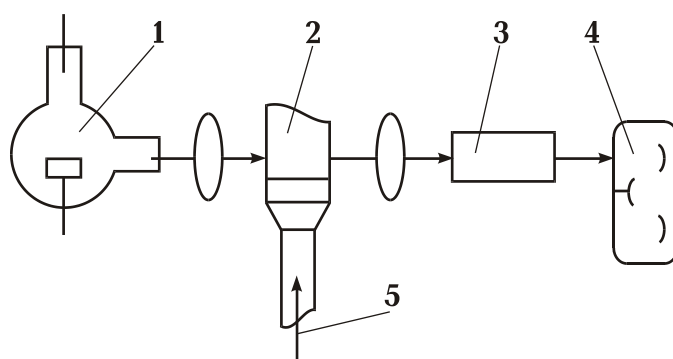


Рисунок 5. Схема атомно-абсорбционного спектрофотометра: 1 – источник излучения; 2 – пламя; 3 – монохроматизатор; 4 – регистрирующее устройство; 5 – анализируемый раствор

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии может быть использован в анализе почти любого технического или природного объекта, особенно для определения небольших содержаний элементов таких как *Mg*, *Zn*, *Cu*, *Ca*, *Pb*, *Fe*, *Ag*, *Hg*, *Cd*, *Bi*, *Ni* и др.. Чувствительность метода составляет $10^{-4} - 10^{-5} \%$. В агрохимических лабораториях данный метод применяется для определения содержания вышеперечисленных элементов в почвах, удобрениях, растениях. Используется в клинических и биологических анализах (кровь, сыворотка), в пищевых технологиях и металлургии – для определения примесей тяжелых металлов.

Лабораторная работа №4

Определение содержания кислоторастворимых форм металлов (меди, свинца, никеля, кадмия) в почвах атомно-абсорбционным методом*

Настоящая методика устанавливает порядок выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм тяжелых металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия) в пробах почвы.

Сущность метода заключается в разложении пробы почвы обработкой 5М раствором азотной кислоты и определении содержания металлов в полученном растворе методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии.

Методика ограничивает нижний предел диапазона определяемых величин массовой доли меди, свинца, цинка, никеля в почве — 20.0 млн⁻¹, кадмия — 1.0 млн⁻¹. Верхний предел практически неограничен, так как разбавление кислотных вытяжек позволяет определять металлы в растворе в оптимальной области разрешающей способности спектрометра. Оптимальный диапазон определяемых концентраций металлов атомно-абсорбционным методом при атомизации распылением раствора в пламя составляет:

медь 0.2-5.0 мкг/см³;
свинец 1.0-20.0 мкг/см³;
цинк 0.05-1.00 мкг/см³;
никель 0.3-5.0 мкг/см³;
кадмий 0.05-2.00 мкг/см³.

Необходимое оборудование и реактивы

1. Атомно-абсорбционный спектрометр в пламенном варианте.
2. Весы аналитические.
3. Шкаф сушильный лабораторный.
4. Аквадистиллятор типа ДЭ-4-2.
5. Аппарат для бидистилляции воды.

* Данная работа выполняется в лаборатории биологических анализов ВГАУ

6. Электроплитки с закрытой спиралью типа ЭПШ 1-0,8/220.
7. Баня водяная (любой емкости).
8. Эксикатор.
9. Ступки с пестиком.
10. Флаконы полиэтиленовые вместимостью 50, 100, 1000 см³.
11. Колбы мерные вместимостью 50 см³ и 1000 см³.
12. Пипетки калиброванные вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³.
13. Цилиндры мерные вместимостью 50, 500, 1000 см³.
14. Колбы конические вместимостью 50 см³.
15. Стеклянная воронка диаметром 70-80 мм.
16. Фильтры бумажные с «красной» или «белой» лентой.
17. Пленка полиэтиленовая 50 мкм, 10 м.
18. Сита капроновые с диаметром отверстий 1 мм.
19. Кислота азотная ($d = 1.42 \text{ г/см}^3$), ос. ч. по ГОСТ 11125.
20. Кислота азотная, 1М, 5М растворы.
21. Магний хлорнокислый (ангидрон).
22. Вода бидистиллированная.
23. Ацетилен в баллоне. Воздух сжатый.

Выполнение работы

1. Подготовка посуды для анализа. Для проведения анализа следует применять только стеклянную и пластмассовую (полиэтиленовую, полипропиленовую или тефлоновую) посуду. Посуду, используемую для анализов и хранения растворов, необходимо промыть моющим веществом (сода, стиральный порошок), водопроводной водой, вымочить в течение 24 часов в разбавленной азотной кислоте (1:5), тщательно промыть водопроводной водой и ополоснуть дистиллированной водой.

2. Приготовление растворов.

Приготовление градуировочных растворов металлов*. Градуировочные растворы готовят из Государственных стандартных образцов состава комплексных растворов солей металлов:

ГСОРМ-16 (кадмий, барий, бериллий, германий, вольфрам, цирконий) – ампулы объемом 6 мл с концентрацией 0.1 мг/мл;

ГСОРМ-17 (свинец, никель, медь, марганец, кобальт, литий,

* Все растворы для построения градуировочной кривой готовят лаборанты

стронций) – ампулы объемом 6 мл с концентрацией 0.5 мг/мл;

ГСОРМ-19 (цинк, магний с концентрацией 2.5 мг/см³; алюминий, кальций, железо с концентрацией 5.0 мг/см³) – ампулы объемом 12 мл.

Ампулу вскрывают, переносят содержимое в пробирку, а затем, отобрав необходимую аликвоту в мерную колбу, разбавляют дистиллированной водой с добавлением азотной кислоты. Полученный раствор используют для приготовления калибровочных растворов. Растворы солей металлов с концентрацией элементов менее 50 мкг/см³ готовят в день употребления. Хранят растворы в полиэтиленовой посуде.

3. Определение гигроскопической воды в пробах почвы.

Содержание металлов в образцах почвы приводится без учета гигроскопической воды, которую определяют гравиметрически высушиванием до постоянной массы.

Массу воздушно-сухих проб почвы ($m_{\text{воз}}$) измеряют на аналитических весах в предварительно взвешенных сухих стаканчиках с притертыми крышками (бюгсах) с точностью до 0.01 г. Для определения содержания гигроскопической воды (g) в пробах бюгсы с пробами почвы ставят открытыми в сушильный шкаф с температурой 105-115°C и выдерживают в течение 3-х часов. Затем бюгсы закрывают крышками и переносят в эксикатор (с ангидридом или безводным хлористым кальцием) и после остывания (через 20 мин.) взвешивают на аналитических весах. После взвешивания пробы снова нагревают в течение 2-х часов, охлаждают в эксикаторе и снова взвешивают. Процесс высушивания продолжают до получения постоянной массы сухой пробы ($m_{\text{сух}}$), которую находят с учетом массы бюгса.

Содержание гигроскопической влаги в почве (в %) находят

по формуле:

$$g = \frac{m_{\text{воз}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{воз}}} 100\% .$$

Массу абсолютно-сухой пробы почвы следует рассчитывать по формуле: $m_{\text{сух}} = K \cdot m_{\text{воз}}$. Коэффициент K определяют по формуле:

$$K = (100 - g)/100$$

4. Проведение анализа.

Кислотная экстракция металлов из проб почвы*. В колбу вместимостью 50 см³ берут навеску воздушно-сухой пробы массой около 2.00 г с точностью до 0.01 г. К навеске приливают цилиндром 10 см³ 5М азотной кислоты (соотношение навеска : кислота = 1:5). Вращательным движением колбы осторожно смачивают и перемешивают пробу почвы.

Колбы закрывают крышками-холодильниками или полиэтиленовой пленкой, прикрепленной к горловине колбы полиэтиленовой лентой (отрезанной от полиэтиленовой пленки). Пленку следует слегка утопить внутрь горловины колбы, а для выхода газов в ней сделать отверстия диаметром 0.1-0.5 мм неметаллической острой палочкой.

Закрытые колбы устанавливают в кипящую водяную баню (температура 100°C; допускается нагревание на закрытой электроплитке при медленном кипении раствора в колбе) и выдерживают в течение трех часов. Пробу почвы с раствором перемешивают через каждый час нагревания круговыми движениями колбы. Для предотвращения опрокидывания колб в водяной бане можно использовать крышку с отверстиями, изготовленную из фольги или другого материала. В отверстиях крышки фиксируют горловины колб.

Через 3 часа колбы извлекают из водяной бани и охлаждают до комнатной температуры. После остывания раствор фильтруют через фильтр с «красной» или «белой» лентой в мерную колбу вместимостью 50 см³, промывая пробу на фильтре и в конической колбе бидистиллированной водой (приблизительно 30 см³). Полученный фильтрат доводят до метки бидистиллированной водой, перемешивают и переносят в полиэтиленовый флакон вместимостью 50 см³. В полученном кислотном экстракте определяют содержание тяжелых металлов атомно-абсорбционным методом.

Спектрометрические измерения. Включают атомно-абсорбционный спектрометр за 30 мин. до начала измерений и

* Пробы для анализа готовят лаборанты. Студенты изучают методику кислотной экстракции металлов из проб почвы теоретически, либо выполняют предварительную подготовку проб в лаборатории биологических анализов факультативно.

устанавливают спектральную лампу определяемого элемента. При работе на спектрометре руководствуются инструкцией по эксплуатации.

Устанавливают оптимальные аппаратные параметры (ток лампы, длину волны, ширину щели, тип и рабочую высоту пламени, соотношение горючий газ: окислитель) для определения металлов в полученном при разложении пробы растворе.

Распыляют в пламя бидистиллированную воду и устанавливают нулевую линию прибора.

Последовательно распыляют в пламя несколько градуировочных растворов (не менее 3-х) и серию проб и регистрируют соответствующие им показания прибора. Операцию повторяют 2 раза, при построении градуировочного графика и расчете концентрации металла в растворе используют средние арифметические величины сигналов.

По градуировочному графику определяют концентрацию металла в растворе, полученном при разложении пробы.

5. Построение градуировочного графика. Строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию определяемого элемента в градуировочном растворе в мкг/см³; на оси ординат – соответствующую величину аналитического сигнала (среднее значение из 2 измерений).

6. Обработка результатов.

Метод расчета и используемые формулы. Содержание определяемого элемента в воздушно-сухой пробе почвы (X) в мг/кг рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{c \cdot V}{m},$$

где c – концентрация определяемого металла в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, мкг/см³; V – объем раствора, в который переведена навеска, см³; m – масса навески воздушно-сухой пробы, г.

За результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений.

Содержание металла в абсолютно-сухой пробе почвы (X') определяют по формуле:

$$X' = \frac{100X}{(100 - g)},$$

где X – массовая доля определяемого металла в воздушно-сухой пробе почвы, мг/кг; g – содержание гигроскопической влаги в пробе почвы, %.

7. Показатели точности методики.

Значения показателей точности измерений массовой доли содержащихся в почве тяжелых металлов приведены в таблице:

Таблица 4. Показатели точности методики

Определяемый металл	Показатель воспроизводимости В, %	Показатель правильности Д, %
Медь	2.2	— 11 (от — 18 до — 4)
Свинец	2.8	— 9 (от — 13 до — 5)
Цинк	2.4	— 18 (от — 24 до — 12)
Никель	2.2	— 9 (от — 12 до — 6)
Кадмий	3.2	— 35 (от — 47 до — 23)

Окончательный результат с учетом показателей точности выражают в виде: $(1 + Д/100)X \pm 1.4XB/100$, $\beta = 0.95$.

Контрольные вопросы:

1. Какое свойство атомов лежит в основе атомно-абсорбционного анализа? Сущность метода и области применения.
2. Перечислите стадии выполнения атомно-абсорбционного анализа.
3. Назовите основные узлы атомно-абсорбционного спектрометра и объясните их назначение.
4. Какие источники резонансного излучения и способы атомизации пробы используются в современных атомно-абсорбционных спектрометрах?
5. В чем заключается сущность методики определения металлов в почвах. Назовите основные этапы определения.

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.

Рефрактометрический анализ

Световые электромагнитные колебания обладают способностью распространяться вдоль прямой линии. В различных средах электромагнитные волны передаются с разной скоростью. Поэтому при переходе луча света из одной прозрачной среды в другую направление его распространения меняется. Это явление называется **рефракция**, или **преломление света**.

Среда считается оптически более плотной, если скорость распространения света в ней меньше. При переходе луча из среды менее оптически плотной в среду более оптически плотную угол падения больше угла преломления. Отношение синуса угла падения к синусу угла преломления называется **относительным показателем преломления** второй среды относительно первой.

Показатель преломления зависит от природы вещества, длины волны света, температуры. Для длины волны 589 нм (желтая спектральная линия) и температуры 20°C его значение можно найти в специальных таблицах. Метод, основанный на определении концентрации веществ по показателю преломления, называется **рефрактометрическим**.

Приборы, используемые для определения показателя преломления веществ, называют **рефрактометрами**. Чаще всего определение проводится при дневном свете или с помощью лампы накаливания. Измерение показателя преломления на границе воздух – жидкость технически неудобно. Поэтому в рефрактометрах обычно измеряют углы падения и преломления света на границе жидкость – стекло, пользуясь так называемым **методом предельного угла**.

Показатель преломления растворов определяют с помощью рефрактометров в тех случаях, когда зависимость величины n от концентрации раствора имеет линейный вид: $n = n_0 + k\omega$, где n_0 – показатель преломления чистого растворителя; ω – концентрация (массовая или объемная доля растворенного вещества); k – эмпирический коэффициент. Рефрактометрически определяют содержание водорастворимых неорганических соединений, а также спиртов, аминокислот, белков. Используя другие раствори-

тели с известным показателем преломления можно определять содержание других органических веществ, например, жиров.

ИЗМЕРЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ НА РЕФРАКТОМЕТРЕ ИРФ-22

1. Приподняв верхнюю призму, поместите с помощью пипетки 2-3 капли исследуемой жидкости на поверхность горизонтально расположенной нижней призмы. При этом не следует касаться пипеткой поверхности призмы, чтобы не поцарапать ее. Затем опустите верхнюю призму и плотно прижмите ее.
2. Перемещая осветительное зеркало, направьте лучи света на систему призм. Чтобы шкала в зрительной трубе была хорошо освещена, откройте также осветительное окошечко, расположенное с левой стороны прибора, и, изменяя положение зеркальца, добейтесь хорошей освещенности. Резкость установите, вращая окуляр на зрительной трубе.
3. Предельным лучом видимое поле в зрительной трубе делится на светлую и темную части, граница между которыми при измерениях должна быть совмещена с перекрестьем нитей вращением барабана, расположенного с левой стороны прибора.
4. Из-за разложения (дисперсии) белого света при прохождении его через измерительную призму граница светлого и темного полей может быть нечеткой радужной). В этом случае для устранения дисперсии поверните маховик компенсатора, расположенный с правой стороны прибора.
5. Совместив границу между светом и тенью с центром перекрестья, сделайте отсчет показателя преломления по значению шкалы прибора, совпадающего с визирной линией.
6. Показатель преломления зависит от температуры, поэтому призмы рефрактометра имеют кожух с двумя штуцерами, к которым могут быть подсоединены шланги от термостата. Перед проведением измерений через кожух пропускают воду соответствующей температуры в течение примерно 15 минут. Контроль осуществляется с помощью термометра, вставленного в специальный штуцер. Температура должна поддерживаться с точностью $\pm 0.1 - 0.2^\circ$. Точность измерений на рефрактометре ИРФ-22 составляет $\pm 1 - 2 \cdot 10^{-4}$, пределы измерения показателя преломления 1.3 - 1.7.

Лабораторная работа № 5

Определение концентрации этанола в водном растворе

Необходимое оборудование и реактивы

1. Рефрактометр ИРФ-22
2. Пробирки вместимостью 25 мл, 8 шт.
3. Бюретки вместимостью 25 мл, 2 шт.
4. Этанол (абсолютированный 96% об.).
5. Дистиллированная вода.

Выполнение работы

1. Построение градуировочного графика. В пробирках готовят серию калибровочных растворов этилового спирта, для чего отмеряют с помощью бюреток следующие объёмы воды и этанола:

$V(H_2O), \text{ мл}$	9	8	7	6	5	4	3
$V(C_2H_5OH), \text{ мл}$	1	2	3	4	5	6	7

Тщательно перемешивают растворы и определяют коэффициент преломления каждого из них. Для этого помещают 1 – 2 капли раствора на поверхность измерительной призмы рефрактометра, заполняют обогревательную систему рефрактометра водой и отмечают температуру. Выжидают 15 минут до установления постоянной температуры и определяют коэффициент преломления. Для этого освещают призмы рефрактометра ярким светом и наблюдают в окуляре границу темного и светлого полей. Поворотом компенсатора, если он имеется, устанавливают наиболее резкую границу светлого и темного полей. Затем поворотом ручки рефрактометра подводят границу к перекрестку нитей окуляра. Делают отсчет по шкале. Освобождают призму рефрактометра от раствора, тщательно вытирая поверхность призмы кусочком фильтровальной бумаги. Помещают на поверхность призмы новую порцию раствора и повторяют определение. Для каждого раствора определение показателя преломления проводят не менее 5 раз. Вычисляют среднее значение коэффициента преломления \bar{n} из всех определений, стандартное отклонение от среднего значения $S_{\bar{n}}$ и доверительный интервал измеряемой ве-

личины Δn при доверительной вероятности $\beta = 0.99$. Величина $S_{\bar{n}}$ не должна превышать значения минимальной цены деления шкалы прибора. Если $S_{\bar{n}}$ больше цены деления шкалы, определение повторяют. Все результаты наблюдения заносят в таблицу:

Таблица 1.

№ опыта	$\omega_{об.}, \%$ спирта	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	\bar{n}	$S_{\bar{n}}$	Δn	$n_{раствора}$ ($\bar{n} \pm \Delta n$)
1.										
2.										
3.										
4.										
5.										
6.										
7.										

По полученным результатам строят график зависимости показателя преломления \bar{n} от объёмной доли этанола $\omega_{об.} \%$ в растворе. Если какие-либо точки резко отклоняются от кривой, определение показателя преломления в этих точках повторяют.

2. Определение концентрации этанола в контрольном растворе. Получают у преподавателя контрольный раствор с неизвестной концентрацией этанола, определяют коэффициент преломления в данном растворе, как описано выше. Пользуясь градуировочным графиком, определяют объёмную долю этанола в растворе.

Контрольные вопросы:

1. Что такое рефракция и показатель преломления света? Сформулируйте закон Снелла.
2. На чем основан рефрактометрический анализ? Опишите, в чем заключается явление полного внутреннего отражения света.
3. Какие факторы влияют на величину показателя преломления?
4. Приведите примеры областей применения рефрактометрического анализа. Пригоден ли этот метод анализа для анализа образцов с неизвестным составом?
5. Опишите методику определения содержания этанола в растворе рефрактометрическим методом.

Поляриметрический анализ

Свет представляет собой электромагнитные волновые колебания, распространяющиеся от источника возбуждения во все стороны по прямой линии. Направление колебаний перпендикулярно направлению распространения луча. Колебания происходят в разных плоскостях, но при определенных условиях можно получить свет, у которого все волновые колебания расположены в одной плоскости. В таком случае свет называют **поляризованным**. При прохождении такого луча света через растворы веществ, обладающих оптической активностью, плоскость волновых колебаний поворачивается на угол, называемый **углом вращения плоскости поляризации** света. Поляриметрический анализ основан на измерении угла вращения плоскости поляризации света, проходящего через раствор оптически активных веществ (сахара, антибиотики, гликозиды, алкалоиды и др.). Угол вращения плоскости поляризации луча света β (в круговых градусах) раствором в слое определенной толщины зависит от концентрации раствора. На этой зависимости основана работа поляриметра:

$$\beta = \alpha \cdot C \cdot l \quad ,$$

где α - удельное вращение плоскости поляризации, характеризующее природу растворенного вещества, C – концентрация растворенного вещества в г/мл, l - толщина слоя или длина поляриметрической трубки в дм.

Принцип действия сахариметра универсального СУ-3

Для получения поляризованного света применяют поляризационные призмы, пропускающие лишь световые колебания, лежащие в одной определенной плоскости. В качестве поляризаторов света используют призму Николя (или николь), которая состоит из двух половинок исландского шпата, склеенных под углом 22° , или специальные пластинки, вырезанные из других минералов. Если свет проходит через две поляризационные призмы, расположенные одна за другой, то могут наблюдаться различные явления, зависящие от взаимного расположения этих призм. Если поляризационные призмы поставлены так, что плоскость колебаний пропускаемых лучей первой призмы совпадает с плоскостью

колебаний пропускаемых лучей второй призмы, то лучи пройдут беспрепятственно через обе призмы. Если вторую поляризационную призму повернуть на 90° относительно первой, то свет потухнет, т.к. вторая призма его не пропустит. Таким образом, вторая поляризационная призма позволяет выяснить, в каком направлении поляризован падающий на нее свет. Первая, ближайшая к источнику света призма выполняет роль поляризатора, а вторая - анализатора.

В сахариметрах, предназначенных для измерения концентрации главным образом сахаров (отсюда название прибора), условия измерения стандартизируют ($T = 20^\circ\text{C}$, длина поляриметрической трубки $l = 2$ дм), а шкалу измерительного прибора градуируют так, чтобы при измерении в этих стандартных условиях непосредственно отсчитывать концентрацию оптически-активного вещества в %. Концентрацию сахарозы определяют по Международной сахарной шкале. 100 градусов данной шкалы (100°S) соответствуют 34.62 круговым градусам вращения плоскости поляризации света β , т.е. $1^\circ\text{S} = 0.3462$ кругового градуса. Измеряя на сахариметре β для других веществ, необходимо использовать коэффициент пересчета k , учитывающий их удельный угол вращения плоскости поляризации света α . Стандартные условия предусматривают освещение раствора сахарозы белым светом. При измерении концентрации других веществ (например, камфары) их освещают монохроматическим светом определенной длины волны. Сахариметры широко применяются в пищевой и химико-фармацевтической промышленности.

ПРАВИЛА РАБОТЫ НА САХАРИМЕТРЕ СУ-3

1. Перед началом работы установите по глазу наблюдателя окуляр зрительной трубы поля зрения и окуляр шкалы.
2. При свободной камере прибора проверьте положение нуля. Если при однородной окраске обеих половинок поля зрения нулевые деления шкалы и нониуса не совпадают, при помощи ключа установите шкалу на нуль.
3. Заполните поляриметрическую трубку раствором так, чтобы под покровным стеклом не было пузырьков воздуха.

4. Поместите в камеру прибора поляриметрическую трубку с испытуемым раствором.
5. Наличие в приборе поляриметрической трубки с раствором вызывает неодинаковую интенсивность освещенности половинок поля зрения. Вращая головку кремальной передачи, приведите поля зрения к полной однородности интенсивности освещения обеих половинок и произведите отсчет показаний.
6. При работе со светлоокрашенными растворами подвижную рамку узла осветителя ставят в положение, при котором луч света проходит через матовое стекло, при работе с темноокрашенными растворами стекло убирают.
7. Если при работе растворами сахаров наблюдается некоторое различие в оттенках окраски в обеих половинках поля зрения, устанавливают светофильтр.

Отсчет показаний поляриметра при помощи нониуса

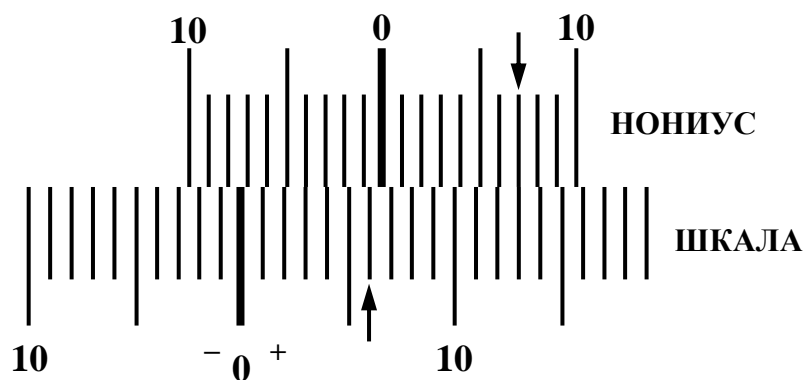


Рисунок 6. Шкала и нониус.

На рис. 6 показано положение шкалы, отвечающее значению $+6.7^{\circ}\text{S}$. Нуль нониуса отклонился вправо от нуля шкалы на 6 полных делений. В правой части нониуса седьмое деление совпадает с одним из делений шкалы.

Лабораторная работа № 6

Определение сахаров в водном растворе

Необходимое оборудование и реактивы

1. Сахариметры СУ-3, СУ-4.
2. Поляриметрические трубки длиной 1 дм.
3. Мерные колбы вместимостью 50 мл 4 шт. и вместимостью 100 мл 1 шт.
4. Часовые стекла, аналитические и технические весы.
5. Стандартные растворы глюкозы 0.1 г/мл, сахарозы и мальтозы 0.05 г/мл.
6. Бюретка вместимостью 50 мл 1 шт.
7. Дистиллированная вода

Выполнение работы

Опыт 1. Определение удельного угла поляризации сахаров.

Поляризуют растворы сахаров в трубке длиной 1 дм. Измерения повторяют три раза и записывают показания прибора P в единицах Международной сахарной шкалы в таблицу 1. По среднему значению P вычисляют угол поляризации света раствором β , умножив на коэффициент пересчета k . Зная длину поляриметрической трубки и концентрацию раствора рассчитывают удельный угол вращения плоскости поляризации света веществом

$$\alpha = \frac{\beta}{l \cdot c} \quad \text{и сравнивают с табличной величиной.}$$

Таблица 1.

Углеводы	Показания прибора P , °S				k	β	α	α
	P_1	P_2	P_3	P_{cp}				
Сахароза					0.3462			+ 66.5
Глюкоза					0.3596			+ 52.5
Мальтоза					0.3880			+ 137.0
Лактоза					0.3598			+ 53.5
Фруктоза					0.3647			- 93.0

Опыт 2. Определение содержания сахарозы в пробах.

В часовом стекле взвешивают на аналитических весах точную навеску исследуемого образца, переносят его без потерь в

мерную колбу емкостью 100 мл, растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора до метки и перемешивают. Затем поляризуют раствор в трубке 1 дм, повторяют измерения три раза. Процентное содержание сахарозы в растворе находят, поделив среднее показание прибора на 2.

Опыт 3. Определение содержания глюкозы в растворе методом градуировочного графика.

Построение градуировочного графика. В четыре мерные колбы вместимостью 50 мл, используя бюретку на 50 мл, помещают соответственно 5, 10, 25, 35 мл стандартного раствора глюкозы. Доводят объем раствора в каждой колбе дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают. Измеряют показания сахариметра для стандартного раствора и приготовленных калибровочных растворов в трубке 1 дм, повторяют измерения три раза, записывают показания в таблицу:

№ колбы	$V_{ст}, \text{мл}$	$T, \text{мг/мл}$	Показания сахариметра P			
			P_1	P_2	P_3	$P_{ср.}$
1	0					
2	5.0					
3	10.0					
4	25.0					
5	35.0					

По полученным результатам строят градуировочный график в координатах P от T .

