

В. Д. Валова (Копылова), Л. Т. Абесадзе

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

практикум



**В. Д. Валова (Копылова),
Л. Т. Абесадзе**

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Практикум

Москва

Издательско-торговая корпорация «Дашков и К°»
2018

УДК 543 (076.5)

ББК 24.4

В15

Авторы:

В. Д. Валова (Копылова) — доктор химических наук, профессор;
Л. Т. Абесадзе — старший преподаватель.

Рецензент:

В. Ф. Тулинов — доктор физико-математических наук, профессор.

Валова (Копылова) В. Д.

В15

Физико-химические методы анализа: Практикум /
В. Д. Валова (Копылова), Л. Т. Абесадзе. — М.: Издатель-
ско-торговая корпорация «Дашков и К°», 2018. — 224 с.

ISBN 978-5-394-01751-3

В практикуме, составленном в соответствии с программой по курсу аналитической химии, описаны спектральные, оптические, электрохимические и хроматографические методы анализа. Рассмотрены теоретические основы и возможности физико-химических методов анализа, дано подробное описание лабораторных работ и аппаратуры.

Для студентов бакалавриата, обучающихся по направлениям подготовки «Технология продукции и организация общественного питания», «Товароведение» и «Торговое дело» (профиль «Товароведение и экспертиза продовольственных товаров»).

ISBN 978-5-394-01751-3

© Валова (Копылова) В. Д.,

Абесадзе Л. Т., 2009

© ООО «ИТК «Дашков и К°», 2009

Содержание

Предисловие	5
1. Общая характеристика физико-химических методов анализа	6
1.1. Особенности и области применения физико-химических методов анализа	6
1.2. Основные физико-химические методы анализа	7
1.3. Приемы, используемые в физико-химических методах анализа	8
2. Спектральные и другие оптические методы анализа	11
2.1. Основные характеристики электромагнитного излучения	11
2.2. Общая характеристика спектральных методов анализа	15
2.3. Атомно-эмиссионная спектроскопия. Фотометрия пламени	15
Лабораторная работа № 1	20
Лабораторная работа № 2	22
Контрольные вопросы	24
2.4. Абсорбционная спектроскопия. Фотоэлектроколориметрия	24
Лабораторная работа № 3	37
Лабораторная работа № 4	41
Лабораторная работа № 5	43
Контрольные вопросы и задачи	45
3. Оптические методы анализа	47
3.1. Нефелометрический и турбидиметрический методы анализа	47
Лабораторная работа № 6	57
Контрольные вопросы и задачи	59
3.2. Рефрактометрический метод анализа (рефрактометрия)	61
Лабораторная работа № 7	70
Лабораторная работа № 8	71
Контрольные вопросы и задачи	73
3.3. Поляриметрический метод анализа (поляриметрия)	74
Лабораторная работа № 9	86
Лабораторная работа № 10	87
Контрольные вопросы и задачи	89
4. Электрохимические методы анализа	90
4.1. Потенциометрический метод анализа (потенциометрия)	91
4.1.1. Теоретические основы возникновения электродвижущих сил в гальванических элементах	91

4.1.2. Классификация электродов	99
4.1.3. Прямая потенциометрия (ионометрия)	107
4.1.4. Потенциометрическое титрование	111
Лабораторная работа № 11	116
Лабораторная работа № 12	118
Лабораторная работа № 13	121
Контрольные вопросы и задачи	122
4.2. Кондуктометрический метод анализа	123
4.2.1. Основы метода	123
4.2.2. Прямая кондуктометрия	137
4.2.3. Кондуктометрическое титрование	138
Лабораторная работа № 14	141
Лабораторная работа № 15	142
Лабораторная работа № 16	145
Контрольные вопросы и задачи	147
5. Хроматографические методы анализа (хроматография)	149
5.1. Основы метода и классификация хроматографических методов анализа	149
5.2. Газовая хроматография	156
Лабораторная работа № 17	163
Контрольные вопросы и задачи	165
5.3. Жидкостная хроматография	166
5.3.1 Классификация методов жидкостной хроматографии	166
5.3.2. Высокоэффективная жидкостная хроматография	166
5.3.3. Ионообменная хроматография	173
5.3.4. Ионная хроматография	178
Лабораторная работа № 18	180
Лабораторная работа № 19	183
Лабораторная работа № 20	184
Контрольные вопросы и задачи	185
5.3.5. Распределительная хроматография	186
Лабораторная работа № 21	195
Лабораторная работа № 22	199
Контрольные вопросы и задачи	203
6. Техника безопасности, основные правила и приемы работы в лаборатории	205
Контрольные вопросы и задачи	214
Приложение	215
Литература	221

ПРЕДИСЛОВИЕ

Введение отдельного практикума по физическим и физико-химическим методам анализа в курс аналитической химии для студентов-товароведов, технологов общественного питания подчеркивает ведущую роль этих методов в аналитической химии.

В инструментальных методах анализа реализуется все большее число различных новых подходов и принципов анализа, появляются приборы узко специализированные для анализа конкретного продукта, а также для автоматического контроля технологического процесса.

Возрастает количество приборов, в которых используются комбинированные методы анализа. Например, в хроматографических методах анализа применяются детекторы, принцип действия которых основан на самых разнообразных физических и физико-химических явлениях. Все это усложнило выбор метода для проведения анализа.

Данный практикум ставит целью помочь будущему специалисту выбрать оптимальный метод для проведения конкретного анализа.

Структура пособия во всех разделах одинакова: классификация методов, краткое изложение теоретических основ, аналитические возможности и практическое применение методики выполнения лабораторных работ, устройство и принцип работы приборов, контрольные вопросы для проверки усвоения метода. Тематика лабораторных работ, включенных в практикум, ориентирована на приобретаемую специальность и связана с анализом сырья и пищевых продуктов.

Авторы благодарны рецензенту доценту к.х.н. А. Е. Харлову за замечания и пожелания, сделанные при работе над рукописью.

Все замечания будут приняты с благодарностью.

1. Общая характеристика физико-химических методов анализа

1.1. Особенности и области применения физико-химических методов анализа

Все методы анализа основаны на использовании зависимости физико-химического свойства вещества (аналитического сигнала) от его природы и содержания в анализируемой пробе.

В химических методах анализа в качестве аналитического сигнала используются или масса осадка (гравиметрические или весовые методы), или объем раствора, израсходованного на реакцию (титриметрические или объемные методы). При всех своих достоинствах (высокая точность и, соответственно, малая погрешность, не требуют сложного оборудования и высокой квалификации оператора) химические методы анализа часто не удовлетворяют запросам практики, которые особенно возросли в период научно-технического прогресса и развития новых отраслей науки, техники и народного хозяйства. Так, химические методы анализа имеют сравнительно невысокий предел обнаружения (0,1–1%), для их выполнения часто требуется много времени и необходим перевод анализируемого вещества в раствор.

Достоинства физико-химических методов анализа состоят в том, что многие из них имеют более низкий по сравнению с химическими предел обнаружения (10^{-5} – 10^{-10} моль/дм³), обладают экспрессностью, позволяют проводить анализ на расстоянии, автоматизировать его процесс, выполнять без разрушения анализируемого образца. Погрешность физико-химических методов анализа в среднем составляет 2–5%, что превышает погреш-

ность химических методов. Однако такое сравнение погрешностей не совсем корректно, так как относится к разным концентрационным областям. При низких концентрациях определяемого компонента ($< 1\%$) химические методы анализа вообще не пригодны, а при высоких концентрациях определяемого компонента погрешность результатов физико-химических методов сопоставима с химическими методами.

Для практического применения большинства физико-химических методов необходимы стандартные растворы, эталоны, градуировочные графики, что является их существенным недостатком.

1.2. Основные физико-химические методы анализа

Общее число физико-химических методов анализа довольно велико (несколько десятков), но наибольшее практическое значение имеют следующие:

- 1) спектральные;
- 2) оптические;
- 3) электрохимические;
- 4) хроматографические.

Самой обширной по числу методов и практическому применению является группа спектральных и других оптических методов анализа, которые основаны на измерении различных эффектов, возникающих при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.

Группа электрохимических методов основана на зависимости электрохимических свойств анализируемых систем (электрической проводимости, потенциалов и др.) от природы и концентрации растворенного вещества.

Группа хроматографических методов основана на различии в распределении компонентов смеси между двумя фазами, и в зависимости от агрегатного состояния этих фаз они подразделяются на методы газовой, газожидкостной, жидкостной хроматографии.

1.3. Приемы, используемые в физико-химических методах анализа

В большинстве физико-химических методов анализа применяются два основных методических приема: метод прямых измерений и метод косвенных измерений (метод титрования).

В прямых методах используется зависимость аналитического сигнала от природы анализируемого вещества и его концентрации. Свойством, зависящим от природы вещества, является, например, длина волны спектральной линии в спектральном анализе, время выхода вещества из колонки в хроматографическом анализе, а количественной характеристикой служит интенсивность сигнала — интенсивность спектральной линии в первом случае и площадь пика — во втором.

Связь интенсивности аналитического сигнала (I) с концентрацией имеет различный характер. Часто эта зависимость выражается простым линейным соотношением

$$I = A \cdot C, \quad (1.1)$$

где A — константа;

C — концентрация.

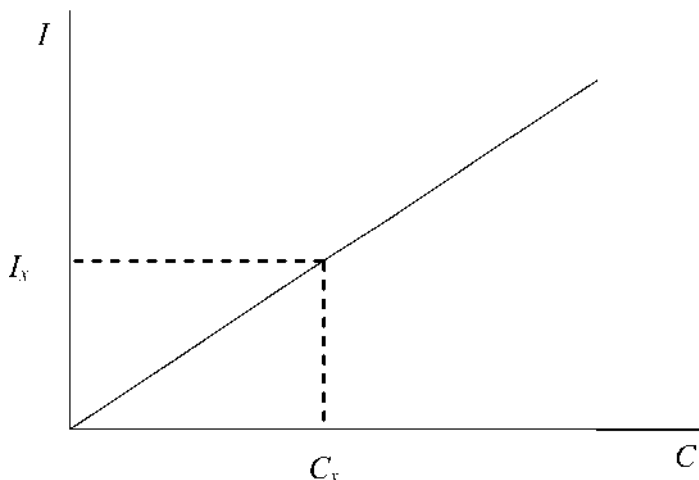
В аналитической практике наибольшее распространение получили следующие методы прямого количественного определения с помощью физико-химических измерений:

- 1) метод градуировочного графика;
- 2) метод молярного свойства;
- 3) метод добавок;
- 4) косвенные методы (методы титрования).

Все они основаны на использовании стандартных образцов или стандартных растворов.

Метод градуировочного графика. В этом методе измеряется интенсивность аналитического сигнала у нескольких стандартных растворов (образцов) и строится градуировочный график в координатах $I = f(C)$.

Затем в тех же условиях измеряется интенсивность сигнала анализируемой пробы (I_x) и по градуировочному графику находится концентрация анализируемого вещества (C_x) (рисунок).



Зависимость интенсивности аналитического сигнала (I) от концентрации (C) определяемого компонента в стандартном растворе (образце)

Интервал концентраций на градуировочном графике должен охватывать предполагаемую область анализируемых концентраций, а состав стандартного образца (раствора) должен быть близок к составу анализируемого. В товароведной практике и технологических лабораториях этот метод используется наиболее часто.

Метод молярного свойства. В этом методе также измеряется интенсивность аналитического сигнала нескольких стандартных образцов или растворов и рассчитывается молярное свойство (A), т. е. интенсивность аналитического сигнала, пропорциональная 1 молю вещества:

$$A = \frac{I}{C}. \quad (1.2)$$

Затем в тех же условиях измеряется интенсивность сигнала анализируемой пробы и по соотношению $C = I/A$ рассчитывается концентрация анализируемого компонента. Метод пред-

полагает строгое соблюдение соотношения (1.1) в области анализируемых концентраций.

Метод добавок. В этом методе сначала измеряется интенсивность аналитического сигнала анализируемой пробы, а затем в нее вводится определенный объем стандартного раствора до концентрации C_{cm} и снова измеряется интенсивность сигнала.

Если I_x — интенсивность аналитического сигнала пробы, а I_{x+cm} — интенсивность сигнала после добавления стандартного раствора, то

$$I_x = A \cdot C_x \quad \text{и} \quad I_{x+cm} = A (C_x + C_{cm}).$$

Решение этих уравнений относительно C_x приводит к соотношению:

$$C_x = C_{cm} \left(\frac{I_x}{I_{x+cm} - I_x} \right). \quad (1.3)$$

Метод также предполагает строгое соблюдение соотношения

$$I = A \cdot C.$$

Косвенные методы (методы титрования). В этих методах в ходе титрования измеряется интенсивность аналитического сигнала I и строится кривая титрования в координатах I — V , где V — объем добавленного рабочего раствора (титранта), мл. Точка эквивалентности находится по кривой титрования. Виды кривых титрования весьма многообразны, так как интенсивность аналитического сигнала может быть связана с концентрацией определяемого вещества, титранта или продукта реакции.

2. Спектральные и другие оптические методы анализа

2.1. Основные характеристики электромагнитного излучения

Спектральные и другие оптические методы анализа основаны на использовании различных явлений и эффектов, возникающих при взаимодействии вещества и электромагнитного излучения.

Свет имеет двойственную природу — волновую и корпускулярную, поэтому для его описания используют два вида характеристик — волновые и квантовые. К волновым характеристикам относятся частота колебаний (ν), длина волны (λ) и волновое число (k), к квантовым — энергия квантов.

Частота колебаний (ν) показывает число колебаний в 1 с и измеряется в герцах (Гц). Высокие частоты измеряются в килогерцах ($1 \text{ кГц} = 10^3 \text{ Гц}$), мегагерцах ($1 \text{ МГц} = 10^6 \text{ Гц}$) и т. д. Например, красный свет характеризуется частотой $4 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$, зеленый — $6 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$.

Длина волны (λ) показывает наименьшее расстояние между точками, колеблющимися в одинаковых фазах. Это линейная единица и измеряется в метрах (м) и его долях — сантиметрах ($1 \text{ см} = 10^{-2} \text{ м}$), миллиметрах ($1 \text{ мм} = 10^{-3} \text{ м}$), микрометрах ($1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$), нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) и т. д.

До введения системы СИ длину волны измеряли в микрометрах и в ангстремах ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м}$). Например, зеленый свет представляет собой электромагнитные колебания с длиной волны $\lambda = 500\text{--}550 \text{ нм}$ или $5 \cdot 10^{-5} \text{--} 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$. В зависимости от

длины волны в электромагнитном спектре обычно выделяют участки, представленные в табл. 2.1.

Таблица 2.1

**Ультрафиолетовая, видимая и инфракрасная области
электромагнитного излучения**

Область электромагнитного излучения	Интервал длин волн
Ультрафиолетовое (УФ) излучение	10–400 нм или 10^{-8} – $4 \cdot 10^{-7}$ м
Дальняя УФ область	10–200 нм или 10^{-8} – $2 \cdot 10^{-7}$ м
Ближняя УФ область	200–400 нм или $2 \cdot 10^{-7}$ – $4 \cdot 10^{-7}$ м
Видимый свет	400–760 нм или $4 \cdot 10^{-7}$ – $7,6 \cdot 10^{-7}$ м
Фиолетовая область	400–460 нм
Синяя область	460–500 нм
Зеленая область	500–560 нм
Желтая область	560–580 нм
Оранжевая область	580–640 нм
Красная область	640–760 нм
Инфракрасное (ИК) излучение	760– 10^6 нм или $7,6 \cdot 10^{-7}$ – 10^{-3} м
Ближняя ИК область	760–2500 нм или $7,6 \cdot 10^{-7}$ – $2,5 \cdot 10^{-5}$ м
Дальняя ИК область	2500–10000 нм или $2,5 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-3} м
γ -излучение	10^{-6} –0,1 нм или 10^{-15} – 10^{-10} м
Рентгеновское излучение	10^{-3} –10 нм или 10^{-11} – 10^{-8} м
Микроволны или сверхвысокие частоты	10^{-3} м – 1 м
Радиоволны	> 1 м

Длина волны (λ) и частота колебаний (ν) связаны между собой соотношением:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (2.1)$$

где c — скорость света ($3 \cdot 10^{10}$ см/с).

Если скорость света выражена в см/с, а длина волны — в см, то частота колебаний будет: $\nu = 3 \cdot 10^{10} / \lambda$, Гц.

Например, для зеленого света $\lambda = 500$ нм = $5 \cdot 10^{-5}$ см, частота колебаний:

$$\nu = \frac{3 \cdot 10^{10}}{5 \cdot 10^{-5}} = 6 \cdot 10^{14} \text{ Гц},$$

а для красного $\lambda = 650 \text{ нм} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$, частота колебаний:

$$\nu = \frac{3 \cdot 10^{10}}{6,5 \cdot 10^{-5}} = 4,6 \cdot 10^{14} \text{ Гц}.$$

Величину, обратную длине волны, называют волновым числом (κ) и выражают в обратных сантиметрах (см^{-1}). Волновое число показывает, сколько длин волн укладывается в 1 см. Так, волн зеленого света ($\lambda = 5 \cdot 10^{-5}$) в 1 см укладывается:

$$\kappa = \frac{1}{5 \cdot 10^{-5}} = 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1},$$

а красного ($\lambda = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$):

$$\kappa = \frac{1}{6,5 \cdot 10^{-5}} = 1,5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}.$$

Энергия электромагнитного излучения определяется соотношением:

$$E = h \cdot \nu, \text{ Дж}, \quad (2.2)$$

где h — постоянная Планка, равная $6,26 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$.

Чтобы получить энергию 1 моля, необходимо это значение умножить на число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$):

$$E = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot \nu = 3,99 \cdot 10^{-10} \cdot \nu,$$

где E выражено в Дж/моль.

Спектральные и другие оптические методы анализа классифицируются по нескольким признакам:

- принадлежности электромагнитного излучения к определенной части спектра (УФ-спектроскопия, фотоэлектроколориметрия, ИК-спектроскопия);
- уровню взаимодействия электромагнитного излучения (ЭМИ) с веществом (атом, молекула, ядро атома);
- физическим явлениям (эмиссия, абсорбция и др.).

Классификация спектральных и оптических методов по основным признакам приведена в табл. 2.2.

В табл. 2.3 показан электромагнитный спектр и обозначены уровни взаимодействия веществ с электромагнитным излучением.

Таблица 2.2

Классификация спектральных и оптических методов

Физическое явление	Уровень взаимодействия	
	Атом	Молекула
Поглощение света (абсорбция)	<i>Спектральные методы</i>	
	Атомно-абсорбционная спектроскопия – ААС	Молекулярно-абсорбционная спектроскопия – МАС (фотоэлектроколориметрия, спектрофотометрия)
Излучение света (эмиссия)	Атомно-эмиссионная спектроскопия – АЭС (фотометрия пламени)	Молекулярно-эмиссионная спектроскопия – МЭС (люминесцентный анализ)
Вторичная эмиссия	Атомно-флуоресцентная спектроскопия – АФС	Молекулярно-флуоресцентная спектроскопия – МФС
Рассеивание света	–	Спектроскопия рассеяния (нефелометрия, турбидиметрия)
<i>Оптические методы</i>		
Преломление света	–	Рефрактометрия
Вращение плоскополяризованного света	–	Поляриметрия

Таблица 2.3

Электромагнитный спектр излучения и уровень взаимодействия с веществом

Тип поглощаемого излучения	Рентгеновское излучение	УФ-излучение		Видимое излучение	ИК-излучение	Микроволновое излучение	Радиолучение
		Дальняя УФ-область	Ближняя УФ-область				
Уровень взаимодействия вещества с ЭМИ	Ядро	Атом	Молекула			Спины электронов	
Типы переходов, вызванных поглощением	Переходы внутренних электронов	Переходы внешних электронов	Молекулярное колебание			Молекулярное вращение	Изменение спинового состояния

2.2. Общая характеристика спектральных методов анализа

Излучение и поглощение электромагнитного излучения в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях тесно связано со строением атомов и молекул, с числом и расположением электронов в них и с энергией связи между ними. В ближней ультрафиолетовой и видимой областях энергию поглощают и излучают ее электроны, находящиеся на последних и предпоследних электронных уровнях атомов, и сами молекулы; в инфракрасной области — атомные группы и молекулы.

Каждое вещество поглощает (абсорбирует) или излучает (эмиссия) световую энергию определенной длины волны или частоты, давая характерный спектр излучения (эмиссионный спектр) или поглощения (абсорбционный спектр). Спектром называют упорядоченное по длинам волн излучение или поглощение.

2.3. Атомно-эмиссионная спектроскопия. Фотометрия пламени

Методы атомно-эмиссионного спектрального анализа основаны на измерении длины волны, интенсивности и других характеристик света, излучаемого атомами и ионами вещества в газообразном состоянии. Испускание света атомами происходит за счет изменения их энергии. При подведении энергии к анализируемой пробе атом переходит на более высокий энергетический уровень (возбужденное состояние). Энергия, необходимая для этого, называется энергией возбуждения или потенциалом возбуждения. Через очень короткое время ($\approx 10^{-9} - 10^{-8}$ с) атом самопроизвольно возвращается в нормальное или какое-то более низкое возбужденное состояние. Освобождающаяся при этом энергия излучается в виде кванта, энергия которого ΔE равна:

$$\Delta E = h \cdot \nu, \quad (2.3)$$

где h — постоянная Планка;

ν — частота излучения.

Совокупность излучаемых частот образует эмиссионный спектр, который зависит от природы анализируемого образца. Спектр атомов любого элемента отличается от спектра его ионов в связи с изменением числа электронов при ионизации.

Основой качественного спектрального анализа является свойство каждого химического элемента излучать характерный линейчатый спектр. Задача качественного спектрального анализа сводится к отысканию линии определяемого элемента в спектре пробы. Принадлежность линии данному элементу устанавливается по длине волны и интенсивности линии. Спектральным анализом качественно можно определить более 80 элементов. Предел обнаружения методами качественного спектрального анализа для разных элементов колеблется в очень широких пределах: от 10^{-2} (Hg, Os, V и др.) до $10^{-5}\%$ (Na, B, Bi и др.). Количественный анализ проводится путем измерения интенсивности и ширины аналитических спектральных линий, которые зависят от концентрации анализируемого элемента в пробе. Очень широкие и очень узкие спектральные линии менее пригодны для анализа, чем линии средней ширины.

В практике количественного спектрального анализа обычно используют интенсивность не отдельной линии, а отношение интенсивностей двух спектральных линий, принадлежащих разным элементам.

Приборы для проведения эмиссионного анализа имеют следующие основные узлы: источник возбуждения, диспергирующий элемент и приемник света. В источнике возбуждения вещество атомизируется и возбужденные атомы или ионы испускают свет, который диспергирующим элементом разделяется на отдельные составляющие, а приемник света их фиксирует (рис. 2.1).

Методы эмиссионного спектрального анализа используются во многих областях науки и техники и в различных отраслях народного хозяйства: в металлургической промышленности, при анализе геологических проб, на горно-обогатительных и гидро-

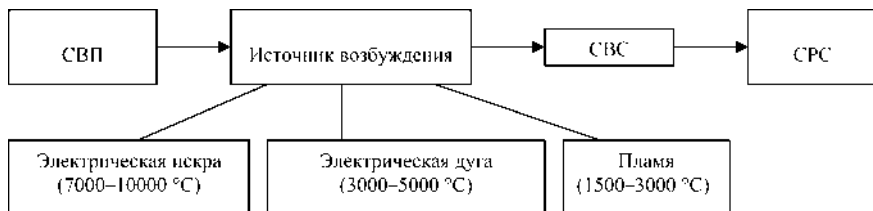


Рис. 2.1. Общая схема спектральных приборов:

СВП – система ввода пробы (компрессор для получения аэрозоля)

СВС – система выделения спектра → призма
→ светофильтр
→ дифракционная решетка

СРС – система регистрации спектра → визуальная (глаз)
→ фотографическая (фотопластина)
→ фотоэлектрическая (фотоэлемент)

металлургических предприятиях, при анализе природных и сточных вод, почвы, атмосферы и других объектов окружающей природной среды.