Определение содержания глюкозы в контрольном растворе. У преподавателя получают контрольный раствор глюкозы, поляризуют в трубке длиной 1 дм, повторяют измерения три раза и рассчитывают среднее значение. По градуировочному графику определяют концентрацию глюкозы в данном растворе.

Контрольные вопросы:

1. Какой свет называют плоскополяризованным?
2. В чем заключается оптическая активность веществ? Какие соединения обладают оптической активностью?
3. Сущность поляриметрического анализа. Как устроен поляриметр?
4. Что такое угол вращения плоскости поляризации и от чего он зависит? Удельный угол вращения плоскости поляризации.
5. Опишите методику определения сахаров с помощью сахариметра СУ-2.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Потенциометрический метод анализа основан на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов, состоящих из двух электродов. На поверхности каждого из электродов устанавливается электрохимическое равновесие и возникает равновесный электродный потенциал (φ). В зависимости от природы электрода и внешних факторов φ будет иметь значение, которое можно определить по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

где φ – равновесный электродный потенциал, В; φ° – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В; R – универсальная газовая постоянная, равная 8.31 Дж/моль·К; T – абсолютная температура, К; n – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея, составляющее 96500 Кл/моль; a_{Ox} и a_{Red} – активности* окисленной и восстановленной формы ионов соответственно, моль/л.

Потенциометр, прибор, используемый для измерения ЭДС гальванических элементов, измеряет разность равновесных электродных потенциалов: $E = \varphi_K - \varphi_A$, где φ_K – равновесный электродный потенциал катода, φ_A – равновесный электродный потенциал анода.

Электрод, потенциал которого зависит от активности определяемых ионов в растворе, называется **индикаторным**. Для измерения потенциала такого электрода в раствор погружают второй электрод – **электрод сравнения**, потенциал которого не зависит от активности определяемых ионов в растворе. Так как, подобные измерения проводятся в условиях, когда потенциал электрода сравнения постоянен, в дальнейшем, под величиной электродного потенциала подразумевают ЭДС гальванической пары электродов и обозначают буквой E .

В потенциометрии используют гальванические элементы, состоящие из электродов, погруженные либо в один и тот же рас-

* **Активность** – это эффективная концентрация ионов в растворах сильных электролитов. В разбавленных растворах (c_n менее 0.01 моль/л) активность ионов практически совпадает с равновесной концентрацией.

твор (элемент без переноса), либо в два различных раствора, контактирующих друг с другом (цепь с переносом).

Различают прямую потенциометрию – **ионометрию** и косвенную – **потенциометрическое титрование**. В прямой потенциометрии происходит измерение потенциала индикаторного электрода, и нахождение по его величине с помощью уравнения Нернста активности потенциалопределяющих ионов в растворе. При проведении потенциометрического титрования осуществляется измерение потенциала индикаторного электрода в процессе химической реакции между определяемым веществом и реактивом. Конечную точку титрования находят по скачку потенциала ионоселективного электрода, отвечающему моменту завершения реакции. В потенциометрических методах анализа используют кислотно-основные, окислительно-восстановительные реакции, процессы осаждения и комплексообразования.

Ионометрия

Все приёмы ионометрии основаны на непосредственном использовании уравнения Нернста для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу ионоселективного электрода. Поскольку ионная сила анализируемого раствора, как правило, неизвестна, расчет концентрации или активности иона не всегда можно провести с необходимой точностью. На практике реализуют несколько основных приёмов ионометрии: метод градуировочного графика и метод добавок.

Возможности применения ионометрии определяются главным образом природой и свойствами индикаторных электродов. Процедура градуировки прибора производится также с целью определения **электрохимических характеристик** индикаторного электрода:

1. Нернстовская область электродной функции.
2. Крутизна электродной функции.
3. Предел обнаружения потенциалопределяющего иона.
3. Время отклика ионоселективного электрода.
4. Селективность электрода относительно определяемого иона в присутствии посторонних.

Ионометрия используется при определении рН растворов, содержания катионов Na^+ , Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , NH_4^+ и др., анионов NO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- . Ионоселективные мембранные электроды могут выполняться из разных материалов с разными техническими характеристиками.

Прямая потенциометрия обладает важными достоинствами. Так, например, в процессе ионометрических измерений состав анализируемого раствора не меняется. При этом, как правило, не требуется предварительного отделения определяемого вещества. Метод можно легко автоматизировать, что позволяет использовать его для непрерывного контроля технологических процессов. Потенциометрический метод часто используется при детектировании в хроматографии.

ПРАВИЛА РАБОТЫ НА рН-МЕТРЕ рН-150М

1. *рН*-метр типа *рН-150М* предназначен для измерения активности ионов водорода (*рН*), окислительно-восстановительных потенциалов (Е, мВ) при разных температурах растворов (t, °С). В данном приборе для измерения *рН* используется комбинированный электрод, включающий в свою конструкцию индикаторный – стеклянный электрод и электрод сравнения – хлорсеребряный. **Индикаторный стеклянный электрод является очень хрупким и требует особо бережного обращения.** Необходимо следить за тем, чтобы комбинированный электрод находился в стакане с раствором так, чтобы уровень жидкости был выше капилляра хлоридсеребряного электрода.
2. Перед измерениями промывают электрод дистиллированной водой и осторожно осушают его фильтровальной бумагой, затем заполняют стакан исследуемым раствором (**примечание:** перед выполнением измерений прибор должен быть настроен по буферным растворам преподавателем или лаборантом).
3. Включают прибор, нажав сенсорную кнопку «ВКЛ / ВЫКЛ».
4. Нажатием сенсорной кнопки «РЕЖИМ» выбирают режим измерений рН или мВ и считывают показания прибора с цифрового экрана.

5. После окончания измерений промывают электрод дистиллированной водой из промывалки и опускают в стакан с дистиллированной водой.

ПРАВИЛА РАБОТЫ НА ИОНОМЕРЕ ЭВ-74

1. Перед включением прибора в сеть проверяют, нажаты ли клавиши на передней панели: в левом ряду – «Анионы / Катионы» и «t°», в правом ряду – «-1÷19». Проверяют заполнение стакана раствором. **Обратить внимание на то, что электроды всегда должны быть погружены в раствор или дистиллированную воду. Индикаторный стеклянный электрод является очень хрупким и требует особо бережного обращения.**
2. Включают прибор в сеть переменного тока и ставят тумблер «Сеть» в верхнее положение (при этом должен включиться индикатор). Дают прибору прогреться 15-20 минут. Отводят подставку, промывают электроды дистиллированной водой и осторожно осушают их фильтровальной бумагой, затем заполняют стакан исследуемым раствором и возвращают подставку в исходное положение, так отрегулировав ее по высоте, чтобы электроды были погружены в исследуемый раствор.
3. Для измерения водородного показателя нажимают клавишу «рХ» и приблизительно оценивают величину *pH* исследуемого раствора, отсчитывая показания по нижней грубой шкале прибора [-1÷19] (**примечание:** перед выполнением измерений прибор должен быть настроен по буферным растворам преподавателем или лаборантом). Результат можно не записывать. По измеренному значению определяют узкий диапазон *pH* и включают его одной из клавиш: «-1÷4», «4÷9», «9÷14». Через 2-3 минуты проводят отсчет значения по верхней точной шкале в соответствии с выбранным диапазоном *pH*.
4. При измерении окислительно-восстановительных потенциалов нажать кнопку «mV», в зависимости от полярности измеряемого напряжения нажать (-) или отжать (+) кнопку "анионы/катионы (-/+)".
5. Определяют по шкале «-1÷19» узкий интервал показаний стрелки, нажимают соответствующую кнопку узкого интервала «-1÷4», «4÷9», «9÷14» или «14÷19». Через 2-3 минуты проводят отсчет значения по

верхней точной шкале в соответствии с выбранным диапазоном, умножив полученное значение на 100 получают результат в мВ.

- 6. После измерения рН или окислительно-восстановительных потенциалов нажимают клавиши «t°» и «-1÷19»! Во избежание поломки прибора нельзя оставлять его с включенными клавишами узкого диапазона и «рХ» или «mV» перед следующим измерением.**
- 7. После окончания измерений промывают электроды дистиллированной водой из промывалки и опускают в стакан с дистиллированной водой.**

Лабораторная работа № 7

Определение рН растворов электролитов и активности в них ионов водорода

Содержание катионов водорода в водных растворах является важной характеристикой. Кислотность почвы, значение рН биологических жидкостей имеют большое значение для жизнедеятельности растений и животных. Технологические процессы должны протекать при соблюдении необходимого уровня рН растворов.

Сущность метода. При ионометрическом определении рН используют водород-селективный стеклянный электрод в качестве индикаторного и хлорид-серебряный в качестве электрода сравнения.

Необходимые оборудование и реактивы

1. Потенциометры: *pH-150M*, иономер *ЭВ-74*; электрохимическая ячейка.
2. Стеклянные стаканчики для измерения *pH*.
3. Набор стандарт-титров для приготовления буферных растворов.
4. Фильтровальная бумага.
5. Набор стеклянных бойков.
6. Мерная посуда: пипетки, колбы и цилиндры.
7. Стандартизированные 0.1н растворы электролитов: *NaOH*, *HCl*, *H₂SO₄*.

Выполнение работы

1. Приготовление буферных растворов и калибровка приборов

Для калибровки приборов *pH-150M*, *ЭВ-74* используют стандартные буферные растворы, которые готовят из фиксаналов (стандарт-титров). По указанию преподавателя готовят два буферных раствора с разным значением *pH*. Для этого, используя набор стеклянных бойков, воронку и промывалку, количественно переносят содержимое соответствующего стандарт-титра в мер-

ную колбу объёмом 1 л. Растворяют навеску и доводят объём раствора дистиллированной водой до метки, перемешивают.

Калибровка прибора заключается в корректировке его показаний так, чтобы в измеряемом диапазоне pH соблюдалась водородная функция стеклянного электрода. Для этого выбирают буферные растворы с граничными значениями pH измеряемого диапазона. Вначале настраивают прибор по нижнему значению pH , а затем корректируют крутизну электродной функции по буферному раствору с высоким значением pH . Повторяют измерения до тех пор, пока показания прибора не будут совпадать с номинируемым значением pH буферного раствора. Всю процедуру настройки выполняют в соответствии с правилами работы на приборах.

2. Измерение pH растворов электролитов.

Для выполнения работы берут 0.1н стандартные растворы HCl , $NaOH$ и H_2SO_4 по указанию преподавателя последовательно разбавляют их в 10, 100 и 1000 раз. Соблюдая правила работы на приборах, измеряют pH растворов, а затем, пользуясь формулами, указанными в таблице, рассчитывают активность и коэффициент активности ионов водорода в растворах кислот и гидроксид-анионов в растворах щелочи. Заполняют таблицу:

Электролит	c , моль/л	pH	pOH	Активность иона $a_{H^+} = 10^{-pH}$ или $a_{OH^-} = 10^{-pOH}$	Коэффициент активности иона (H^+ или OH^-) $\gamma = \frac{a}{c}$

По результатам измерений и расчётов делают выводы о влиянии концентрации раствора на коэффициент активности ионов.

Контрольные вопросы:

1. Объясните механизм формирования электродного потенциала на примере металлического электрода в растворе его соли.
2. Какие факторы влияют на величину равновесного электродного потенциала? Приведите выражение уравнения Нернста. Что такое стандартный электродный потенциал?
3. На чем основан потенциометрический анализ? Как измеряют электродный потенциал? Чем отличаются цепи с переносом и без переноса?
4. Назовите группы потенциометрических методов анализа.
5. Ионметрия. Электрохимические характеристики ионоселективных электродов.

Лабораторная работа № 8

Определение содержания нитратов в воде и корнеклубнеплодах ионометрическим методом

Широкое использование в сельском хозяйстве азотсодержащих удобрений создает угрозу загрязнения продуктов питания и воды нитрат-ионами. Попадая с растительной пищей в организм человека или животного, нитраты восстанавливаются до нитритов, которые блокируют снабжение клеток кислородом и участвуют в образовании канцерогенных нитрозосоединений, вызывающих ряд серьёзных заболеваний.

Допустимой суточной дозой поступления нитратов в организм человека считается 300 - 320 мг или 4 мг/ кг живой массы. Зерновые культуры практически не накапливают нитратов. Среди овощей наибольшей способностью накапливать нитраты обладают капуста, тыква, сельдерей. Пределы содержания нитратов в товарной части урожая у этих растений составляют 600 - 3000 мг/кг сырой массы.

Сущность метода заключается в извлечении нитратов из корнеклубнеплодов раствором алюмокалиевых квасцов и последующем измерении концентрации нитратов с помощью ионоselectивного электрода. Определение концентрации нитрат-ионов в водных растворах возможно с помощью мембранного электрода ЭМ-NO₃-01. Линейный диапазон нитратной характеристики электрода от 0,35 до 4,0 $pC_{NO_3^-}$ при комнатной температуре.

Необходимые оборудование и реактивы

1. Потенциометр, электрохимическая ячейка.
2. Тёрка пластмассовая, шпатель, нож.
3. Химические стаканы, стеклянные палочки.
4. Мерный цилиндр вместимостью 100 мл.
5. Мерные колбы вместимостью 50, 100, 1000 мл.
6. Технические и аналитические весы.
7. Фильтровальная бумага.
8. Квасцы алюмокалиевые ч.д.а., 1% раствор.
9. Нитрат калия х.ч..