Методы эмиссионной спектроскопии характеризуются низким пределом обнаружения (10^{-3} – 10^{-5} моль/дм³), быстротой проведения анализа и универсальностью. Погрешность определения 1–2%.

Фотометрия пламени — является разновидностью атомно-эмиссионного спектрального анализа, метод анализа, основанный на фотометрировании излучения возбужденных в пламени атомов. Вследствие невысокой температуры в пламени возбуждаются атомы элементов, имеющих низкую энергию возбуждения, — щелочные и щелочноземельные металлы.

При использовании наиболее распространенного пламени природного газа в смеси с воздухом ($t = 1700\ldots 1900\text{ }^{\circ}\text{C}$) определяют 12 щелочных и щелочноземельных металлов, медь, серебро. Изменяя характеристику пламени, можно увеличить количество определяемых элементов (табл. 2.4).

Аналитические линии важнейших элементов

Элемент	Длина волны, нм	Энергия возбуждения, $E_{\text{возб}}$, эВ	Энергия ионизации, $E_{\text{и}}$, эВ	Характеристика (окраска) линии
Калий	766,50	1,62	4,34	Темно-красная
Натрий	588,99	2,10	5,14	Желтая
Литий	670,78	1,85	5,39	Красная
Магний	285,20	4,37	7,65	Фиолетовая
Кальций	422,67	3,10	6,11	Фиолетовая
Барий	553,55	2,24	5,21	Желто-зеленая
Медь	515,50	4,52	7,72	Зеленая

Возбуждению атомов в пламени предшествуют другие процессы, происходящие в пламени: испарение растворителя, кристаллизация пробы, сублимация (возгонка) твердого вещества, термическая диссоциация (распад молекулы на атомы). Под действием температуры пламени атомы металла переходят в возбужденное состояние ($\text{Me}^{\cdot} \rightarrow \text{Me}^*$).

При переходе атома из возбужденного в нормальное состояние происходит эмиссия энергии. Возбуждению атомов может сопутствовать ионизация, приводящая к завышению результатов анализа, так как энергия излучения ионов накладывается на излучение определяемых элементов. Кроме того, энергия, излучаемая возбужденными атомами, может поглощаться невозбужденными атомами и другими частицами, не попадая на фотозаэлемент (самопоглощение). Это явление приводит к заниженным результатам анализа. Для получения достоверных данных необходимо устранить явления ионизации атомов и самопоглощения.

Качественный анализ проводят по окраске перлов пламени и характерным спектральным линиям элементов (табл. 2.5).

Количественный анализ основан на эмпирической зависимости интенсивности спектральной линии (I) определяемого элемента от его концентрации в пробе (C), которая описывается уравнением Ломакина-Шейбе

$$I = a \cdot C^b, \quad (2.4)$$

Характеристика пламени

Горючий газ	Окислитель	t, °C	Возбуждаемые элементы
Природный газ (пропан-бутан)	Воздух	1800	Щелочные металлы
Ацетилен	Воздух	2200	Щелочные и щелочноземельные металлы
Водород	Кислород	2800	Щелочные, щелочноземельные и тяжелые металлы
Ацетилен	Кислород	3100	Ag, Cu, Mn
Ацетилен	Оксид азота N_2O	3200	Тяжелые металлы (Pb, Cr, Cd, Fe, Sn)

где a — коэффициент, зависящий от режима работы источника возбуждения (температуры и стабильности пламени);

b — коэффициент самопоглощения.

Для определения концентрации металла в пробе применяют методы градуировочного графика и добавок.

Устройство пламенного фотометра. Прибор (рис. 2.2) включают в электрическую сеть за 10-15 мин до начала работы. Настройку прибора осуществляет преподаватель или лаборант. Запрещается оставлять действующий прибор без присмотра!

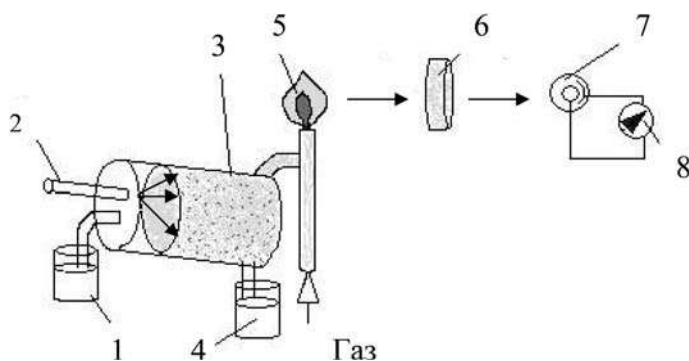


Рис. 2.2. Схема пламенного фотометра:

- 1 — сосуд с анализируемым раствором; 2 — компрессор;
 3 — распылитель; 4 — сосуд с конденсатом; 5 — пламя горелки;
 6 — светофильтр; 7 — фотоэлемент; 8 — микроамперметр

Анализируемый раствор (1) через капилляр под действием сжатого воздуха от компрессора (2) всасывается в распылитель (3) и в виде мелкодисперсного аэрозоля поступает в пламя горелки (5), предварительно смешиваясь с горючим газом. Конденсат выводится из распылителя и собирается в сосуде (4).

Возбужденные в пламени атомы элементов излучают свет определенной длины волны. Для устранения мешающего влияния излучения других элементов в приборе имеется система чувствительных селективных светофильтров (6), позволяющих выделить из общего светового потока излучение определяемого элемента.

Монохроматический световой поток, попадая на фотозлемент (7), вызывает фототок, интенсивность которого регистрирует микроамперметр (8). Измеряемая прибором величина — интенсивность излучения I , мкА.

Порядок работы на приборе. Подготовка пламенного фотометра включает: выбор светофильтра, подачу сжатого воздуха в распылитель от компрессора, подачу горючего газа в горелку. Светофильтр выбирают по окраске пламени при введении в него анализируемого раствора.

Последовательность измерения:

✓ проверяют работу распылителя по дистиллированной воде, рукояткой потенциометра устанавливают указатель микроамперметра на нуль;

✓ помещают анализируемый раствор под капилляр распылителя, погружая его в сосуд на 5–6 мм; спустя несколько секунд, когда стрелка микроамперметра остановится, записывают показания прибора;

✓ после измерений тщательно промывают распылительную систему дистиллированной водой 2–3 мин.

Лабораторная работа № 1

Фотометрическое определение натрия и калия в водных растворах

Определение основано на способности атомов щелочных металлов возбуждаться в пламени и излучать энергию определенной длины волны в видимой части спектра.

Цель работы: освоить методику определения натрия и калия в водных растворах методом фотометрии пламени.

Приборы, посуда и реактивы:

1. Пламенный фотометр ПАЖ-2.
2. Набор узкополосных светофильтров.
3. Мерные колбы вместимостью 50 см^3 – 8 шт.
4. Градуированные пипетки вместимостью 2 и 10 см^3 — по 1 шт.
5. Градуированные пробирки вместимостью 10 см^3 — 9 шт.
6. Стандартный раствор NaCl концентрацией $0,1000\text{ моль/дм}^3$.
7. Стандартный раствор KCl концентрацией $0,1000\text{ моль/дм}^3$.

Порядок выполнения работы

Приготовление стандартных растворов. Выбирают диапазон концентраций солей натрия (калия), в котором градуировочный график линейен. Экспериментально установлено, что рабочий диапазон концентраций для солей натрия составляет $5 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-2}\text{ моль/дм}^3$, калия – $1 \cdot 10^{-3} \dots 2 \cdot 10^{-2}\text{ моль/дм}^3$.

Для построения градуировочного графика разбавлением исходного раствора соответствующей соли готовят серию стандартных растворов. По закону эквивалентов рассчитывают объемы исходного раствора, необходимые для приготовления 8 стандартных растворов в выбранном диапазоне концентраций:

$$C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}} = C_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}}$$

Рассчитанные объемы раствора пипеткой помещают в мерные колбы и доводят до метки дистиллированной водой.

Построение градуировочного графика. Приготовленные растворы помещают в пронумерованные пробирки, одну пробирку заполняют дистиллированной водой.

Проверяют работу распылителя по дистиллированной воде. Фотометрируют стандартные растворы поочередно в порядке возрастания концентраций, помещая пробирки под капилляр распылителя. После установления стационарного состояния пламени через 1–2 мин записывают показания гальванометра. По окончании фотометрирования каждого раствора систему

промывают дистиллированной водой. Результаты измерений заносят в таблицу.

Номер опыта	Концентрация определяемого элемента, моль/дм ³	I, мкА

По полученным данным строят градуировочный график в координатах: интенсивность излучения (I) — концентрация элемента в растворе (C_x). В выбранном диапазоне концентраций график должен быть линейен.

Анализ. Фотометрируют контрольный раствор (получают у преподавателя) или анализируемую воду (водопроводную, минеральную). По градуировочному графику находят концентрацию натрия (калия) в анализируемой пробе (C_x , моль/дм³).

Расчет. Содержание элемента в исследуемом растворе (m , мг) рассчитывают по формуле

$$m = C_x \cdot V \cdot A_r,$$

где V — вместимость мерной колбы, см³;

A_r — относительная атомная масса элемента.

Рассчитывают относительную ошибку определения.

Лабораторная работа № 2

Фотометрическое определение хлорида натрия в мясных продуктах

В зависимости от рецептуры массовая доля хлорида натрия в мясных продуктах различна, но строго регламентируется и составляет 2,2–2,5% (варенные колбасы и окорока), 4,0% (варено-копченые колбасы), 3–6% (сырокопченые колбасы).

Цель работы: освоить методику определения хлорида натрия в мясных продуктах

Приборы, посуда и реактивы:

1. Пламенный фотометр ПАЖ-2.
2. Набор узкополосных светофильтров.
3. Технические весы 2-го класса точности.

4. Мерные колбы вместимостью 50 см³ — 6 шт.
5. Градуированные пипетки вместимостью 2,5 и 10 см³ по 1 шт.
6. Химические стаканы вместимостью 100 см³ — 9шт.
7. Стеклянная палочка с резиновым наконечником.
8. Воронка диаметром 9 см.
9. Стандартный раствор NaCl концентрацией 0,1000 моль/дм³.
10. Фильтровальная бумага.

Порядок выполнения работы

Приготовление стандартных растворов. Экспериментально установлено, что в рабочем растворе концентрация хлорида натрия составляет $5 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Для построения калибровочного графика разбавлением исходного раствора NaCl готовят серию стандартных растворов. Для этого по закону эквивалентов рассчитывают объемы исходного раствора для приготовления стандартных растворов в выбранном интервале концентраций:

$$C_{исх} \cdot V_{исх} = C_{ст} \cdot V_{ст}$$

Полученные значения заносят в таблицу.

Номер опыта	Концентрация NaCl, моль/дм ³	Объем исходного раствора NaCl, см ³	I, мкА
1	$1 \cdot 10^{-3}$	0,50	
2	$2 \cdot 10^{-3}$	1,00	
3	$4 \cdot 10^{-3}$	2,00	
4	$6 \cdot 10^{-3}$	3,00	
5	$8 \cdot 10^{-3}$	4,00	
6	$1 \cdot 10^{-2}$	5,00	

Рассчитанные объемы раствора пипеткой помещают в мерную колбу и доводят до метки дистиллированной водой.

Построение градуировочного графика. Выполняют, как описано в лабораторной работе № 1.