Выполнение работы:

1. Подготовка проб. Пробы корнеплодов анализируют в свежем виде. Корнеплоды предварительно моют водой, промокают фильтровальной бумагой и берут среднюю пробу. Для этого корнеплод разрезают вдоль оси крестообразно на четыре равные части и отбирают $\frac{1}{4}$ часть. Выделенную часть измельчают, используя тёрку, и тщательно перемешивают.

2. Приготовление раствора алюмокалиевых квасцов с массовой долей 1% (экстрагирующий раствор). 10 г алюмокалиевых квасцов взвешивают на технических весах, переносят в мерную колбу объёмом 1 л и растворяют в дистиллированной воде, доведя объём до метки. Раствор хранят в склянке с притёртой пробкой не более 1 года.

3. Приготовление основного раствора нитрата калия с концентрацией 0.1 моль/л. 10.11 г нитрата калия, высушенного при температуре 105 °С до постоянной массы, взвешивают на аналитических весах. Переносят в мерную колбу объёмом 1 л и доводят объём раствора до метки дистиллированной водой.

4. Приготовление растворов сравнения. Растворы сравнения готовят из основного раствора нитрата калия, используя для разбавления раствор алюмокалиевых квасцов.

Первый раствор сравнения с концентрацией $C_{NO_3^-} = 0.01$ моль/л ($pC_{NO_3^-} = -\lg C_{NO_3^-} = 2.0$) готовят разбавлением основного раствора нитрата калия в 10 раз раствором алюмокалиевых квасцов с массовой долей 1%. Для этого в мерную колбу объёмом 100 мл отбирают мерной пипеткой 10 мл раствора KNO_3 , доводят до метки раствором алюмокалиевых квасцов и перемешивают.

Второй раствор сравнения с концентрацией $C_{NO_3^-} = 0.001$ моль/л ($pC_{NO_3^-} = -\lg C_{NO_3^-} = 3.0$) готовят разбавлением первого раствора сравнения в 10 раз раствором алюмокалиевых квасцов. Для этого в мерную колбу объёмом 100 мл отбирают мерной пипеткой 10 мл раствора с концентрацией $C_{NO_3^-} = 0.01$ моль/л, доводят до метки раствором алюмокалиевых квасцов и перемешивают. Аналогично готовят третий раствор сравнения с концентра-

цией $C_{NO_3^-} = 0.0001$ моль/л ($pC_{NO_3^-} = -\lg C_{NO_3^-} = 4.0$). Полученные растворы сравнения используются для градуировки иономера и проверки электродов.

5. Подготовка к работе мембранного ионоселективного нитратного электрода. Мембранный ионоселективный нитратный электрод и вспомогательный электрод сравнения готовят к работе в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к ним. В промежутках между анализами мембранный нитратный электрод погружают в раствор с концентрацией $C_{NO_3^-} = 0.0001$ моль/л. Если перерыв в работе составляет сутки и более, то его хранят в растворе нитрата калия концентрацией 0.001 моль/л. При перерывах в исследованиях более 5 дней электрод хранят на воздухе, а перед началом работы вымачивают в течение 1 - 2 ч в растворе нитрата калия с концентрацией $C_{NO_3^-} = 0.1$ моль/л. Перед началом измерений электрод промывают дистиллированной водой 3 раза.

6. Приготовление экстрактов свежих проб. Из измельчённой пробы корнеклубнеплодов берут навеску 10.0 г, взвешенную на технических весах. Навеску помещают в химический стакан объёмом 100 мл, приливают 50.0 мл раствора алюмокалиевых квасцов и перемешивают стеклянной палочкой в течение 3 мин.

7. Проведение анализа.

а) Определение нитрат-ионов в исследуемой воде

Содержание нитратов в исследуемой воде определяют следующим образом. В химический стакан наливают 30.0 мл воды,

измеряют $pC_{NO_3^-}$ и находят $C_{NO_3^-} = 10^{-pC_{NO_3^-}}$ (моль/л). Рассчитывают

содержание нитрат-ионов в воде $m_{NO_3^-}$ в мг/л по формуле:

$$m_{NO_3^-} = C_{NO_3^-} \cdot M_{\text{Э}} \cdot 1000,$$

где $C_{NO_3^-}$ – концентрация нитрат-ионов в исследуемой воде, моль/л; $M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента нитрат-иона, равная 62,00 г/моль.

б) Определение нитратов в овощах

1. Концентрацию нитрат-ионов измеряют в логарифмических единицах $pC_{NO_3^-}$ по шкале иономера, предварительно отградуированного по растворам сравнения.

2. Перед измерениями и после градуировки электроды тщательно ополаскивают дистиллированной водой, промокают фильтровальной бумагой и погружают в исследуемые пробы. Показания прибора записывают через 1 мин. после прекращения движения стрелки прибора.

3. При переходе от одной пробы к другой электроды промывают дистиллированной водой и промокают фильтровальной бумагой. Температура анализируемых проб и растворов сравнения должна быть одинаковой.

4. Массовую долю нитрат-ионов в овощах ($\omega_{NO_3^-}$) определяют по значениям $pC_{NO_3^-}$ с помощью таблицы 1.

5. Заполняют таблицу 2 и сравнив полученные результаты с ПДК делают вывод о содержании нитратов в образцах.

Таблица 5. Таблица пересчета показателя pC в значения ω (NO_3^-)/

$pC_{NO_3^-}$	$\omega_{NO_3^-}$, мг/кг									
	Сотые доли $pC_{NO_3^-}$									
	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
1.6	9033	8827	8626	8430	8238	8050	7867	7688	7513	7342
1.7	7175	7012	6852	6696	6544	6375	6249	6107	5968	5832
1.8	5699	5570	5443	5319	5198	5079	4964	4851	4740	4633
1.9	4527	4424	4323	4225	4129	4035	3943	3853	3765	3680
2.0	3696	3514	3434	3356	3280	3205	3132	3061	2991	2923
2.1	2856	2791	2728	2666	2605	2546	2488	2431	2376	2322
2.2	2269	2217	2167	2117	2069	2022	1976	1931	1887	1844
2.3	1802	1761	1721	1682	1644	1606	1570	1534	1499	1465
2.4	1432	1399	1367	1336	1306	1276	1247	1218	1191	1164
2.5	1137	1111	1086	1061	1037	1013	990	968	946	934
2.6	903	883	863	843	824	805	787	769	751	734
2.7	717	701	685	670	654	639	625	611	597	583
2.8	570	557	544	532	520	508	496	485	474	463
2.9	453	442	432	422	413	403	394	385	377	368
3.0	360	351	343	336	328	320	313	306	299	292
3.1	286	279	273	267	261	256	249	243	238	232
3.2	227	222	217	212	207	202	198	193	189	184

$pC_{NO_3^-}$	$\omega_{NO_3^-}$, мг/кг									
	Сотые доли $pC_{NO_3^-}$									
	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
3.3	180	176	172	168	164	161	157	153	150	146
3.4	143	140	137	134	131	128	125	122	119	116
3.5	114	111	109	106	104	101	99	97	95	92
3.6	90.3	88.3	86.3	84.3	82.4	80.5	78.7	76.9	75.1	73.4
3.7	70.7	70.1	68.5	67.0	65.4	63.9	62.5	61.1	59.7	58.3
3.8	57.0	55.7	54.4	53.2	52.0	50.8	49.6	48.5	47.4	46.3
3.9	45.4	44.2	43.2	42.2	41.3	40.3	39.4	38.5	37.7	36.8
4.0	36.0	35.1	34.3	33.6	32.8	32.0	31.3	30.6	29.9	29.2

Таблица 2.

**Содержание и предельно допустимые концентрации
(ПДК) нитрат-ионов в исследуемой воде и овощах**

№ п/п	Анализируемая проба	$pC_{NO_3^-}$	$\omega_{NO_3^-}$, мг/кг	ПДК, мг/кг или мг/л (для воды)
1	Питьевая вода			45
2	Картофель			250
3	Капуста белокочанная ранняя (до 1 сентября)			900
4	Капуста белокочанная поздняя			500
5	Морковь ранняя (до 1 сентября)			400
6	Морковь поздняя			250
7	Томаты			150
8	Огурцы			300(з. г.)* 150 400 (з. г.)*
9	Свекла столовая			1400
10	Лук репчатый			80
11	Лук-перо			600
12	Листовые овощи (петрушка, шпинат)			800 (з. г.)* 2000
13	Перец сладкий			200 400 (з. г.)*
14	Яблоки			60
15	Груши			60
15	Продукты детского питания			50
16	Кабачки			400

* (з. г.) – защищённый грунт.

Контрольные вопросы:

1. В чем особенности ионометрического анализа? Каковы нернстовская область электродной функции и нижний предел обнаружения для нитрат-селективного электрода?
2. Почему определение содержания нитратов является актуальным?
3. В чем сущность методики ионометрического определения нитратов?
4. Пользуясь уравнением Нернста, вычислите потенциал серебряного электрода в 0.01М растворе при 30°C, если его стандартный электродный потенциал составляет 0.80 В.
5. Вычислите активность катионов меди в растворе при 25°C, если равновесный потенциал медного электрода в этом растворе 0.281 В, стандартный электродный потенциал 0.34 В.

Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование основано на измерении потенциала индикаторного электрода в процессе проведения титриметрического анализа. Протекание химической реакции между потенциалопределяющим ионом определяемого компонента и титрантом приводит к изменению величины индикаторного электрода. Конечную точку титрования (к.т.т.) находят по скачку потенциала, соответствующему моменту завершения реакции. Таким образом, аналитическим сигналом является объем титранта, который затем используют в расчетах концентрации аналита по уравнениям связи титриметрического анализа.

По сравнению с использованием цветных индикаторов косвенная потенциометрия имеет ряд преимуществ:

- инструментальный метод исключает субъективные ошибки, связанные с визуальным установлением к.т.т.;
- при одинаковой ошибке измерения предел определяемых концентраций существенно ниже, т. е. метод более чувствителен;
- титрование можно проводить в мутных и окрашенных средах;
- возможно последовательное определение нескольких компонентов, находящихся в одном растворе;
- процесс титрования может быть автоматизирован.

Недостатками косвенной потенциометрии являются не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта и большое количество измерений.

Определение точки эквивалентности при потенциометрическом титровании чаще всего осуществляют графическими методами с помощью зависимостей:

- интегральная кривая титрования $E = f(V)$;
- дифференциальная кривая первого порядка $\frac{\Delta E}{\Delta V} = f(V)$;
- дифференциальная кривая второго порядка $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = f(V)$;
- метод Грана $\frac{\Delta V}{\Delta E} = f(V)$.

Лабораторная работа № 9
Определение содержания хлороводородной
кислоты в растворе

Сущность метода. В основе определения содержания соляной кислоты методом потенциометрического титрования лежит реакция нейтрализации: $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Конечная точка титрования определяется потенциометрически с применением пары электродов: стеклянного – индикаторного и хлоридсеребряного – электрода сравнения. По мере добавления титранта записывают наблюдаемые значения рН титруемого раствора и с помощью графических методов определяют эквивалентный объём титранта. Затем, используя уравнение связи титриметрического анализа и зная концентрацию стандартизированного раствора титранта и объём аликвоты, находят концентрацию кислоты в растворе.

Необходимые оборудование и реактивы:

1. рН-метр рН-150М, иономер ЭВ-74, электрохимическая ячейка.
2. Стеклянные стаканчики вместимостью 50 и 100 мл.
3. Фильтровальная бумага.
4. Штатив и бюретка вместимостью 25 мл.
5. Магнитная мешалка с магнитиком.
6. Мерная посуда: пипетки, колбы и цилиндры.
7. Стандартизированный 0.1н раствор гидроксида натрия, раствор хлороводородной кислоты.

Выполнение работы:

1. Подготовка установки к работе. Для выполнения опыта бюретку заправляют раствором щёлочи. Закрепляют бюретку в штативе рядом с парой электродов. В чистый стеклянный стаканчик с помощью мерной пипетки отмеряют точный объём раствора соляной кислоты. Стаканчик устанавливают на магнитной мешалке, поместив в него магнитик, и опускают в раствор электроды так, чтобы шарик стеклянного электрода находился под слоем раствора и не мешал вращению магнита. Если объёма раствора не

хватает, добавляют необходимое количество дистиллированной воды. Включают мешалку.

2. Выполнение титрования. По мере добавления титранта фиксируют показания прибора, записывая их в таблицу:

V_{NaOH} , мл	ΔV , мл	pH	ΔpH	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$
<i>1-е титрование (приближённое)</i>				
<i>2-е титрование (точное)</i>				

ΔV – разность объемов добавленной щелочи между соседними измерениями (последующим и предыдущим), ΔpH – разность значений pH между соседними измерениями.

Соблюдая правила работы на приборах, выполняют два параллельных измерения:

1-е титрование, позволяющее приблизительно, с точностью ± 0.5 мл, определить эквивалентный объем титранта. Для этого погружают чистые сухие электроды в стаканчик с пробой и измеряют pH , затем добавляют по 0.5 мл щёлочи из бюретки и после каждого добавления измеряют pH , записывая его в таблицу. Титрование проводят до тех пор, пока не будет наблюдаться резкое изменение pH , т.е. пока не будет получен максимум величины $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$. После этого добавляют еще несколько порций щёлочи

для того, чтобы убедиться в достижении максимума. По результатам приближённого титрования, устанавливают объём добавленной щёлочи ($V_{\text{ЭКВ}}$), примерно соответствующий конечной точке титрования.

Для определения точного значения $V_{\text{ЭКВ}}$ проводят *2-е титрование – точное*, подготовив установку к работе так же, как и при первом титровании. В параллельной пробе измеряют начальное значение pH и затем добавляют в нее сразу 1 мл титранта, измеряют pH . Далее добавление ведут порциями, так чтобы **вблизи эквивалентного объема щелочи титровать с точностью ± 0.05 мл**, каждый раз измеряя величину pH . Данные записывают в таблицу и заполняют остальные графы таблицы.

3. Обработка результатов. По полученным данным приближённого титрования на миллиметровой бумаге строят *интегральную кривую титрования* в координатах $pH - V_{\text{NaOH}}$, а по данным точного титрования – *дифференциальную кривую титрования* в координатах $\frac{\Delta pH}{\Delta V} - V_{\text{NaOH}}$. Максимум функции $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$ соответствует точному значению эквивалентного объема щёлочи. Опуская перпендикуляр из точки максимума на ось абсцисс, находят величину $V_{\text{ЭКВ}}$.

Содержание кислоты в пробе m_{HCl} (мг) рассчитывают по формуле:

$$m = M_{\text{Э}} \cdot c \cdot V_{\text{ЭКВ}},$$

где $M_{\text{Э}}$ – эквивалентная масса хлороводородной кислоты, г/моль;
 c – нормальная концентрация щелочи, моль/л.

Контрольные вопросы:

1. Какие факторы влияют на величину равновесного электродного потенциала? Приведите выражение уравнения Нернста.
2. На чем основан потенциометрический анализ? Назовите группы потенциометрических методов анализа.
3. Сравните достоинства и недостатки ионометрии и потенциометрического титрования.
4. Какие индикаторные электроды можно использовать в кислотно-основном, окислительно-восстановительном и других титрованиях?
5. Назовите области применения кислотно-основного потенциометрического титрования.

Лабораторная работа № 10

Определение содержания ортофосфорной кислоты в растворе

Ортофосфорная кислота, являясь трёхосновной, способна диссоциировать по трём ступеням. Однако третья ступень диссоциации в водном растворе описывается очень малой величиной константы диссоциации ($K_3 = 5 \cdot 10^{-12}$) и практически не протекает. Поэтому кривая титрования ортофосфорной кислоты щёлочью содержит только два скачка pH , соответствующих взаимодействиям:



Сущность метода. При потенциометрическом титровании отмечаются две эквивалентные точки и определяются два эквивалентных объёма щелочи в соответствии с реакциям 1 и 2. Эквивалентная масса ($M_{\text{Э}}$) молекулы H_3PO_4 , участвующей в первой реакции вычисляется по формуле:

$$M_{\text{Э}1} = \frac{M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{1},$$

а во второй реакции:

$$M_{\text{Э}2} = \frac{M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{2}.$$

Конечные точки титрования определяются потенциометрически. По мере добавления титранта записывают наблюдаемые значения pH титруемого раствора и с помощью графических методов определяют эквивалентный объём титранта. Затем, используя уравнение связи титриметрического анализа и зная концентрацию стандартизованного раствора титранта и объём аликвоты, находят концентрацию кислоты в растворе.

Необходимые оборудование и реактивы:

1. pH -метр $pH-150M$, иономер ЭВ-74, электрохимическая ячейка.
2. Стекланные стаканчики вместимостью 50 и 100 мл.
3. Фильтровальная бумага.
4. Штатив и бюретка вместимостью 25 мл.

5. Магнитная мешалка с магнитиком.
6. Мерная посуда: пипетки, колбы и цилиндры.
7. Стандартизированный 0.1н раствор NaOH, раствор H₃PO₄.

Выполнение работы:

1. Подготовка установки к работе. Для выполнения опыта бюретку заправляют раствором щёлочи. Закрепляют бюретку в штативе рядом с парой электродов. В чистый стеклянный стаканчик с помощью мерной пипетки отмеряют точный объем раствора ортофосфорной кислоты. Стаканчик устанавливают на магнитной мешалке, поместив в него магнитик, и опускают в раствор электроды так, чтобы шарик стеклянного электрода находился под слоем раствора и не мешал вращению магнита. Если объёма раствора не хватает, добавляют необходимое количество дистиллированной воды. Включают мешалку.

2. Выполнение титрования. По мере добавления титранта фиксируют показания прибора, записывая их в таблицу:

$V_{\text{NaOH}}, \text{ мл}$	$\Delta V, \text{ мл}$	pH	ΔpH	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$
<i>1-е титрование (приближённое)</i>				
<i>2-е титрование (точное)</i>				

ΔV – разность объемов добавленной щелочи между соседними измерениями (последующим и предыдущим), ΔpH – разность значений pH между соседними измерениями.

Соблюдая правила работы на приборах, выполняют два параллельных измерения: *приближённое* и *точное*. Проводя приближённое титрование, погружают чистые сухие электроды в стаканчик с пробой и измеряют pH , затем добавляют по 0.5 мл щёлочи из бюретки и после каждого добавления измеряют pH , записывая его в таблицу. Титрование проводят до тех пор, пока не будет наблюдаться резкое изменение pH , т. е. пока не будет

получен максимум величины $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$, соответствующий первой эквивалентной точке V_1 . После этого продолжают титрование до тех пор, пока не будет достигнут второй скачок $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$, определяющий вторую эквивалентную точку V_2 . По результатам приближённого титрования, устанавливают объёмы добавленной щёлочи, примерно соответствующие первой и второй точкам эквивалентности (V_1 и V_2).

Для определения точного значения V_1 и V_2 проводят второе – *точное титрование*, подготовив установку к работе так же, как и при первом титровании. В параллельной пробе измеряют начальное значение pH и затем добавляют в нее сразу 1 мл титранта, измеряют pH . Далее добавление ведут порциями так, чтобы **вблизи эквивалентных объёмов щёлочи титровать с точностью ± 0.05 мл**, каждый раз измеряя величину pH . Данные записывают в таблицу. Заполняют остальные графы таблицы.

3.Обработка результатов. По полученным данным точного титрования на миллиметровой бумаге строят *дифференциальную кривую титрования* в координатах $\frac{\Delta pH}{\Delta V} - V_{NaOH}$. Максимумы функции $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$ соответствуют точному значению эквивалентных объёмов щёлочи V_1 и V_2 . Опуская перпендикуляр из точки максимума на ось абсцисс, находят величины V_1 и V_2 .

Содержание кислоты в пробе m (мг) рассчитывают по формулам:

$$m = M_{Э1} \cdot c \cdot V_1 \quad \text{или} \quad m = M_{Э2} \cdot c \cdot V_2,$$

где $M_{Э1,2}$ – эквивалентные массы ортофосфорной кислоты (г/моль); c – нормальная концентрация щёлочи, моль/л; $V_{1,2}$ – эквивалентные объёмы щёлочи, мл.

Лабораторная работа № 11

Определение содержания соляной и уксусной кислот при их совместном присутствии в растворе

Сущность метода. Потенциометрический метод позволяет провести количественное определение компонентов в смеси кислот, если константы диссоциации различаются не менее чем на три порядка. Например, при титровании смеси, содержащей хлороводородную и уксусную ($K = 1.8 \cdot 10^{-5}$) кислоты, на кривой титрования обнаруживается два скачка. Первый свидетельствует об окончании титрования хлороводородной, второй скачок наблюдается при оттитровывании уксусной кислоты. Конечные точки титрования определяются потенциометрически. По мере добавления титранта записывают наблюдаемые значения рН титруемого раствора и с помощью графических методов определяют эквивалентный объём титранта. Затем, используя уравнение связи титриметрического анализа и зная концентрацию стандартизованного раствора титранта и объём аликвоты, находят концентрацию кислоты в растворе.

Необходимые оборудование и реактивы:

1. рН-метр рН-150М, иономер ЭВ-74, электрохимическая ячейка.
2. Стекланные стаканчики вместимостью 50 и 100 мл.
3. Фильтровальная бумага.
4. Штатив и бюретка вместимостью 25 мл.
5. Магнитная мешалка с магнитиком.
6. Мерная посуда: пипетки, колбы и цилиндры.
7. Стандартизированный 0.1н раствор гидроксида натрия, растворы соляной и уксусной кислот.

Выполнение работы:

1. Подготовка установки к работе. Для выполнения опыта бюретку заправляют раствором щёлочи. Закрепляют бюретку в штативе рядом с парой электродов. В чистый стеклянный стаканчик с помощью мерной пипетки отмеряют точные объёмы растворов соляной и уксусной кислот в пропорции указанной препо-

давателем. Стаканчик устанавливают на магнитной мешалке, поместив в него магнитик, и опускают в раствор электроды так, чтобы шарик стеклянного электрода находился под слоем раствора и не мешал вращению магнита. Если объёма раствора не хватает, добавляют необходимое количество дистиллированной воды. Включают мешалку.

2. Выполнение титрования. По мере добавления титранта фиксируют показания прибора, записывая их в таблицу:

V_{NaOH} , мл	ΔV , мл	pH	ΔpH	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$	$\frac{\Delta V}{\Delta pH}$
<i>1-е титрование (приближённое)</i>					
<i>2-е титрование (точное)</i>					

ΔV – разность объёмов добавленной щелочи между соседними измерениями, ΔpH – разность значений pH между соседними измерениями.

Соблюдая правила работы на приборах выполняют два параллельных измерения: *приближённое* и *точное*. Проводя приближённое титрование, погружают чистые сухие электроды в стаканчик с пробой и измеряют pH , затем добавляют по 0.5 мл щёлочи из бюретки и после каждого добавления измеряют pH , записывая его в таблицу. Титрование проводят до тех пор, пока не будет наблюдаться резкое изменение pH , т. е. пока не будет получен максимум величины $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$, соответствующий первой эквивалентной точке V_1 . После этого продолжают титрование до тех пор, пока не будет достигнут второй скачок $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$, определяющий вторую эквивалентную точку V_2 . По результатам приближённого титрования, устанавливают объёмы добавленной щёлочи, примерно соответствующие первой и второй точкам эквивалентности (V_1 и V_2).

Для определения точного значения V_1 и V_2 проводят второе – *точное титрование*, подготовив установку к работе так же, как и при первом титровании. В параллельной пробе измеряют начальное значение pH и затем добавляют в нее сразу 1 мл титранта, измеряют pH . Далее добавление ведут порциями так, чтобы вблизи эквивалентных объемов щёлочи титровать с точностью ± 0.05 мл, каждый раз измеряя величину pH . Данные записывают в таблицу. Заполняют остальные графы таблицы.

3. Обработка результатов. По полученным данным точного титрования на миллиметровой бумаге строят:

1). *Дифференциальную кривую* в координатах $\frac{\Delta pH}{\Delta V} - V_{NaOH}$

Максимумы функции $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$ соответствуют точному значению эквивалентных объемов щёлочи V_1 и V_2 . Опуская перпендикуляр из точки максимума на ось абсцисс, находят величины V_1 и V_2 .

2). *Кривую Грана* в координатах $\frac{\Delta V}{\Delta pH} - V_{NaOH}$. Точки пере-

сечения прямых вблизи минимума функции соответствуют точному значению эквивалентных объёмов щёлочи V_1 и V_2 . Опуская перпендикуляр из точки минимума на ось абсцисс, находят величины V_1 и V_2 .

Содержание кислот в пробе m (мг) рассчитывают по формулам:

$$m_{HCl} = M_{Э1} \cdot c \cdot V_1 \quad \text{и} \quad m_{CH_3COOH} = M_{Э2} \cdot c \cdot (V_2 - V_1),$$

где $M_{Э1}$ – эквивалентная масса соляной кислоты, г/моль; $M_{Э2}$ – эквивалентная масса уксусной кислоты, г/моль; c – нормальная концентрация щёлочи, моль/л; $V_{1,2}$ – эквивалентные объёмы щёлочи, мл.

Лабораторная работа № 12

Потенциометрическое определение содержания ацетата натрия в неводном растворе

Сущность метода. Преимущество применения титриметрических методов для неводных растворов состоит в том, что они позволяют определять индивидуальные вещества и анализировать смеси веществ, плохо растворимых в воде или сильно гидролизующихся в водных растворах соединений. Потенциометрическое титрование позволяет избежать нечётких конечных точек титрования и повысить точность определения. К числу таких веществ относятся многие нерастворимые в воде неорганические и особенно органические и элементоорганические соединения, слабые кислоты и основания.

Для определения солей карбоновых кислот наиболее часто применяют кислотно-основное титрование в неводных средах. Использование неводных растворителей, таких как этиловый спирт или ацетон, помогает снизить растворимость и степень диссоциации слабой карбоновой кислоты. Такой приём помогает повысить точность определения.

Необходимые оборудование и реактивы:

1. рН-метр рН-150М, иономер ЭВ-74, электрохимическая ячейка.
2. Стекланные стаканчики вместимостью 50 и 100 мл.
3. Фильтровальная бумага.
4. Штатив и бюретка вместимостью 25 мл.
5. Магнитная мешалка с магнитиком.
6. Мерная посуда: пипетки, колбы и цилиндры.
7. Стандартизированный 0.1н раствор хлороводородной кислоты, этиловый спирт (96%) или ацетон.

Выполнение работы:

1. Подготовка установки к работе. Для выполнения опыта бюретку заправляют раствором соляной кислоты. Закрепляют бюретку в штативе рядом с парой электродов. В чистый стеклянный стаканчик с помощью мерной пипетки отмеряют точный

объём ацетата натрия (10 мл). Добавляют 40 мл этилового спирта. Стаканчик устанавливают на магнитной мешалке, поместив в него магнитик, и опускают в раствор электроды так, чтобы шарик стеклянного электрода находился под слоем раствора и не мешал вращению магнита. Включают мешалку.

2. Выполнение титрования. По мере добавления титранта фиксируют показания прибора, записывая их в таблицу:

V_{HCl} , мл	ΔV , мл	pH	ΔpH	$\frac{\Delta V}{\Delta pH}$
<i>1-е титрование (приближённое)</i>				
<i>2-е титрование (точное)</i>				

ΔV – разность объемов добавленной щелочи между соседними измерениями, ΔpH – разность значений pH между соседними измерениями.