Анализ мясопродукта. Массу навески ($5 \pm 0,01$) г измельчают и помещают в химический стакан. Добавляют 100 см³ дистиллированной воды, тщательно перемешивают в течение

40 мин, растирая пробу стеклянной палочкой с наконечником. Полученную водную вытяжку фильтруют через складчатый фильтр в сухой химический стакан. Пипеткой в мерную колбу помещают 5,00 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Параллельно со стандартным раствором фотометрируют анализируемый раствор. По градуировочному графику находят концентрацию хлорида натрия в пробе (C_x , моль/дм³).

Массовая доля хлорида натрия рассчитывают по формуле

$$\omega = \frac{C_x \cdot V_k \cdot M(\text{NaCl}) \cdot 100}{1000 \cdot m},$$

где V_k — объем раствора, см³;

$M(\text{NaCl})$ — молярная масса хлорида натрия, г/моль;

m — масса навески анализируемого продукта, г.

Контрольные вопросы

1. На чем основаны методы атомно-эмиссионной спектроскопии?
2. Как классифицируются источники возбуждения атомов? Какова их характеристика?
3. Каково устройство пламенного фотометра? Каково назначения отдельных узлов фотометра?
4. Какие факторы влияют на температуру источника возбуждения атомов?
5. На чем основана идентификация вещества в атомно-эмиссионной спектроскопии?
6. Как влияет ионизация атомов и самопоглощение на результаты анализа атомно-эмиссионной спектроскопии?

2.4. Абсорбционная спектроскопия. Фотоэлектроколориметрия

Абсорбционная спектроскопия основана на избирательном поглощении света (электромагнитного излучения) анализируе-

мым веществом и существовании пропорциональной зависимости между светопоглощением и концентрацией поглощающего вещества. В зависимости от области поглощения электромагнитного излучения существуют следующие методы абсорбционной спектроскопии: спектроскопия в видимой области (колориметрия, фотоэлектроколориметрия), инфракрасная спектроскопия, ультрафиолетовая спектроскопия и др.

Атом, ион или молекула, поглощая квант света, переходит в более высокое энергетическое состояние. Вследствие поглощения излучения при прохождении его через слой вещества интенсивность излучения уменьшается, и тем больше, чем выше концентрация светопоглощающего вещества.

Фотоэлектроколориметрия основана на поглощении света определяемым веществом в видимой области спектра (400–760 нм); это разновидность молекулярно-абсорбционной спектроскопии.

Поток света с интенсивностью I_0 , проходящий через светопоглощающий раствор с толщиной l , частично рассеивается, преломляется, но большая его часть поглощается; из раствора выходит поток I_t , интенсивность которого меньше I_0 .

Светопоглощение описывается законом Бугера–Ламберта (первый закон светопоглощения), который связывает поглощение с толщиной слоя поглощающего вещества и выражается соотношением

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-kl}, \quad (2.5)$$

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = kl, \quad (2.6)$$

где k — коэффициент светопоглощения; знак «-» указывает на уменьшение светового потока;

l — толщина слоя раствора, см.

Коэффициент поглощения — величина, обратная той толщине слоя, проходя через который поток излучения ослабляется в 10 раз.

Закон Бера (второй закон светопоглощения) описывает зависимость светопоглощения от концентрации раствора:

$$\kappa = \chi \cdot C, \quad (2.7)$$

где C — концентрация раствора, моль/дм³;

χ — молярный коэффициент светопоглощения раствора, концентрация которого равна 1.

Для решения аналитических задач применяется основной (объединенный) закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера:

Количество электромагнитного излучения, поглощенное раствором, пропорционально концентрации поглощающих частиц (C) и толщине слоя (l):

$$\lg \frac{I_t}{I_o} = -\chi \cdot l \cdot C. \quad (2.8)$$

Чтобы учесть потери света на отражение и рассеяние, сравнивают интенсивность света, прошедшего через исследуемый раствор и растворитель (двухлучевые фотоэлектроколориметры) (рис. 2.3).

При одинаковой толщине слоя в кюветах из одинакового материала, содержащих один и тот же растворитель, потери на отражение и рассеяние света будут одинаковы у обоих пучков,

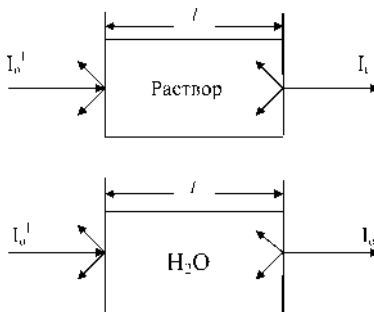


Рис. 2.3. Прохождение света через окрашенный раствор и растворитель (H₂O)

и уменьшение интенсивности света будет зависеть от концентрации вещества в растворе.

Уменьшение интенсивности света, прошедшего через раствор, характеризуется *коэффициентом пропускания* (или просто *пропусканием*) (T):

$$T = \frac{I}{I_0},$$

где I и I_0 — соответственно интенсивности света, прошедшего через раствор и растворитель.

Взятый с обратным знаком десятичный логарифм T называется *абсорбцией*, или *оптической плотностью* (D):

$$D = -\lg T = -\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (2.9)$$

Уменьшение интенсивности света при прохождении его через раствор подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера (см. формулы 2.8 и 2.9), следовательно:

$$-\lg T = D = \chi \cdot l \cdot C. \quad (2.10)$$

Молярный коэффициент светопоглощения — мера чувствительности фотометрических методов. Чем больше ϵ , тем выше чувствительность метода, тем меньшую концентрацию вещества можно определить.

Физический смысл χ : при $C = 1$ моль/дм³ и толщине слоя $l = 1$ см, молярный коэффициент светопоглощения ϵ соответствует оптической плотности раствора D .

Графический смысл χ : $\chi = \operatorname{tg} \alpha$, где α — угол наклона градуировочного графика.

Факторы, влияющие на молекулярный коэффициент светопоглощения:

- природа вещества; хромофорные и ауксохромные группировки увеличивают ϵ ;
- природа растворителя;

- природа фотометрического реагента — вещества, которое вступает в стехиометрическую реакцию с определяемым ионом и образует окрашенное соединение;
- реакция среды (рН раствора);
- длина волны λ , зависимость $\chi = f(\lambda)$ описывается кривой распределения Гаусса и называется *спектром* поглощения раствора;
- температура.

Молярный коэффициент светопоглощения *не зависит* от концентрации и толщины поглощающего слоя.

Анализ состоит из следующих стадий.

1. Переведение анализируемого вещества в раствор и отделение при необходимости мешающих компонентов. Фотометрируемый раствор должен быть истинным во всем диапазоне определяемых концентраций.

2. Анализируемый раствор должен обладать сильным селективным поглощением, т. е. быть окрашенным. Если раствор не имеет собственной окраски, его переводят в окрашенную форму, применяя фотометрический реагент, который подбирают так, чтобы молярный коэффициент светопоглощения окрашенной форма вещества был по возможности большим, а условия анализа (рН раствора, температура, природа растворителя) — как можно проще.

3. Готовят раствор сравнения — растворитель, содержащий все компоненты анализируемого раствора, кроме определяемого.

4. Изучают спектральную характеристику раствора; по максимальному светопоглощению выбирают оптимальную длину волны света λ и светофильтр; окраска светофильтра должна дополнять окраску анализируемого раствора до белой (табл. 2.6).

5. Для выбора оптимальной толщины поглощающего слоя (длины кюветы) проверяют выполнение закона Бугера-Ламберта. В наборе к фотометрическим приборам имеются кюветы толщиной поглощающего слоя от 10 до 50 мм. При выборе толщины

Области поглощения видимого света

Окраска раствора	Область поглощения, нм	Дополнительная окраска
Желто-зеленая	400–450	Фиолетовая
Желтая	450–500	Синяя
Красная	500–550	Зеленая
Синяя	550–590	Желтая
Сине-зеленая	590–650	Оранжевая
Зеленая	650–750	Красная

слоя учитывают диапазон значений D , для которых относительная погрешность измерения минимальна: $0,1 \leq D \leq 0,8$. Оптимальная оптическая плотность $D = 0,45$.

6. Выбирают интервал концентраций, при которых соблюдается закон Бугера-Ламберта-Бера. Для раствора, помещенного в выбранную кювету, с минимальной концентрацией величина D должна быть более 0,1; для раствора с максимальной концентрацией — $D \leq 0,8$. Растворы, не удовлетворяющие таким требованиям, исключают из серии стандартных. Измеряют оптическую плотность стандартных растворов и строят градуировочный график.

7. В идентичных условиях измеряют оптическую плотность анализируемого раствора и по градуировочному графику находят концентрацию определяемого вещества в растворе.

Измерения выполняют на фотоэлектроколориметре. Определяемые величины — оптическая плотность D и светопропускание T , %.

Оптическая плотность раствора, содержащего несколько окрашенных веществ, обладает свойством аддитивности, которое еще называют *законом аддитивности светопоглощения*. В соответствии с этим законом поглощение света каким-либо веществом не зависит от присутствия в растворе других веществ. При наличии в растворе нескольких окрашенных веществ каждое из них будет давать свой аддитивный вклад в экспериментально определяемую оптическую плотность:

$$D = D_1 + D_2 + \dots D_n,$$

где $D_1, D_2 \dots D_n$ — оптическая плотность первого, второго и n -го веществ.

Учитывая, что $D_i = \chi_i \cdot C_i \cdot l$, получаем:

$$D = l (\chi_1 \cdot C_1 + \chi_2 \cdot C_2 + \dots \chi_n \cdot C_n). \quad (2.11)$$

В соответствии с последним уравнением зависимость оптической плотности раствора от концентрации графически выражается прямой, исходящей из начала координат (рис. 2.4).

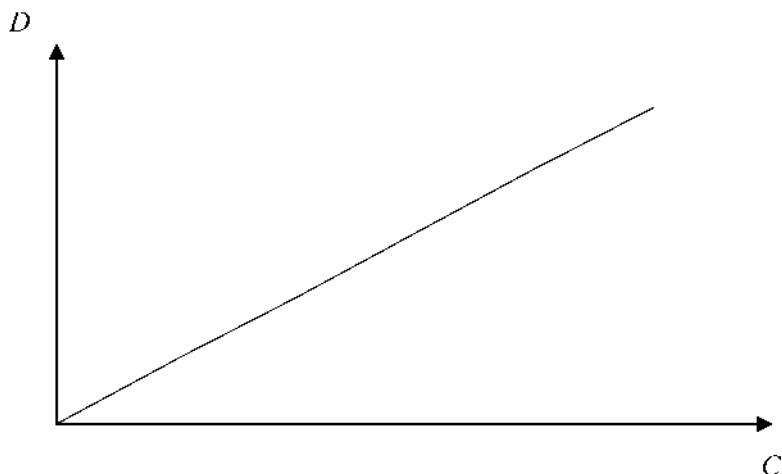


Рис. 2.4. Зависимость оптической плотности раствора D от концентрации определяемого вещества C

Опыт показывает, что линейная зависимость не всегда соблюдается, поскольку закон Ламберта-Бугера-Бера применим при соблюдении следующих условий:

1. Закон справедлив только для *монохроматического* света, т. е. света определенной длины волны λ .
2. Молярный коэффициент светопоглощения χ зависит от показателя преломления среды. Если концентрация раствора невелика, то показатель преломления растворителя и раствора

одинаковы и закон светопоглощения применим. В высококонцентрированных растворах показатели преломления растворителя и раствора отличаются, и тем значительно, чем больше концентрация раствора. В этих условиях прямолинейной зависимости светопоглощения от концентрации не наблюдается.

3. Температура при измерениях должна быть постоянной.

4. Пучок света должен быть параллельным.

5. Частицы растворенного вещества не должны взаимодействовать с растворителем и с другими компонентами раствора.

При измерениях перечисленные условия не всегда соблюдаются, т. е. наблюдается отклонение от закона Ламберта-Бугера-Бера. В этих условиях определение концентрации вещества проводят с использованием градуировочного графика.