Соблюдая правила работы на приборах, выполняют два параллельных измерения: *приближённое* и *точное*. Проводя приближённое титрование, погружают чистые сухие электроды в стаканчик с пробой и измеряют pH , затем добавляют по 0.5 мл титранта из бюретки и после каждого добавления измеряют pH , записывая его в таблицу. Титрование проводят до тех пор, пока не будет наблюдаться резкое изменение pH , т. е. пока не будет получен максимум величины $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$, соответствующий эквивалентной точке. По результатам приближённого титрования, устанавливают объем титранта, примерно соответствующий точке эквивалентности ($V_{\text{ЭКВ}}$).

Для определения точного значения $V_{\text{ЭКВ}}$ проводят второе – *точное титрование*, подготовив установку к работе так же, как и при первом титровании. В параллельной пробе измеряют начальное значение pH и затем добавляют в нее сразу 1 мл титранта, измеряют pH . Далее добавление ведут порциями так, чтобы **вблизи эквивалентного объёма кислоты титровать с точно-**

стью ± 0.05 мл, каждый раз измеряя величину pH . Данные записывают в ту же таблицу. Заполняют остальные графы таблицы.

3. Обработка результатов. По полученным данным точного титрования на миллиметровой бумаге строят *кривую Грана* в координатах $\frac{\Delta V}{\Delta pH} - V_{HCl}$. Точка пересечения прямых вблизи минимума функции соответствует точному значению эквивалентного объёма титранта $V_{ЭКВ}$. Опуская перпендикуляр из точки минимума на ось абсцисс, находят величину $V_{ЭКВ}$. Содержание ацетата натрия в пробе m (мг) рассчитывают по формуле:

$$m = M_{Э} \cdot c \cdot V_{ЭКВ} ,$$

где $M_{Э}$ – эквивалентная масса ацетата натрия, г/моль; c – нормальная концентрация титранта, моль/л; $V_{ЭКВ}$ – эквивалентный объем титранта, мл.

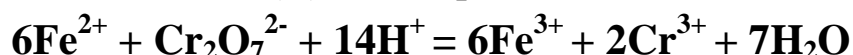
Контрольные вопросы:

1. Какие факторы влияют на величину равновесного электродного потенциала? Приведите выражение уравнения Нернста.
2. На чем основан потенциометрический анализ? Назовите группы потенциометрических методов анализа.
3. Какие графические методы обработки результатов потенциометрического титрования вы знаете? В чем их достоинства.
4. В каких случаях титрование проводят в неводных растворителях?
5. Назовите области применения потенциометрического титрования.

Лабораторная работа № 13

Потенциометрическое определение содержания железа (II) в растворе

Сущность метода. В основе дихроматометрического метода окислительно-восстановительного титрования при определении содержания железа (II) лежит реакция:



В процессе титрования в растворе одновременно присутствуют окисленная Fe^{3+} и восстановленная Fe^{2+} формы железа. Согласно уравнению Нернста окислительно-восстановительный потенциал зависит от соотношения активностей окисленной и восстановленной форм железа в титруемом растворе.

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

В момент завершения реакции, когда все ионы Fe^{2+} превратятся в ионы Fe^{3+} , произойдет резкое изменение величины окислительно-восстановительного потенциала, т.е. будет достигнута точка эквивалентности.

Использование электронообменных индикаторных электродов, выполненных из инертных металлов, например платины, позволяет применять потенциометрический метод для определения конечной точки титрования в окислительно-восстановительном титровании.

Необходимые оборудование и реактивы:

1. Иономер ЭВ-74, электрохимическая ячейка.
2. Стеклянные стаканчики вместимостью 50 и 100 мл.
3. Фильтровальная бумага.
4. Штатив и бюретка вместимостью 25 мл.
5. Магнитная мешалка с магнитиком.
6. Мерная посуда: пипетки, колбы и цилиндры.
7. Серная кислота с разбавлением 1:3.

Выполнение работы:

1. Подготовка установки к работе и выполнение титрования. Получают у преподавателя 2 стаканчика с пробами раствора железа (II). Один из них используется для приближённого, другой – для точного титрования. Предварительно в исследуемые пробы приливают по 4-5 мл серной кислоты.

При титровании магнитик помещают в раствор и ставят стакан на мешалку, после включения которой раствор непрерывно перемешивается. Для проведения *приближённого титрования* погружают платиновый и хлоридсеребряный электроды в стаканчик с пробой и измеряют разность потенциалов E в мВ, затем добавляют по 0.5 мл дихромата калия из бюретки, каждый раз измеряя E . Данные записывают в таблицу:

$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, мл	ΔV , мл	E , мВ	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
<i>1-е титрование (приближённое)</i>				
<i>2-е титрование (точное)</i>				

ΔV - разность объемов добавленного дихромата калия, ΔE - разность между двумя соседними показателями потенциометра.

Титрование проводят до тех пор, пока не будет получен максимум $\frac{\Delta E}{\Delta V}$. Затем для того, чтобы убедиться в достижении максимума, добавляют еще несколько порций дихромата калия. Проведя приближенное титрование, устанавливают объем добавленного дихромата калия $V_{\text{экв}}$, примерно соответствующий точке эквивалентности.

Затем проводят *точное титрование*. Берут стаканчик с другой пробой, добавляют сразу 1 мл дихромата калия и измеряют E . Далее добавление ведут порциями, так, чтобы **точность титрования вблизи точки эквивалентности составляла ± 0.05 мл**, каждый раз измеряя величину E . Данные записывают в таблицу.

2. Обработка результатов. По полученным данным приближённого титрования на миллиметровой бумаге строят *интегральную кривую* титрования в координатах $E - V$, а по данным точного титрования *дифференциальную кривую* в координатах $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$, определяют максимум функции. Опустив перпендикуляр из точки максимума на ось абсцисс, находят величину объема дихромата в точке эквивалентности $V_{\text{ЭКВ}}$.

Массу железа в пробе m (мг) рассчитывают по формуле:

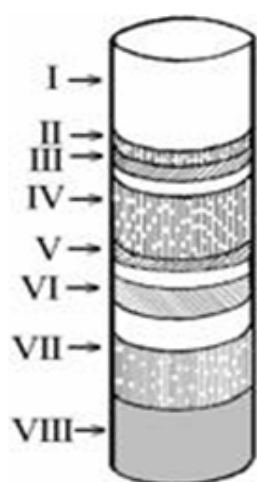
$$m = M_{\text{Э}} \cdot c \cdot V_{\text{ЭКВ}}$$

где $M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента железа в реакции, г/моль; c – нормальная концентрация дихромата калия, моль/л.

ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматография – это метод разделения, обнаружения и определения веществ, основанный на различии их поведения в системе из двух несмешивающихся фаз – подвижной и неподвижной.

Метод хроматографии был впервые применён русским учёным-ботаником Михаилом Семеновичем Цветом в 1900 году. Он использовал колонку, заполненную карбонатом кальция, для разделения пигментов растительного происхождения (хлорофиллов) (рис. 7).



- Слои: I – бесцветный,
II – ксантофилл *b* (жёлтый);
III – хлорофиллин *b* (желто-зеленый);
IV – хлорофиллин (зелёно-синий);
V – ксантофилл (жёлтый);
VI – ксантофилл *a'* (жёлтый);
VII – ксантофилл *a* (жёлтый);
VIII – хлорофиллин (серо-стальной)

Рисунок 7. Хроматограмма хлорофиллов (опыт М. С. Цвета)

В 1910-1930 годы метод был незаслуженно забыт и практически не развивался. Лишь в 1952 году Дж. Мартину (Archer John Porter Martin) и Р. Синджу (Richard Laurence Millington Syngé) была присуждена Нобелевская премия по химии за создание метода распределительной хроматографии. В предложенном ими методе разделение происходит за счёт разной растворимости веществ в неподвижной фазе, как правило, химически привитой к поверхности неподвижного носителя, и в подвижной фазе – растворителе. Этот метод разделения сейчас наиболее популярен, особенно в случае, когда привитая фаза представляет собой неполярный алкильный остаток от C_8 до C_{18} , а подвижная фаза более полярна, например, смесь метанола или ацетонитрила с водой.

С середины XX века и до наших дней хроматография интенсивно развивалась и стала одним из наиболее широко применяемых аналитических методов.

Термины и определения

Сорбция – процесс концентрирования вещества (*сорбата*) в фазе (*абсорбция*) или на поверхности (*адсорбция*) другого вещества (*сорбента*).

В хроматографическом процессе разделение компонентов **пробы** (*аликвоты анализируемого раствора*) происходит между неподвижной фазой и подвижной фазой, образующих **хроматографическую систему**.

Неподвижная фаза

Сорбент – твёрдые вещества, жидкости или их смеси, способные поглощать или удерживать *сорбаты* (газы, пары или растворённые вещества).

Адсорбент – твёрдый сорбент, концентрирующий на своей поверхности *адсорбаты* (газы, пары или растворённые вещества).

Подвижная фаза

Элюент – растворитель или смесь растворителей, предназначенные для пропуска анализируемой смеси через хроматографическую систему.

Элюат – раствор, выходящий из хроматографической системы.

Хроматограммой называют последовательность пятен, зон или пиков, соответствующих компонентам исходной смеси после их хроматографического разделения. **Хроматограмма** представляет собой графическую зависимость *аналитического сигнала*, функционально связанного с концентрацией анализируемых веществ в элюате, от *времени элюирования* или *расстояния*.

Хроматограф – прибор для осуществления процесса хроматографии.

Хроматографические условия включают тип и марку используемого сорбента (адсорбента), состав и расход элюента, тип элюирования, объём пробы, тип детектора для обнаружения компонентов, способ и условия детектирования, температуру окружающей среды и т.д.

Время удерживания вещества (τ) – время пребывания сорбата (адсорбата) в хроматографической системе (хроматографе). На практике время удерживания τ_1 (на рис.8) определяют от

момента ввода пробы вещества в хроматограф до момента регистрации максимальной величины хроматографического пика компонента пробы h_1 (рис.8).

Каждое вещество при одних и тех же хроматографических условиях имеет свое время удерживания. Это положение является основой идентификации (*качественного анализа*) компонентов разделяемой смеси по временам удерживания при жёстком соблюдении постоянства условий эксперимента. Площадь хроматографического пика пропорциональна количеству компонента в пробе (*количественный анализ*).

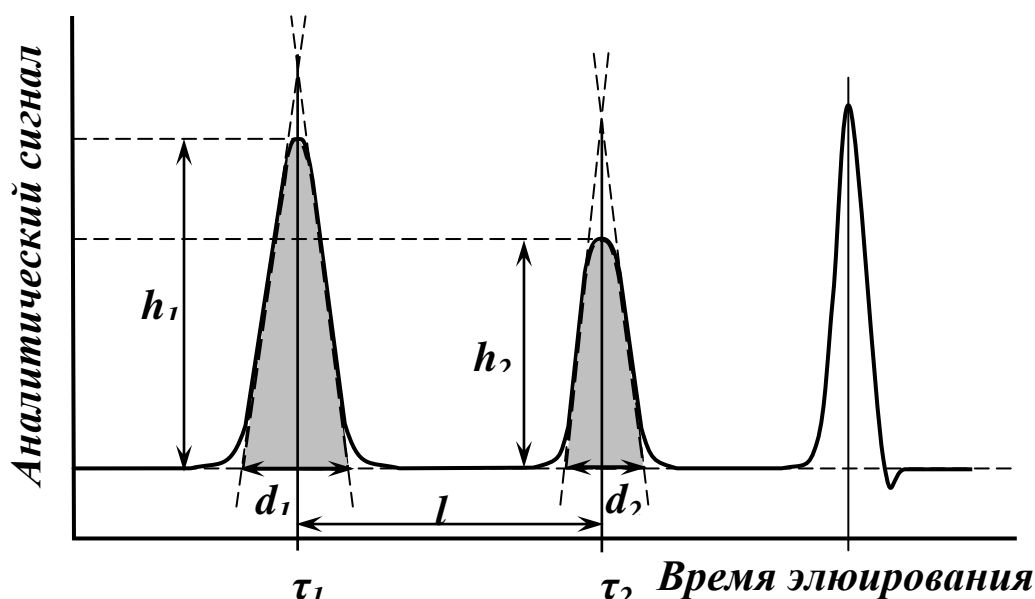


Рисунок 8. Хроматограмма

Селективность – это способность хроматографической системы (сорбента и элюента) разделить данную пару соединений.

Разрешением R называется отношение расстояния между соседними максимумами к средней арифметической ширине обоих пиков у основания (рис.8). Например, средняя ширина

двух пиков на рис.8: $\bar{d} = \frac{d_1 + d_2}{2}$, разрешение этих пиков при

расстоянии между ними l составит $R = \frac{l}{\bar{d}}$. Для количественного анализа достаточно разрешения $R = 1$, так как в этом случае перекрывается не более 2% площади пиков.

Классификация видов хроматографии

По агрегатному состоянию элюента и сорбента

- Газовая хроматография
 - Газо-жидкостная хроматография
 - Газо-твёрдофазная хроматография
- Жидкостная хроматография
 - Жидкостно-жидкостная хроматография
 - Жидкостно-твёрдофазная хроматография
 - Жидкостно-гелевая хроматография
- Сверхкритическая флюидная хроматография*

По механизму взаимодействия сорбента и сорбата

- Распределительная хроматография
- Ионообменная хроматография
- Адсорбционная хроматография
- Эксклюзионная или гель-хроматография
- Осадочная хроматография
- Адсорбционно-комплексообразовательная хроматография

По цели проведения

- Аналитическая хроматография
- Препаративная хроматография
- Промышленная хроматография

По способу ввода пробы

- Элюентная хроматография (проявительная, элютивная)
- Фронтальная хроматография
- Вытеснительная хроматография

* *Сверхкритическим флюидом (СКФ)* называют состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазами. Любое вещество, находящееся при температуре и давлении выше критической точки, является сверхкритическим флюидом.