Спектры светопоглощения. Свет поглощается раствором избирательно: при некоторых длинах волн светопоглощение происходит интенсивно, а при некоторых — совсем не поглощается. Графическая зависимость оптической плотности раствора (D) или молярного коэффициента светопоглощения (χ) от длины (λ) или частоты (ν) падающего света называется спектром светопоглощения (спектр абсорбции; кривая светопоглощения). Для получения спектра светопоглощения проводят серию измерений оптической плотности (D) или (χ) окрашенного раствора для различных длин волн проходящего света, затем строят график зависимости: $D = f(\lambda)$ (рис. 2.5).

Кривые светопоглощения позволяют выбрать оптимальную длину волны ($\lambda_{\text{опт.}}$) проходящего света для аналитических измерений. Наибольшая величина молярного коэффициента светопоглощения (χ), а, следовательно, и наибольшая чувствительность определения соответствует максимуму светопоглощения.

Спектры окрашенных соединений в растворах обычно характеризуются довольно широкими полосами поглощения. Уширение полос связано с сильным влиянием молекул растворите-

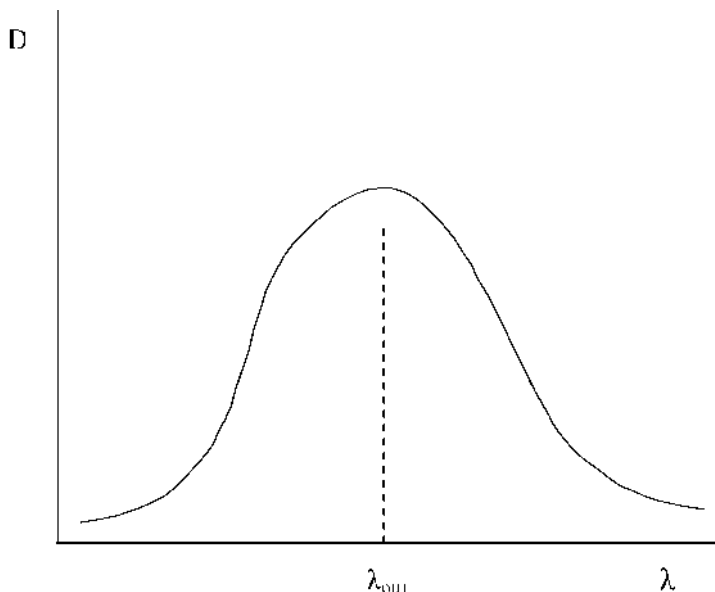


Рис. 2.5. Зависимость оптической плотности раствора (D) от длины волны проходящего света (λ) (спектры светопоглощения)

ля на энергетические уровни электронов, ответственных за светопоглощение. Чем выше молярный коэффициент светопоглощения и меньше ширина полосы, тем выше предел обнаружения и селективность.

Основные узлы приборов абсорбционной спектроскопии

При всем многообразии схем и конструктивных особенностей приборов абсорбционной спектроскопии в каждом из них имеется несколько основных узлов, функции которых примерно одинаковы в разных приборах. Такими узлами являются источник света, монохроматизатор света, кювета с исследуемым веществом, приемник света.

К этим основным узлам следует добавить оптическую систему, состоящую из линз, призм и зеркал, которая служит для создания параллельного пучка света, изменения направления и

фокусировки света, а также систему для уравнивания интенсивности световых потоков (диафрагмы, оптические клинья и т. д.)

В приборах абсорбционной спектроскопии свет от источника освещения проходит через монохроматизатор и падает на кювету с исследуемым веществом. Интенсивность монохроматического света, прошедшего через кювету, измеряется приемником света (рецептором). Обычно определяют отношение интенсивностей монохроматического света, прошедшего через исследуемый раствор и через растворитель.

Основными источниками освещения в абсорбционной спектроскопии служат вольфрамовые лампы накаливания, газонаполненные лампы (водородная, ртутная) и др.

Монохроматизаторами или монохроматорами называют устройства для получения света с заданной длиной волны. В качестве монохроматизаторов применяют светофильтры и призмы, изготовленные из кварца, стекла и других материалов. Эти же материалы применяют для изготовления кювет.

В качестве приемников света (рецепторов) используют главным образом фотоэлементы, фотоумножители и другие устройства. Приемники света характеризуются спектральной чувствительностью (способностью воспринимать излучение различной длины) и интегральной чувствительностью, которая измеряется по действию на приемник неразложенного в спектре излучения.

Степень поглощения исследуемым раствором электромагнитного колебания измеряют с помощью фотоколориметров и спектрофотометров. Спектрофотометрическим методом проводится анализ по поглощению монохроматического света, т. е. света, имеющего определенную длину волны (λ). Фотоколориметрическим методом проводится анализ по поглощению полихроматического света в видимой области спектра. Промышленностью выпускается много разновидностей фотометров и фотоколориметров, в которых используются различные комбинации осветителей, монохроматизаторов и приемников света. Прин-

ципиальное отличие в конструкции приборов абсорбционной спектроскопии заключается в схеме: существуют однолучевые (один фотозелемент) и двухлучевые (два фотозелемента) приборы. Простейшими фотоэлектроколориметрами (ФЭК) являются однолучевые, принципиальная схема которых представлена на рис. 2.6.

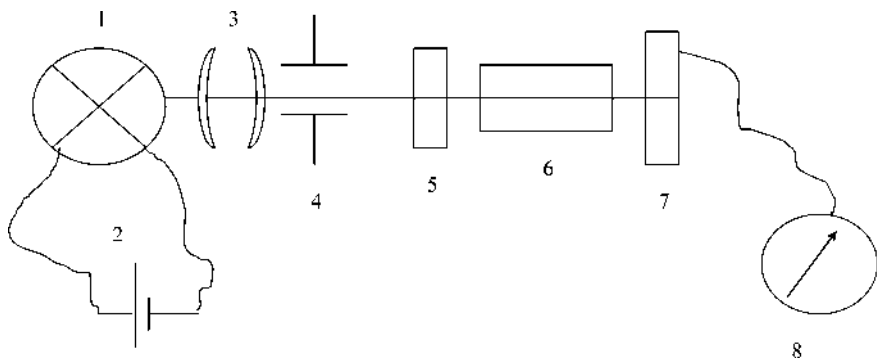


Рис. 2.6. Принципиальная оптическая схема однолучевого ФЭК:
1 — лампа; 2 — батарея; 3 — конденсаторная линза; 4 — диафрагма;
5 — светофильтр; 6 — кювета с раствором; 7 — фотозелемент;
8 — гальванометр; 9 — шкала барабана

Источником света является лампа 6–12 Вт (1), питаемая от батареи (2) или другого источника энергии. Конденсаторная линза (3) направляет поток света лучей через диафрагму (4), светофильтр (5) и кювету (6) с раствором на фотозелемент (7). Фототок фотозелемента измеряется чувствительным гальванометром (8) по шкале (9) барабана.

Измеряют силу фототоков стандартного и анализируемого растворов и по формуле рассчитывают концентрацию раствора

$$\lg I_{cm} - \lg I = \chi \cdot \lambda \cdot C,$$

где I_{ct} и I — сила фототока стандартного и анализируемого растворов).

Более широкое распространение для целей анализа получили двухлучевые ФЭК, принципиальная схема которых представлена на рис. 2.7.

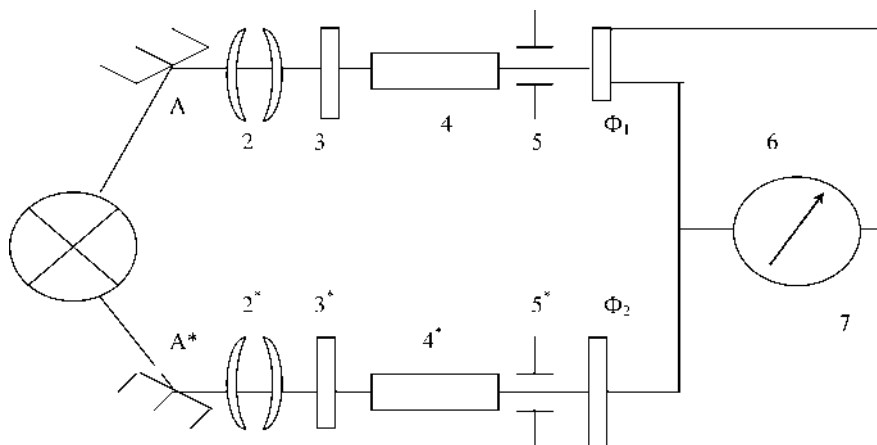


Рис. 2.7. Принципиальная схема двухлучевого ФЭК (ФЭК-56М; ФЭК-56): А, А* — зеркала; 1 — осветительная лампа; 2, 2* — конденсаторные линзы; 3, 3* — светофильтры; 4, 4* — кюветы со стандартным и анализируемым растворами; 5, 5* — диафрагмы; Φ_1 , Φ_2 — фотоэлементы; 6 — гальванометр; 7 — шкала барабана

Два световых потока от осветительной лампы (1) попадают на зеркала (А, А*), затем проходят через конденсаторные линзы (2, 2*), которые направляют световые потоки через светофильтры (3, 3*) в кюветы (4, 4*) со стандартным (4) и анализируемым растворами, соответственно, проходя через которые попадают на поверхности одинаковых фотоэлементов (Φ_1 и Φ_2). Возникающие в фотоэлементах токи текут в противоположных направлениях навстречу друг другу. При одинаковой освещенности обоих фотоэлементов возникающие фототоки будут одинаковы по величине, но противоположны по направлению. В этом случае стрелка гальванометра (6) не отклоняется от “нуля”. Если освещенности фотоэлементов неодинаковы, то компенсации фототока не происходит и стрелка гальванометра отклоняется от “нуля”. Изменяя раскрытие диафрагм 5 и 5*, уравнивают интенсивность световых потоков таким образом, чтобы стрелка гальванометра была на “нуле”. По шкале (7) барабана определяют оптическую плотность раствора.

Общая характеристика метода и практическое применение

Методы абсорбционной спектроскопии имеют высокую чувствительность (низкий предел обнаружения), они избирательны и точны. Они могут применяться для анализа больших и малых количеств, но особенно ценной их особенностью является возможность определения примесей (до 10^{-5} – 10^{-6} моль/дм³). Большое значение имеет избирательность методов абсорбционной спектроскопии, позволяющая проводить определение многих элементов без химического разделения компонентов. Погрешность рассматриваемых методов составляет 3–5%, снижаясь в благоприятных условиях до 1–2%, а иногда и до 0,5–1%.

Методы абсорбционной спектроскопии (фотометрии, спектрофотометрии) применяются для определения более 50 элементов периодической системы, главным образом металлов. Они используются для анализа руд и минералов, в металлургической, химической, электронной и других отраслях промышленности, в медицине, биологии, при контроле загрязнений окружающей природной среды, определении качества и безопасности потребительских товаров. Значительно расширились области практического применения методов абсорбционной спектроскопии благодаря использованию инфракрасной области спектра и приборов со встроенным компьютером.

Колориметрия – метод абсорбционной спектроскопии, в котором используется видимая область электромагнитного излучения (400–760 нм). Это один из распространенных в технологических аналитических лабораториях методов анализа качества и безопасности потребительских товаров, а именно, для количественных определений аминокислот, белков, витаминов: сахаров, сивушных масел, красителей, многих ионов, определяющих безопасность продовольственных товаров (Fe^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+6} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , NO_3^- и т. д.).

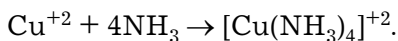
В табл. 2.7 приведена сравнительная характеристика спектральных приборов, работающих в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра.

Сравнительная характеристика спектральных приборов

Характеристика прибора	УФ-спектрофотометр	Фотоэлектроколориметр	ИК-спектрофотометр
Область спектра, нм	200...400	400...760	760...2500
Аналитическая форма вещества	Бесцветные истинные растворы	Окрашенные истинные растворы	Бесцветные безводные истинные растворы
Источник излучения	Ртутно-кварцевая или водородная лампа	Волифрамовая лампа Лампа Нерста	
Система монохроматизации света	Призмы из кварца, дифракционные решетки ($\Delta\lambda = 0,5...2$ нм)	Светофильтр ($\Delta\lambda = 50$ нм)	Призмы из NaCl, LiF, KI; дифракционные решетки ($\Delta\lambda = 0,5...2$ нм)
Система регистрации аналитического сигнала	Фотоэлементы с внешним фотоэффектом, фотоумножители		Фоторезистор, термомпара, приемник Голья
Оптика (куветы, линзы и т. д.)	Кварцевое стекло	Силикатное стекло	Монокристаллы NaCl, KI, LiF
Представители соответствующих приборов	СФ-26, СФ-46	КФК-2ПМ, ФЭК-56	ИКС-14, ИКС-24

Лабораторная работа № 3**Фотоколориметрическое определение меди (II)****в водном растворе**

Определение меди (II) основано на образовании комплексного соединения ионов Cu^{+2} с аммиаком интенсивно синего цвета:



Интенсивность окраски раствора пропорциональна концентрации ионов меди (II) в растворе. Молярный коэффициент светопоглощения $\chi = 1 \cdot 10^2$.

Цель работы: научиться работать на фотоэлектроколориметре и определить содержание Cu^{2+} в водном растворе методом градуировочного графика.

Приборы, посуда и реактивы:

1. Фотоэлектроколориметр ФЭК-М или ФЭК-56.
2. Мерные колбы вместимостью 50 мл. — 5 шт.
3. Стандартный раствор CuSO_4 с концентрацией ионов Cu^{+2} 1,000 мг/см³.
4. Раствор аммиака с массовой долей 10%.
5. Фильтровальная бумага.

Порядок выполнения работы

Ознакомление со схемой и правилами работы с фотоэлектроколориметром ФЭК-М. Фотоэлектроколориметр ФЭК-М, принципиальная схема которого приведена на рис. 2.7, является двухлучевым прибором с компенсационной схемой, в которой фотоэлементы включены по принципу противотока. Один из элементов находится в контрольном световом потоке. Для уравнивания двух световых потоков в ФЭК-М применяется щелевая диафрагма. В качестве нуля-инструмента применяют гальванометр, который вмонтирован в панель прибора.

Свет от лампы (1) направляется на зеркала (А) и (А*), отраженный от них он проходит через линзы (2) и (2*), светофильтры (3) и (3*) и попадает на кюветы (4) и (4*). Затем через щелевые диафрагмы (5) и (5*), световые потоки направляются на фотоэлементы Φ_1 и Φ_2 .

Последовательность измерения оптической плотности:

1. Включить прибор, измерения начинать спустя 20 мин после включения.
2. В правый пучок света помещается кювета с раствором, в левый — с растворителем (шторка закрыта).
3. Индексы левого и правого барабанов устанавливаются на нулевом делении шкалы оптической плотности (красная шкала).
4. Открыть шторку, включить световые потоки (стрелка гальванометра отклоняется от нулевого потока). Вращением левого барабана стрелка гальванометра устанавливается на “нуль”.

5. В правый пучок света вводится кювета с растворителем. Вращением правого барабана устанавливается стрелка гальванометра на “нуль”.

6. Величина оптической плотности отсчитывается по правому барабану.

Выбор светофильтра. В мерную колбу отбирают 5,00 см³ стандартного раствора CuSO₄, мерным цилиндром добавляют 5 см³ раствора аммиака, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Одну кювету заполняют анализируемым раствором, другую — дистиллированной водой. Кюветы необходимо предварительно ополоснуть и заполнить до метки. С внешней стороны кюветы тщательно протирают фильтровальной бумагой грани, через которые проходит световой поток. Измеряют оптическую плотность окрашенного раствора различными светофильтрами. Результаты измерений записывают в таблицу.

Цвет свето- фильтра	Фиоле- товый	Синий	Зеленый	Желтый	Оран- жевый	Крас- ный
Длина волны, нм	440	450	540	590	670	750
Оптическая плотность (D)						

По полученным данным строят кривую светопоглощения раствора соли меди (II), откладывая по оси ординат значение оптической плотности, а по оси абсцисс – длину волны. Для дальнейшей работы используют светофильтр, при котором оптическая плотность будет максимальна.

Построение градуировочного графика. В пять мерных колб вносят пипеткой 5, 10, 15, 20, 25 мл стандартного раствора меди (II). В каждую из колб прибавляют по 10 мл раствора аммиака, доводят объемы растворов в колбе до метки и тщательно перемешивают. Для построения калибровочного графика измеряют оптическую плотность всех эталонных растворов при выбранном ранее светофильтре. В качестве раствора сравнения применяют дистиллированную воду. Результаты записывают в таблицу.

Содержание Cu^{2+} , мг/50см ³	
Оптическая плотность раствора (D)	

По полученным данным строят калибровочный график: по оси ординат откладывают оптическую плотность D, а по оси абсцисс — концентрацию меди (II) (мг в 50 мг/см³ раствора) (рис. 2.8).

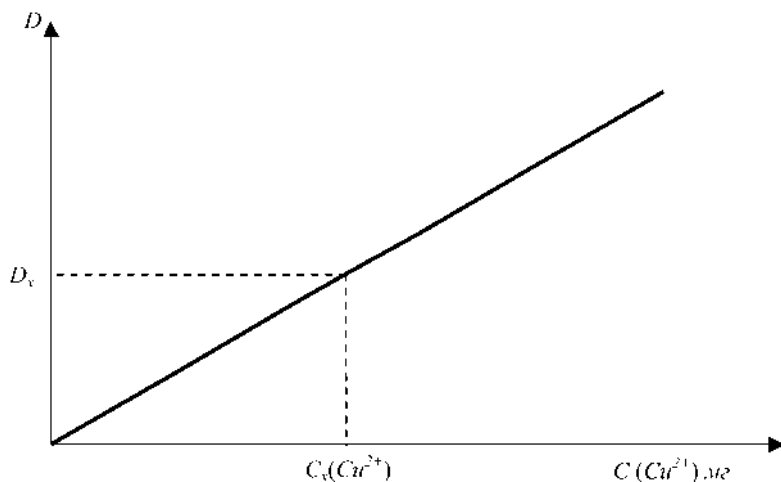


Рис. 2.8. Зависимость оптической плотности раствора D от концентрации Cu^{2+}

Прямолинейная зависимость между оптической плотностью раствора и концентрацией меди указывает на соблюдение закона Бугера-Ламберта-Бера.

Определение содержания меди (II) в растворе. Для определения содержания меди к контрольному раствору, полученному в колбе, вместимостью 50 мл, прибавляют все те же реактивы в количествах, указанных при приготовлении эталонных растворов. Измерив на фотоколориметре оптическую плотность контрольного раствора (D_x) находят по калибровочному

графику на оси ординат точку, соответствующую данному ее значению. Из этой точки проводят линию, параллельную оси абсцисс, до пересечения с калибровочной прямой, откуда опускают перпендикуляр на ось абсцисс, в точке пересечения с которой находят содержание меди в мг на 50 мг/см³ анализируемого раствора (см. рис. 2.8) и рассчитывают концентрацию ионов меди (II) в 1 см³, т. е. титр ($T(\text{Cu}^{2+})$, г/см³), а также молярную концентрацию ионов меди (II) в растворе:

$$M = \frac{T \cdot 1000}{M_m(\text{Cu}^{2+})}, \text{ моль/дм}^3,$$

где $M_m(\text{Cu}^{2+})$ — молярная масса ионов меди.

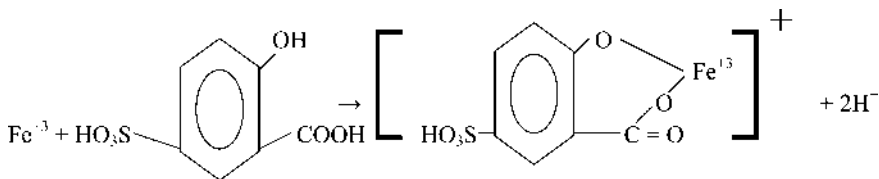
Узнав у преподавателя истинную концентрацию ионов меди (II) в растворе, рассчитывают абсолютную и относительную погрешность определения.

Лабораторная работа № 4

Определение железа (III) в питьевой или технологической воде

В производстве алкогольных и безалкогольных напитков качество питьевой воды имеет первостепенное значение. Вода определяет вкус и стойкость напитков. Присутствие в воде Fe^{+3} ухудшает органолептические показатели напитков.

Определение Fe^{+3} основано на образовании в кислой среде интенсивно окрашенного в пурпурный цвет продукта взаимодействия Fe^{+3} с сульфосалициловой кислотой:



Комплексные соединения Fe^{+3} имеют полосу поглощения $\lambda_{\text{опт}} = 510 \text{ нм}$ и молярный коэффициент светопоглощения $\chi = 1,8 \cdot 10^3$.

Цель работы: овладеть методикой определения Fe^{3+} в питьевой или технологической воде.

Приборы, посуда и реактивы:

1. Фотоэлектроколориметр
2. Кюветы толщиной светопоглощающего слоя 1 см.
3. Мерные колбы вместимостью 50 см^3 – 6 шт.
4. Мерная колба вместимостью 1 дм^3 – 1 шт.
5. Градуированные пипетки вместимостью 1,5 и 10 см^3 по 1 шт.
6. Пипетка Мора вместимостью 25 см^3 – 1 шт.
7. Стандартный раствор железоаммонийных квасцов ($0,8636 \text{ г NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 , подкисляют раствором H_2SO_4 до $\text{pH} = 2$ и доводят до метки дистиллированной водой); концентрация Fe^{+3} в стандартном растворе $0,1000 \text{ мг/см}^3$.
8. Фильтровальная бумага.

Порядок выполнения работы

Построение градуировочного графика. В мерные колбы помещают 0; 2,0; 6,0; 8,0 и $10,0 \text{ см}^3$ стандартного раствора железоаммонийных квасцов, добавляют по $3,0 \text{ см}^3$ раствора сульфосалициловой кислоты и $1,0 \text{ см}^3$ раствора H_2SO_4 , доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность окрашенных в пурпурный цвет растворов при $\lambda = 490...530 \text{ нм}$ (синий светофильтр). Раствор сравнения не содержит Fe^{+3} . Оптическую плотность записывают в таблицу.

Объем стандартного раствора, см^3	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Оптическая плотность (D)						
Концентрация Fe^{+3} , мг/см^3						

Затем строят градуировочный график в координатах $D = f(C(\text{Fe}^{+3}))$. Концентрацию Fe^{+3} в стандартных растворах рассчитывают по уравнению

$$C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}} = C_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}}.$$

Определение содержания Fe^{+3} в воде. В мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят $25,0 \text{ см}^3$ анализируемой воды, $3,0 \text{ см}^3$

раствора сульфосалициловой кислоты, $1,0 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Определяют оптическую плотность окрашенного раствора в тех же условиях, что и стандартных растворов. По градуировочному графику находят содержание Fe^{+3} в пробе. Концентрацию Fe^{+3} (C , мг/дм^3) в анализируемой воде рассчитывают по формуле

$$C = \frac{C(\text{Fe}^{+3}) \cdot 1000}{V_n}, \text{ мг/дм}^3,$$

где $C(\text{Fe}^{+3})$ — концентрация Fe^{+3} , найденная по градуировочному графику, мг/см^3 ;

V_n — объем пробы анализируемой воды, см^3 .

Лабораторная работа № 5

Определение цветности пива

Цветность пива определяют сравнением окрасок пива и стандартного раствора йода. Данный метод обеспечивает получение достоверных данных при определении цвета пива в диапазоне $0,1-4,0 \text{ см}^3$ раствора йода концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$ на 100 см^3 дистиллированной воды.

Цель работы: освоить методику фотометрического определения цветности пива.