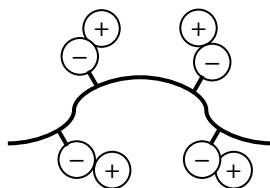
Ионообменная хроматография

Теоретические основы ионного обмена.

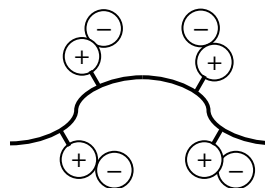
Неподвижная фаза

Ионообменная хроматография основана на обратимом, стехиометрическом **обмене ионов**, находящихся в растворе, на ионы, входящие в состав сорбента – **ионообменника (ионита)**. Неподвижной фазой (НФ) в ионообменной хроматографии являются ионообменники. Разделение смеси содержащихся в растворе ионов основано на их неодинаковой способности к обмену с ионами ионита.

Иониты, или **ионообменные смолы** – это высокомолекулярные соединения, состоящие из *матрицы* – углеводородной полимерной части, фиксированных положительно или отрицательно заряженных ионов (*ионогенных групп*), соединённых с матрицей ковалентными связями, и подвижных *противоионов*, заряд которых компенсирует заряд фиксированных ионов.

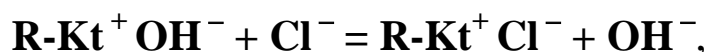


Катионит



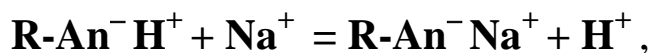
Анионит

Иониты, содержащие положительно заряженные фиксированные ионы, обмениваются с раствором подвижными анионами и называются **анионитами (анионообменниками)**. В качестве ионогенных в анионитах могут присутствовать группы: $-\text{NH}_2^+$, $=\text{NH}^+$, $\equiv\text{N}^+$ и др. Анионный обмен протекает по следующей схеме:



где **R** – матрица; **Kt**⁺ – ионогенная группа.

Ионообменники, содержащие отрицательно заряженные фиксированные ионы, обмениваются с раствором катионами и называются **катионитами (катионообменниками)**. В качестве ионогенных в катионитах присутствуют группы: $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$ и др. Катионный обмен протекает по следующей схеме:



где **R** – матрица; **An**⁻ – ионогенная группа.

Вид противоионов определяет ионную форму ионита. Если противоионами являются катионы H^+ , катионообменник находится в *кислой*, или *водородной*, форме. Катионы металлов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и др.) обуславливают *солевую* форму катионита.

Если противоионами являются ОН-группы, анионообменник находится в *гидроксильной* форме. Анионообменник, содержащий в качестве противоионов анионы кислотных остатков (NO_3 , Cl и др.), находится в *солевой* форме.

Важнейшее свойство ионита – его обменная ёмкость. **Полная обменная ёмкость (ПОЕ)** ионита определяется числом фиксированных ионов (ионогенных групп), приходящихся на единицу объёма или массы сухого ионита при значениях рН, соответствующих его полной ионизации, размерность ПОЕ – ммоль/см³ (мг-экв/см³) или ммоль/г (мг-экв/г) соответственно. ПОЕ является величиной постоянной, не зависящей от состояния ионита и от природы противоиона. Таким образом, *обменная ёмкость определяет максимальное количество ионов, которое может связать ионообменник.*

Другим важным свойством ионообменника является степень набухания. **Степенью набухания** (мл/г) называют объём ионообменника (в мл), приходящийся на 1 г его в сухом виде.

Матрица ионообменных смол, применяемых в хроматографии, представляет собой в основном сополимер стирола и дивинилбензола. Относительное содержание дивинилбензола, определяющее степень сшивки ионита, выражают в массовых процентах дивинилбензола в мономерной смеси. Обычно добавляют 8-12% последнего. Чем больше содержание дивинилбензола, тем больше жёсткость, прочность полимера, селективность и тем меньше набухаемость.

Подвижная фаза в ионообменной хроматографии

В качестве подвижной фазы (ПФ) в ионообменной хроматографии используют ионные растворы (водные растворы солей, кислот и оснований), т.е. системы растворителей, имеющих высокое значение диэлектрической проницаемости и характеризующихся способностью ионизировать соединения. Подвижная фаза в ионообменной хроматографии должна обеспечивать растворимость различных солей и иметь свойства буферного раствора, не-

обходимые для ионного обмена, контроля степени удерживания компонентов пробы и получения достаточной селективности разделения. Иногда в подвижную фазу (водные буферные растворы) добавляют небольшое количество смешивающихся с водой органических растворителей - метанола, этанола, ацетонитрила. Сила и селективность растворителя зависят от типа и концентрации буферных ионов и других солей, от значения рН и от вида и концентрации добавленных органических растворителей.

Теоретические основы разделения

При хроматографическом разделении ионы анализируемого вещества конкурируют с ионами, содержащимися в элюенте, стремясь вступить во взаимодействие с противоположно заряженными группами сорбента. Отсюда следует, что ионообменную хроматографию можно применять для разделения любых соединений, которые могут быть каким-либо образом ионизированы.

Ионы анализируемой пробы, слабо взаимодействующие с ионообменником, при наличии конкуренции будут непрочно удерживаться в колонке и первыми вымываться из неё, и, наоборот, наиболее сильно удерживаемые ионы будут элюированы из колонки последними. Кроме ион-ионных взаимодействий на поверхности сорбента возникают вторичные взаимодействия не-ионной природы за счёт адсорбции или водородных связей сорбата с матрицей или за счёт ограниченной растворимости образца в подвижной фазе.

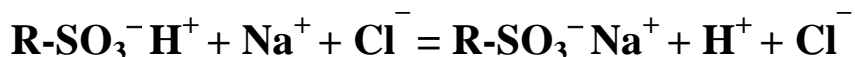
Практическое применение

Ионообменная хроматография целесообразна при разделении неорганических соединений с ионным и ковалентным полярным типами связи, а также высокополярных органических веществ, которые без перевода в полярные производные не могут быть проанализированы методом газо-жидкостной хроматографии. К перечисленным соединениям относятся *неорганические кислоты, соли, щёлочи, аминокислоты, пептиды, гетероциклические основания, углеводы*. В агрохимическом анализе ионообменную хроматографию используют для определения ионов, необходимых для питания растений, в экологическом мониторинге – катионов тяжёлых металлов, остатков удобрений и пестицидов.

Лабораторная работа № 14

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛИ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Сущность метода. В работе используется катионит КУ-2, содержащий сульфогруппы $R-SO_3^-$ в качестве ионогенных групп. При определении содержания поваренной соли в растворе катионит, переведенный в H^+ -форму, после пропускания через его слой в ионообменной колонке аликвоты аналита, выделяет в раствор катионы водорода:



Количество содержащихся в элюате катионов H^+ эквивалентно количеству пропущенных через сорбент катионов натрия. Содержание кислоты в растворе элюата определяют титриметрически.

Необходимое оборудование и реактивы:

1. Колонка, заполненная набухшим катионитом КУ-2.
2. Соляная кислота, 1М раствор.
3. Раствор гидроксида натрия (0,1 М).
4. Раствор хлорида натрия для анализа.
5. Индикаторы: метиловый оранжевый, фенолфталеин.
6. Дистиллированная вода.
7. Резиновая груша.
8. Титровальные колбы объёмом 100 мл и 250 мл.
9. Химические стаканы объёмом 50 мл и 100 мл.
10. Мерный цилиндр на 100 мл.

Выполнение работы

1. Подготовка катионита к работе. Для работы используют готовую колонку с катионитом КУ-2. ***Следует помнить, что в слое катионита не должно быть пузырьков воздуха, а над слоем ионита всё время должна находиться вода!*** Если при осмотре колонки в слое катионита обнаружены пузырьки воздуха, их удаляют, осторожно взрыхляя катионит. Для этого резино-

вую грушу заполняют дистиллированной водой и надевают на капилляр, находящийся в нижней части колонки. Открывают зажим и подают воду в колонку, осторожно нажимая на грушу. При этом зёрна катионита и пузырьки воздуха вместе с потоком воды, подаваемой снизу вверх, поднимаются в верхнюю часть колонки. Когда весь воздух будет удалён, закрывают зажим, грушу отсоединяют. Избыток воды из колонки выливают, оставляя над катионитом слой жидкости высотой 1–2 см. Это предохраняет от попадания в колонку воздуха.

Далее переводят катионит в H^+ -форму. С помощью цилиндра отмеряют 80 мл 1 М раствора соляной кислоты. Пропускают раствор кислоты через колонку со скоростью 10 мл в минуту (2 капли в секунду). Скорость регулируют с помощью зажима. Фильтрат, вытекающий из колонки, собирают в стакан или колбу объёмом 250 мл. Новую порцию кислоты вливают в верхнюю часть колонки после того, как впиталась предыдущая. ***Над слоем катионита всё время должна находиться жидкость!***

От избытка кислоты катионит отмывают дистиллированной водой. Промывку продолжают до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Для этого в чистый стакан собирают несколько мл фильтрата и прибавляют 1–2 капли индикатора. Если окраска жёлтая, отмывку прекращают. Подготовленный таким образом катионит находится в H^+ - форме.

2. Определение концентрации соли в растворе. Получают у преподавателя раствор, содержащий определяемое количество соли ($NaCl$), помещают его в стакан объёмом 100 мл. Исследуемый раствор количественно переносят в колонку с катионитом, обмывая несколько раз стакан небольшими порциями дистиллированной воды, и пропускают его через катионит со скоростью 2 капли в секунду. Вытекающий из колонки раствор количественно собирают в чистую коническую колбу на 250 мл. Промывают колонку дистиллированной водой, приливая её небольшими порциями, после того как предыдущая порция воды стечет до уровня 1 см над слоем катионита. Промывные воды количественно собирают в ту же коническую колбу. Промывание продолжают до нейтральной реакции по метиловому оранжевому (жёлтая окраска раствора).

Всё содержимое колбы оттитровывают 0.1 М раствором гидроксида натрия с индикатором фенолфталеином до появления бледно-розового окрашивания, не исчезающего в течение 20 – 30 секунд. Содержание соли m (мг) в исследуемом растворе рассчитывают по формуле:

$$m = C \cdot M \cdot V,$$

где M – молярная масса соли, г/моль; C – молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/л; V – объём раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование, мл.

Контрольные вопросы:

1. Кем был разработан хроматографический метод разделения смесей? Что такое хроматография?
2. Какие виды хроматографических методов анализа вам известны? Как классифицируют методы хроматографии?
3. Что такое хроматограмма? По какому параметру можно идентифицировать вещества на хроматограмме?
4. Измеряя какие параметры на хроматограмме, можно осуществить количественный анализ компонентов разделяемой смеси?
5. На чём основано разделение веществ методом ионообменной хроматографии? Что такое ионный обмен?
6. К каким видам хроматографии относится ионообменная хроматография по: а) агрегатному состоянию, б) механизму разделения, в) форме проведения процесса?
7. Что такое иониты? Каково строение ионообменника? Назовите ионогенные группы катионитов и анионитов. Из каких мономеров синтезируют матрицу ионообменных смол?
8. Что такое обменная ёмкость? Какие разновидности ёмкости ионитов вы знаете?
9. Какие аналитические задачи решают методом ионообменной хроматографии?
10. Через колонку, заполненную катионитом в H^+ -форме пропустили раствор $(NH_4)_2SO_4$. Какое вещество будет находиться в элюате? В чём заключается принцип разделения веществ методом бумажной хроматографии?

Бумажная хроматография

Теоретические основы метода

Бумажная хроматография (БХ) основана на различии в скорости перемещения компонентов анализируемой смеси по бумаге, которая даже в высушенном виде содержит значительное количество связанной воды (неподвижная фаза), в потоке растворителя (подвижная фаза). Бумажную хроматографию можно разделить на *распределительную, адсорбционную и ионообменную*, а также на *препаративную и аналитическую*. В распределительной бумажной хроматографии можно выделить *нормальную и обращённо-фазовую* хроматографию. В последнем случае неподвижная фаза более липофильна, чем подвижная, и данный метод применяется для разделения липофильных веществ.

Хроматограмма представляет собой проявляющиеся цветные зоны, расположенные на хроматографической бумаге после завершения разделения. Метод относится к микроаналитическим и предназначен для разделения веществ, содержащихся в пробе в количествах 0,005-0,05 мг.

Количественное описание процесса разделения смеси методом бумажной хроматографии основано на различии в величинах коэффициентов распределения для разделяемых ионов:

$$K_{распр} = C_{подв} / C_{неподв},$$

где $C_{подв}$ – концентрация компонента (разделяемого иона) в подвижной фазе, $C_{неподв}$ – концентрация компонента в неподвижной фазе. Величина $K_{распр}$ зависит от природы компонента, подвижной и неподвижной фаз.

Для качественной оценки возможности разделения смеси компонентов используют величину R_f .

$$R_f = l_x / l_p,$$

где l_x и l_p – расстояние, пройденное веществом и фронтом растворителя соответственно; R_f – коэффициент, зависящий от применяемого растворителя, сорта хроматографической бумаги, природы вещества и представляющий собой *отношение расстояния, пройденного компонентом, к расстоянию, пройденному растворителем*.

Один и тот же разделяемый компонент имеет постоянное значение R_f в разных смесях, если состав подвижной фазы не изменяется.