Приборы, посуда, реактивы:

1. Фотоколориметр ФЭК-56 или КФК с набором кювет.
2. Микробюретки вместимостью 2 см^3 .
3. Мерные колбы вместимостью 100 см^3 — 5 шт.
4. Мерные пипетки вместимостью 10 см^3 .
5. Химический стакан вместимостью 100 см^3
6. Стандартный раствор йода молярной концентрацией эквивалента $0,1000 \text{ моль/дм}^3$.
7. Фильтровальная бумага.

Порядок выполнения работы

Приготовление стандартных растворов. Готовят серию стандартных растворов йода. В 5 мерных колб микробюреткой отбирают $1,00$; $1,25$; $1,50$; $1,75$; $2,00 \text{ см}^3$ исходного раствора йода, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Выбор светофильтра. Для одного из растворов (со средней концентрацией) строят график зависимости оптической плотности раствора (D) от длины волны падающего света (λ). Для этого одну кювету заполняют исследуемым раствором, другую — дистиллированной водой (до метки). С внешней стороны кюветы необходимо тщательно протереть фильтровальной бумагой грани, через которые будет проходить световой поток.

Измеряют оптическую плотность окрашенного раствора с различными светофильтрами в видимой области спектра. Результаты записывают в таблицу.

Длина волны (λ) нм	400	440	490	540	590	670	750
Оптическая плотность (D)							

Строят график зависимости оптической плотности раствора от длины волны (спектральная характеристика раствора или спектр поглощения). По спектру поглощения выбирают светофильтр. Оптимальной является длина волны, при которой свет максимально поглощается раствором.

Выбор кюветы. Готовят раствор средней концентрации. Для этого отбирают из каждой мерной колбы по 10,0 см³ раствора и перемешивают полученный раствор в химическом стакане. Измеряют оптическую плотность полученного раствора при выбранном светофильтре поочередно в кюветках с толщиной поглощающего слоя 1, 2, 3 и 5 см. Измерения проводят относительно дистиллированной воды, которую помещают в кюветы с такой же толщиной поглощающего слоя. Результаты заносят в таблицу.

Толщина слоя, см	1	2	3	5
Оптическая плотность (D)				

Выбирают оптимальную длину кюветы, для которой оптическая плотность раствора оптимальна и составляет 0,45.

Построение градуировочного графика. Измеряют оптическую плотность стандартных растворов при выбранном светофильтре и оптимальной толщине поглощающего слоя кюветы. Результаты измерений заносят в таблицу.

Объем раствора, см ³	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00
Оптическая плотность (D)					

Строят градуировочный график в координатах “оптическая плотность — объем раствора йода”, см³. Прямолинейность графика свидетельствует о том, что светопоглощение растворов йода подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера.

Анализ пива. В тех же условиях измеряют оптическую плотность освобожденного от диоксида углерода пива. По градуировочному графику находят цветность пива, выраженную в см³ раствора йода концентрацией 0,1 моль/дм³ в 100 см³ раствора.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие области выделяются в спектре электромагнитного излучения?
2. Объясните происхождение спектров поглощения и спектров испускания.
3. Что называется коэффициентом пропускания T и оптической плотностью D ? В каких пределах изменяются эти величины?
4. Сформулируйте закон Бугера-Ламберта-Бера и запишите его математическое выражение.
5. Как оптическая плотность раствора зависит от концентрации вещества и толщины слоя раствора?
6. Каков физический смысл молярного коэффициента светопоглощения? От каких факторов он зависит?
7. Каков принцип выбора светофильтра?
8. Каковы условия построения градуировочного графика и выполнения количественных определений?
9. Нарисуйте принципиальную оптическую схему фотоэлектроколориметра и объясните методику определения оптической плотности раствора.
10. В 6 мерных колб вместимостью 100,0 см³ внесли 1,00; 3,00; 4,00; и 6,00 см³ стандартного раствора Fe⁺³ концентрацией

10,0 мг/см³. После проведения реакции с сульфосалициловой кислотой оптические плотности растворов соответственно равны 0,12; 0,25; 0,37; 0,50; 0,62; и 0,75. Оптические плотности анализируемых растворов 0,30 и 0,50. Вычислить концентрацию Fe⁺³ в этих растворах.

Ответ: $C(\text{Fe}^{3+})_1 = 0,240 \text{ мг/см}^3$; $C(\text{Fe}^{3+})_2 = 0,400 \text{ мг/см}^3$.

11. При определении свинца в винном сусле органический реагент образует с Pb⁺² окрашенный комплекс состава 1:1. Концентрат из водной вытяжки содержит $2,07 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$ Pb⁺² и избыток реагента. Оптическая плотность концентрата 0,63 ($\lambda = 440 \text{ нм}$; $l = 1,0 \text{ см}$). Вычислить молярный коэффициент светопоглощения.

Ответ: $\chi_{440} = 6,3 \cdot 10^4$.

3. Оптические методы анализа

Оптические методы анализа основаны на различных эффектах, возникающих при взаимодействии светового потока с анализируемым веществом или его раствором. К числу оптических методов анализа относятся нефелометрия, турбидиметрия, рефрактометрия и поляриметрия.

3.1. Нефелометрический и турбидиметрический методы анализа

Нефелометрический и турбидиметрический методы анализа применяют для количественных определений в гетерогенных дисперсных системах, т. е. для анализа суспензий, эмульсий, различных взвесей и других мутных сред. Интенсивность пучка света, прошедшего через такую среду, уменьшается за счет рассеивания и других процессов взаимодействия света со взвешенными частицами.

Сущность методов

При прохождении света через взвеси мельчайших твердых частиц в жидкости наблюдается боковое рассеивание света, благодаря чему свет, проходящий через среду, имеет вид мутной полосы. Мутность ее объясняется рассеиванием светового луча вследствие различных причин и зависит от размеров взвешенных частиц. Если линейные размеры частиц больше длины волны падающего света, то рассеивание света обусловлено преломлением его на границе раздела частица-растворитель и отражением света частицами.

Если длина волны падающего света больше чем линейные размеры частицы, то наблюдается дифракция световой волны,

огибание ею частицы. Такое светорассеяние и является причиной эффекта Тиндаля (появление мутной полосы при прохождении света через гетерогенную дисперсную систему).

Чем больше число рассеивающих частиц, тем больше интенсивность рассеянного света; на этой зависимости основаны два родственных аналитических метода определения концентрации вещества: нефелометрия и турбидиметрия.

Нефелометрическим методом анализа называется метод, основанный на измерении интенсивности светового потока, рассеянного взвесью твердого или жидкого вещества в растворе (I_t^*).

Турбидиметрическим методом анализа называется метод, основанный на измерении интенсивности ослабленного светового потока, прошедшего через суспензию или эмульсию (I_t^{**}).

При нефелометрических определениях измеряют интенсивность рассеянного света в направлении, перпендикулярном направлению пучка (рис. 3.1).

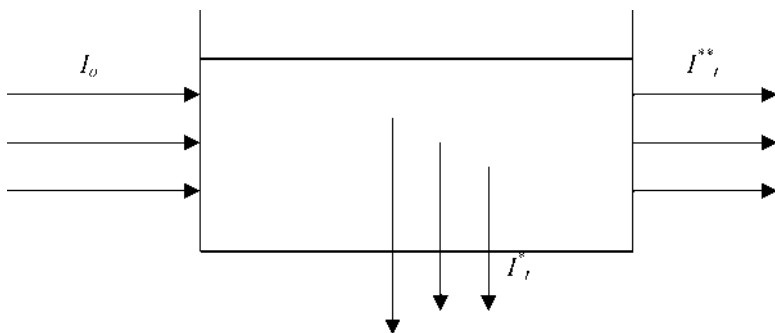


Рис. 3.1. Рассеяние света растворами, содержащими взвешенные частицы

При турбидиметрических определениях измеряют интенсивность света I_t^{**} , выходящего из кюветы в направлении падающего пучка света. Под нефелометрической (турбидиметрической) взвесью понимают суспензии малорастворимых веществ в сильно разбавленных растворах (100 мг на 1 л и менее),

которые отражают постоянное количество света в течение более или менее длительного промежутка времени, достаточного для измерения интенсивности света.

Интенсивность светового потока, рассеиваемого мельчайшими частицами взвеси I_r , подчиняется уравнению Рэлея:

$$I_r = I_o \left[\frac{n_1^2 - n^2}{n^2} \cdot \frac{NV^2}{\lambda^4 \cdot r^2} \cdot (1 + \cos^2 \beta) \right], \quad (3.1)$$

где n_1 и n — коэффициенты преломления частиц и среды;

N — общее число частиц;

V — объем частицы;

λ — длина волны падающего света;

r — расстояние до приемника рассеянного света;

β — угол, образованный между падающим и рассеянным светом.

При нефелометрических определениях величины n , r , β остаются постоянными, поэтому уравнение Рэлея для рис. 3.1 можно записать в упрощенном виде:

$$I_r^* = I_o \cdot K \frac{NV^2}{\lambda^4}, \quad (3.2)$$

где K — коэффициент пропорциональности.

Из уравнения (3.2) следует, что интенсивность рассеянного света пропорциональна числу дисперсных частиц, т. е. концентрации определяемого вещества. Если имеются две мутные среды с частицами одинаковой формы и размера, то отношение интенсивностей рассеянного света будет пропорционально отношению концентрации частиц:

$$\frac{I_{r1}}{I_{r2}} = \frac{C_1}{C_2}. \quad (3.3)$$

Это уравнение лежит в основе нефелометрических определений. Нефелометрические измерения проводят в специальных приборах — нефелометрах, аналогичных по конструкции фотометрам, но имеющих приспособление для наблюдения рассеянного света под углом 90° к направлению падающего луча.

При турбидиметрических измерениях интенсивность прошедшего светового потока может быть определена по формуле

$$\lg \frac{I_0}{I_t^{**}} = D = K \frac{C \cdot l \cdot \alpha^3}{\alpha^4 \cdot \alpha \cdot \lambda^4}, \quad (3.4)$$

где D — рассеивающая способность (эта величина аналогична оптической плотности);

I_0 — интенсивность падающего на суспензию светового потока;

I_t^{**} — интенсивность прошедшего через суспензию светового потока;

l — толщина поглощающего слоя;

d — средний диаметр частиц;

λ — длина волны падающего света;

K — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы суспензии и метода измерения;

α — константа, зависящая только от метода измерения.

Уравнение (3.4) справедливо только для очень разбавленных суспензий. При аналитических определениях по методу турбидиметрии для данной серии анализов пользуются одним и тем же прибором, суспензии готовятся строго по определенной прописи, т. е. все измерения проводятся при определенных значениях K , d , α , λ .

Объединяя все постоянные в одну, получим более простую формулу:

$$D = k^* \cdot C \cdot l. \quad (3.5)$$

Отношение интенсивности светового потока I_t^{**} к интенсивности падающего на суспензию светового потока I_0 называют светопропусканием T и выражают в относительных единицах или процентах:

$$T = \frac{I_t^{**}}{I_0} \cdot 100\%. \quad (3.6)$$

Оптическая плотность суспензии D характеризует поглощение излучения и выражается логарифмом величины, обратной светопропусканию, т. е.

$$\frac{1}{T} = \frac{I_0}{I_t^{**}}; \quad (3.7)$$

$$D = \lg \frac{I_0}{I^{**}_i} \quad (3.8)$$

Часто в турбидиметрии оптическую плотность раствора называют “мутностью” или “кажущейся оптической плотностью”.

Поглощение света твердыми частицами подчиняется основному закону светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_i} = k^* \cdot l \cdot C, \quad (3.9)$$

где k^* — молярный коэффициент мутности раствора, см^{-1} ;

l — толщина светопоглощающего слоя, см;

C — концентрация раствора, моль/ дм^3 .

Основной закон светопоглощения соблюдается при строго постоянных условиях приготовления суспензии.