Таблица 6. Коэффициенты распределения катионов для водных растворов

Катион	Al^{3+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Bi^{3+}	Fe^{3+}
R_f	0,15	0,13	0,54	0,70	0,77	0,94	0,10	0,10	0,10

Требования к пробе. На долю каждого из определяемых компонентов должно приходиться не менее 10%. В объеме пробы должно содержаться 0,005-0,05 мг вещества.

Требования к бумаге. При распределительной БХ носителем неподвижной фазы является целлюлоза в виде листов бумаги, которая даже в высушенном виде содержит значительное количество связанной воды. Распределение происходит между связанной водой и растворителем. Для БХ применяется бумага высокого качества, которая может быть модифицирована в соответствии с поставленными задачами. В бумажной хроматографии применяют не любую, способную впитывать раствор бумагу, а хлопковую фильтровальную бумагу без добавок, однородную в направлении волокон и равномерную по толщине. Также используется бумага из стекловолокна, которая устойчива к коррозионно-активным реагентам и обладает низкой адсорбционной способностью.

Реализация разделения методом БХ. В бумажной хроматографии вещества различаются по их относительному положению на бумаге после того, как растворитель пройдет определённое расстояние. Небольшой объём раствора разделяемых веществ (10-20 мкл) наносят на бумагу в отмеченную точку, обводят простым карандашом и высушивают. Полученное пятно называют *стартовым*. Затем бумагу помещают в герметичную камеру и один её конец погружают в растворитель, являющийся подвижной фазой. Под действием капиллярных сил растворитель движется по бумаге, растворяя и увлекая за собой компоненты образца. До начала движения образец должен полностью раствориться в подвижной фазе, поэтому скорость растворения компо-

нентов является одним из факторов, определяющих эффективность разделения. После того, как растворитель пройдёт определённое расстояние, бумажный лист вынимают и высушивают. Образовавшиеся пятна, которые могут быть как видимые, так и невидимые, проявляют с помощью специальных реактивов и отмечают их положение на бумаге.

Бумажные хроматограммы могут проявляться в восходящем, нисходящем и горизонтальном токах растворителя, что слабо отражается на их качестве. По сравнению с восходящей хроматографией, нисходящая БХ имеет определённые преимущества. Последняя требует меньше времени и не ограничена по длине пробега. Однако для нисходящей БХ играет важную роль тщательность подготовки камеры, так как загрязнение или плохой контакт бумаги в месте соприкосновения с растворителем могут приводить к неоднородному току и, как следствие, образованию дополнительных полос, мешающих определению.

Пятна на хроматограммах могут быть обнаружены по цвету, флуоресценции, с помощью химических реакций. Для этого бумагу опрыскивают или погружают в различные реагенты. Идентификацию определяемого компонента обычно проводят путём сравнения с образцами с известными величинами R_f . Кроме того, с этой целью проводят элюирование, которое сводится к вырезанию зоны, содержащей пятно, и последующему промыванию её соответствующим растворителем.

Лабораторная работа № 15

РАЗДЕЛЕНИЕ И ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Сущность метода. Для разделения смесей катионов методом бумажной хроматографии используют различия в значениях R_f при разделении катионов между неподвижной (водой, адсорбированной на бумаге) и подвижной (смесью ацетона с соляной кислотой) фазами. Для проявления хроматограммы применяют реагенты, приведённые в таблице, образующие с определяемым ионом окрашенные соединения.

Таблица 7. Специфические реагенты (проявители) для идентификации катионов металлов методом БХ.

Определяемый катион	Реагент	Цвет окрашенного соединения
Co^{2+}	Тиоцианат калия, насыщенный раствор	Фиолетовый
Ni^{2+}	Диметилглиоксим, аммиак (пары)	Розовый
Cu^{2+}	Гексацианоферрат (II) калия, 10% раствор	Красно-коричневый
Pb^{2+}	Иодид калия, 10% раствор	Жёлтый
Zn^{2+}	Дитизон, 1% раствор в хлороформе	Малиново-красный
Bi^{3+}	Смесь 8-оксихинолина и иодида калия	Оранжево-красный
Al^{3+}	Ализарин, аммиак (пары)	Ярко красный
Cd^{2+}	Сульфид натрия	Жёлто-оранжевый
Fe^{3+}	Гексацианоферрат (II) калия, 10% раствор	Синий

Необходимое оборудование и реактивы:

1. Растворитель – смесь (по объёму) HCl (конц.) – 8%, ацетона – 87% и воды – 5%.
2. Раствор, содержащий разделяемые катионы.

3. Чашки Петри.
4. Хроматографическая бумага.
5. Капилляры.
6. Раствор диметилглиоксима в этиловом спирте 1%.
7. Концентрированный водный раствор аммиака.
8. Гексацианоферрат (II) калия, 10% раствор.
9. Другие реактивы, приведённые в таблице в зависимости от состава разделяемой смеси.

Выполнение работы. В чашку Петри налить растворитель на $\frac{1}{4}$ её высоты. По диаметру чашки Петри подготовить круг хроматографической бумаги, вырезав полоску («фитиль») шириной около 4 мм к центру бумаги (см. рис.11). С помощью капилляра нанести в центр хроматографической бумаги (зона А) предварительно приготовленный раствор, содержащий смесь анализируемых ионов. Диаметр пятна не должен превышать 0,5 см, поэтому достаточно прикоснуться капилляром к бумаге.

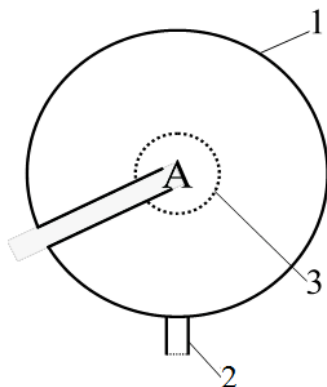


Рисунок 9. Бумага для круговой хроматограммы

1 – круговой фильтр; 2- «фитиль», погружаемый в растворитель; А – место нанесения анализируемого раствора, 3 – линия старта

Графитовым карандашом обвести края пятна (линия старта). Высушить пятно горячим воздухом. Бумагу поместить в крышку чашки Петри, опустив «фитиль» в растворитель. Необходимо следить за тем, чтобы края бумаги не соприкасались с растворителем.

Плотно закрыть чашку Петри и выждать, пока под действием капиллярных сил растворитель пройдет почти всё расстояние,

не доходя до края 6 – 8 мм. Время хроматографирования в зависимости от плотности бумаги составляет 0,5 – 2 часа.

Извлечь бумагу, отметить карандашом фронт растворителя, после чего просушить ее в сушильном шкафу при 50° С в течение 2 – 3 минут.

Проявить хроматограмму, разбрызгивая соответствующий реагент из пульверизатора (например, 1% аммиачный раствор диметилглиоксима, а затем 10% раствор гексацианоферрата (II) калия для обнаружения ионов Ni^{2+} , Cu^{2+} и Fe^{3+} соответственно).

На полученной хроматограмме измерить величину смещения зон отдельных катионов l_x , т. е. расстояние от линии старта до середины соответствующей зоны, и величину смещения фронта растворителя l_p по расстоянию от линии старта до границы распространения растворителя. Рассчитать величины R_f для каждого катиона по формуле:

$$R_f = \frac{l_x}{l_p}.$$

Контрольные вопросы:

1. Какие варианты реализации бумажной хроматографии вы знаете? Что показывает коэффициент R_f ?
2. Что является неподвижной и подвижной фазами в бумажной хроматографии?
3. С помощью каких реактивов можно проявить катионы Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ?
4. Укажите специфические проявители при определении Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ?
5. В какой последовательности от центра к периферии на хроматографической бумаге распределятся жирорастворимые витамины E, D и A, если растворимость в неподвижной фазе увеличивается ряду: $E < D < A$?

Лабораторная работа № 16

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАТИОНОВ НИКЕЛЯ С ПОМОЩЬЮ БУМАЖНОЙ ОСАДОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Сущность метода. Количественный анализ в БХ выполняется с помощью градуировочного графика или методом сравнения. В данной работе определение концентрации катионов никеля (II) в растворе проводят методом градуировочного графика, для построения которого используют стандартный раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Необходимое оборудование и реактивы:

1. Растворитель – 12% водный раствор глицерина.
2. Микрошприц.
3. Хроматографическая камера с вертикальным расположением хроматограммы.
4. Хроматографическая бумага.
5. Стандартный 0,5 н. раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.
6. Водный раствор диметилглиоксима 0,1%.
7. Бюретка (50 мл).
8. Мерные колбы (50 мл).

Выполнение работы

1. Построение градуировочного графика. С помощью бюретки в шесть мерных колб помещают соответственно 1, 5, 10, 15, 20, 25 мл стандартного 0,5 н. раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. В каждой колбе объём раствора доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Вычисляют содержание катионов никеля T в мг/мл по формуле:

$$T = \frac{c_n M_{\text{Э}} \cdot V_{\text{СТ}}}{V_{\text{колбы}}},$$

где c_n – молярная концентрация эквивалента (нормальность) катионов никеля, моль/л; $M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента катиона никеля, г/моль; $V_{\text{СТ}}$ – объём стандартного раствора, мл; $V_{\text{колбы}}$ – объём колбы, мл.

№ колбы	Объем стандартного раствора $V_{ст}$, мл	Содержание Ni^{2+} в растворе T , мг/мл	Высота пика h , мм
1	1		
2	5		
3	10		
4	15		
5	20		
6	25		
Контр. раствор			

2. Определение содержания катионов никеля. Полоску хроматографической бумаги пропитать 0,1% раствором диметилглиоксима и высушить на воздухе. Графитовым карандашом отметить линию старта и нанести на нее с помощью микрошприца по 0,01мл приготовленных градуировочных растворов $Ni(NO_3)_2$ и анализируемого раствора. Растворы наносить через одинаковые расстояния (1,5 – 2 см) и затем подсушить. Поместить хроматограмму в камеру (стакан 500 мл) так, чтобы бумага соприкасалась с 12% водным раствором глицерина. Хроматографирование происходит в течение 20 – 30 минут. Подвижный растворитель, поднимаясь по бумаге, захватывает ионы никеля, и образующиеся окрашенные зоны вытягиваются. Через 30 минут хроматограмму необходимо извлечь из стакана и высушить. Измерить высоту пиков и занести данные в таблицу. Построить градуировочный график в координатах: высота пика h – содержание Ni^{2+} в растворе T . По графику найти концентрацию никеля в анализируемом растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Основы аналитической химии: учебник: в 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа / Под редакцией акад. РАН Ю.А.Золотова. М.: Высшая школа, 2002. - 494 с.
2. Харитонов Ю.А., Количественный анализ, физико-химические методы анализа (инструментальные методы анализа) /Ю.А.Харитонов. - М.: Высшая школа, 2008.
3. Цитович И.К. Курс аналитической химии. - М.: Высшая школа, 1994. - 495 с.
4. Соколова С. А., Перегончая О. В. Физико-химические методы анализа: учебное пособие. – Воронеж: ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ, 2012. – 157 с.
5. Перегончая О. В., Соколова С. А. Аналитическая химия. Инструментальные методы анализа: учебное пособие. – Воронеж: ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ, 2013 – 122 с.
6. Харитонов Ю. А., Аналитическая химия. Аналитика. Учебник по фармацевт. и нехим. спец.: в 2-х книгах / Ю.А.Харитонов. - М.: Высшая школа, 2003.
7. Васильев В. П.. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. –М.:Дрофа, 2003. –384 с.
8. Юинг Г.. Инструментальные методы химического анализа.- М.:Мир, 1989.-608с.
9. . Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1991.- 256 с.
10. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: Пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина; Под ред. В.П. Васильева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2004. – 416с.
11. Основы аналитической химии. Практическое руководство: учеб. пособие для вузов / В.И. Фадеева [и др.]; под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Вышш. шк., 2001. – 463 с.
12. Крешков А. П. Основы аналитической химии, книга 3 — Физико-химические (инструментальные) методы анализа, 3 изд., М., 1970.
13. Интернет-сайты: www.xumuk.ru; ru.wikipedia.org; www.chemport.ru

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА	4
МЕТОДЫ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	9
Фотометрический анализ	9
Лабораторная работа № 1	14
Спектрофотометрический анализ	19
Лабораторная работа № 2	24
Лабораторная работа № 3	27
Атомно-абсорбционный спектральный анализ	31
Лабораторная работа №4	33
ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.	39
Рефрактометрический анализ	39
Лабораторная работа № 5	41
Поляриметрический анализ	44
Лабораторная работа № 6	47
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	50
Ионометрия	51
Лабораторная работа № 7	55
Лабораторная работа № 8	58
Потенциометрическое титрование	64
Лабораторная работа № 9	65
Лабораторная работа № 10	68
Лабораторная работа № 11	71
Лабораторная работа № 12	74
Лабораторная работа № 13	77
ХРОМАТОГРАФИЯ	80
Ионообменная хроматография	84
Лабораторная работа № 14	87
Бумажная хроматография	90
Лабораторная работа № 15	93
Лабораторная работа № 16	96
ЛИТЕРАТУРА	98
СОДЕРЖАНИЕ	99

Учебное издание
Соколова Светлана Анатольевна
Перегончая Ольга Владимировна

**ПРАКТИКУМ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Учебное пособие



Компьютерная верстка О. В. Перегончая
Издается в авторской редакции

Подписано в печать Формат 60×84 1/16
Бумага кн.-журн. П. л. 6,25. Гарнитура Таймс.
Тираж экз. Заказ №

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I»
Типография ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ. 394087, Воронеж, ул. Мичурина, 1
Информационная поддержка: <http://tipograf.vsau.ru>

Отпечатано с оригинал-макета заказчика. Ответственность за содержание
предоставленного оригинал-макета типография не несет.
Требования и пожелания излагайте авторам данного пособия.