Условия приготовления суспензий и взвесей:

✓ осадок должен быть практически нерастворимым, произведение растворимости должно быть как можно меньше;

✓ осадок должен находиться в виде взвеси;

✓ определенное значение pH для образования малорастворимого соединения (для этого применяют растворы электролитов или буферные растворы);

✓ формирование дисперсной системы происходит во времени, поэтому для полного образования осадка необходимо систему выдержать определенное время;

✓ должны соблюдаться строго определенные порядок смешивания растворов и соотношение между их концентрациями;

✓ для поддержания стабильного взвешенного состояния твердых частиц применяют защитные коллоиды (желатин, крахмал, агар-агар); частицы при этом не осаждаются, не коагулируют, а находятся во взвешенном состоянии.

В этих условиях формируются частицы осадка одинаковой формы и объема, число частиц зависит только от концентрации вещества в растворе.

При анализе растворов с бесцветными рассеивающими частицами и неокрашенным растворителем максимальная чувствительность определения достигается при использовании излучения голубой или ближней ультрафиолетовой области спек-

тра. Для окрашенных систем оптимальную длину волны подбирают экспериментально.

Приборы для нефелометрических и турбидиметрических определений

Для нефелометрических определений используют нефелометры, в основу которых положен принцип определения концентрации твердого или жидкого вещества (взвеси, эмульсии), коллоидного раствора по величине светорассеяния исследуемого раствора.

Измерение светорассеяния исследуемого вещества производится уравниванием двух световых потоков:

1) светового потока, рассеянного частицами исследуемого раствора;

2) светового потока, рассеянного матовым или молочным рассеивателем прибора.

Уравнивание потоков производится путем изменения интенсивности одного из них с помощью диафрагмы с переменной площадью, изображение которой проектируется в зрачок глаза наблюдателя (рис. 3.2).

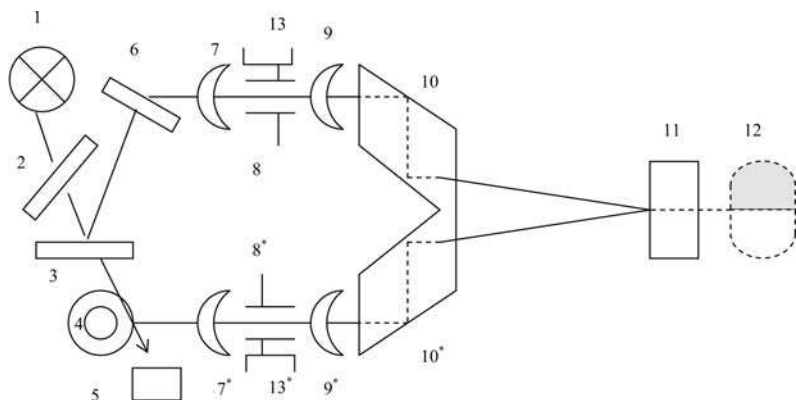


Рис. 3.2. Принципиальная схема нефелометра НФМ:

- 1 — лампа; 2 — светофильтр; 3 — стеклянная пластина; 4 — кювета с исследуемым раствором; 5 — ловушка света; 6 — стеклянный молочный рассеиватель; 7, 7* — линзы; 8, 8* — уравнивательные диафрагмы; 9, 9* — линзы; 10, 10* — ромбические призмы; 11 — светофильтр; 12 — окуляр

Световой поток от лампы (1) мощностью 8 Вт проходит через светофильтр (2) и попадает на стеклянную пластинку (3). Часть светового потока отражается от этой пластинки и попадает на стеклянный молочный рассеиватель (6), а часть этого потока попадает в кювету (4), заполненную исследуемым раствором. Световой поток, прошедший через суспензию, гасится в ловушке света (5). Отраженный частицами, находящимися в растворе, световой поток проходит через линзу (7*), уравнительную диафрагму (8*), линзу (9*) и при помощи ромбической призмы (10*) направляется через светофильтр (11) в окуляр (12), освещая одну половину оптического поля. Световой поток, прошедший через рассеиватель (6), проходящий через линзу (7), уравнительную диафрагму (8), линзу (9) и при помощи ромбической призмы (10) направляется через светофильтр (11) в окуляр (12), освещая вторую половину оптического поля. Световой поток, прошедший через рессеиватель (6), проходит через линзу (7), уравнительную диафрагму (8), линзу (9) и при помощи ромбической призмы (10) направляется через светофильтр (11) в окуляр (12), освещая вторую половину оптического поля. Изменением размеров щели уравнительных диафрагм (8) и (8*) можно добиться уравнивания световых потоков — оптического равновесия. На барабанах, связанных с измерительными диафрагмами (8, 8*), нанесены две шкалы. Одна шкала (13*) (цифры выкрашены в черный цвет) называется шкалой светопропускания. На ней в процентах нанесено отношение площади диафрагмы при данном раскрытии к площади максимального ее раскрытия. На другой шкале (13) (цифры выкрашены в красный цвет) нанесена оптическая плотность (D).

Для турбидиметрических анализов, как правило, используют колориметры, фотоэлектроколориметры, которые применяются в колориметрии.

При нефелометрических и турбидиметрических определениях используют калибровочный график (градуировочную кривую). Для этого готовят ряд проб с известными концентрациями взвешенного вещества в исследуемой жидкости. Начинают измерения с пробы, имеющей наибольшую концентрацию. Ее наливают в чистую кювету, которую устанавливают в центре камеры, а камеру заливают дистиллированной водой до белой метки, нанесенной на внутренней стенке камеры.

Включают лампу прибора и устанавливают перед окуляром тот светофильтр, цвет которого близок к окраске исследуемой жидкости в рассеянном свете. Если жидкость бесцветна, то используется зеленый светофильтр. После этого устанавливают (предварительно) оба измерительных барабана на 0 по красной шкале и подбирают рассеиватель, включая в ход лучей тот из рассеивателей, при котором левое фотометрическое поле будет немного светлее правого. Затем приступают непосредственно к измерениям. Вращением правого барабана устанавливают фотометрические поля по яркости и берут отсчет по красной шкале. Повторяя это измерение несколько раз (не менее 3-х) и определив среднее из отсчетов, находят величину относительной оптической плотности (D), которая определяется концентрацией вещества в пробе.

После этого заполняют кювету с пробой с другой концентрацией взвешенного вещества и определяют для нее относительную оптическую плотность. Подобным же образом измеряют относительные оптические плотности для всех проб в порядке убывания их концентраций.

Измерив все пробы (5–9 разных концентраций), строят градуировочную (калибровочную) кривую (рис. 3.3), для чего по горизонтальной оси откладывают известные концентрации C , а по вертикальной оси — соответствующие им относительные оптические плотности.

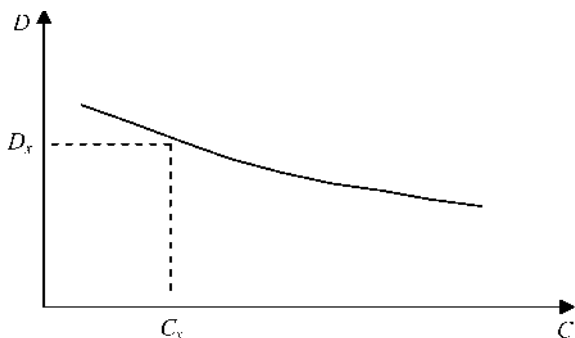


Рис. 3.3. Градуировочная (калибровочная) кривая

Измерения всех заготовленных проб желательно провести при неизменном отсчете по левому барабану и с одним рассеивателем.

Однако при наличии очень мутных жидкостей может случиться, что проба с наибольшей концентрацией настолько сильно рассеивает свет, что яркость левого поля будет меньше яркости правого (от пробы) при любых рассеивателях. Тогда необходимо начать градуировку, установив левый барабан не на 0, а на произвольный, но целый отсчет по красной шкале, с тем чтобы левое поле оказалось немного светлее правого. Отсчет по левому барабану записывается. Дальнейшая градуировка не отличается от вышеописанной.

Вся градуировка проводится с одной и той же кюветой или кюветами одного размера. При смене кюветы необходимо каждый раз ополаскивать ее той пробой, концентрацию которой предстоит измерять.

Имея градуировочную кривую, можно определить неизвестную концентрацию данного вещества в жидкости. Для этого измеряют относительную оптическую плотность контрольной пробы (с неизвестной концентрацией) и по соответствующей части градуировочной кривой определяют искомую концентрацию.

Высокая чувствительность метода турбидиметрии позволяет определять микроколичества хлоридов, сульфатов, фосфатов, для которых отсутствуют фотометрические реакции.

К ограничениям метода относится невысокая точность (5–10%), которая связана с трудностями приготовления суспензий, стабильных во времени и содержащих частицы одинаковых размеров, причем размеры молекул осадка должны быть меньше длины волны.

Измерение мутности объекта. Мутность определяется как отношение яркости B испытуемой рассеивающей среды к яркости B_0 идеального рассеивателя (под идеальным рассеивателем в данном случае понимается поверхность, имеющая коэффициент отражения, равный единице), находящегося в воздухе и расположенного нормально (перпендикулярно) к пучку света, освещающему объект.

Величина мутности (M) рассчитывается на единичную толщину рассеивающего слоя в направлении наблюдения:

$$M = \frac{B}{B_0} \cdot \frac{1}{S}, \quad (3.10)$$

где S — толщина рассеивающего слоя, см.

Для выполнения измерений мутности к прибору прилагается эталон мутности, представляющий собой призму из мутного стекла. Мутность эталонной призмы указана в ее паспорте.

Измерение мутности гетерогенной дисперсной системы производится в следующем порядке:

1. Кювету с жидкостью, в которой взвешено исследуемое вещество, устанавливают в центре камеры и заливают последнюю дистиллированной водой. Включают зеленый светофильтр (К-4) и устанавливают оба измерительных барабана на делениях 100 по черным шкалам, затем подбирают рассеиватель и проводят измерения, как было указано выше. Отсчет производят по черной шкале измерительного барабана. Если ни для одного из рассеивателей нельзя добиться равенства освещенности вращением правого барабана, то его достигают вращением левого барабана (установив правый барабан на деление 100). Отсчет берут по черной шкале левого барабана.

2. Вместо кюветы с жидкостью в камеру устанавливают эталонную призму. Установка призмы производится так, чтобы штифт, расположенный в торцевой части камеры, попал в отверстие оправы призмы. При этом же рассеивателе определяют средний отсчет по черной шкале правого или левого барабанов, соответствующий равенству яркости полей сравнения.

Если оба отсчета (с эталонной призмой и взвесью) берутся по правому барабану при неизменном положении левого барабана, то мутность взвеси определяется по формуле

$$M = M_0 \cdot \frac{n}{n_0}, \quad (3.11)$$

где M_0 — мутность эталонной призмы, указанная в ее паспорте;

n — отсчет по черной шкале для взвеси;

n_0 — отсчет по черной шкале для призмы.

В том случае, когда мутность анализируемого объекта значительно превышает мутность призмы, объект измеряют с по-

мощью левого барабана, установив правый барабан на отсчет 100. Мутность призмы измеряют по правой шкале, установив левый барабан на отсчет 100. Рассеиватель при этом не меняется. Тогда мутность объекта определяется по формуле

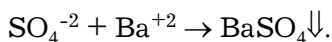
$$M = M_{\text{з}} \cdot \frac{1000}{n} \cdot n_{\text{з}}. \quad (3.12)$$

Наименьшая мутность, доступная измерению с помощью прибора, определяется мутностью дистиллированной воды.

Лабораторная работа № 6

Определение сульфатов в водном растворе или минеральной воде

Определение основано на переводе сульфатов в мало-растворимое соединение и фотометрировании полученной взвеси. В основе определения лежит реакция осаждения сульфат-ионов ионами бария (II):



Для обеспечения избирательности определения сульфатов относительно карбонатов, фосфатов и оксалатов реакцию проводят в кислой среде.

Цель работы: изучить турбидиметрический метод анализа на примере определения сульфат-ионов в растворе или в минеральной воде.

Приборы, посуда и реактивы:

1. Фотоэлектроколориметр КФК-2 или ФЭК-56 и набор кювет.
2. Мерные колбы вместимостью 50 см³ — 6 шт.
3. Мерные цилиндры вместимостью 10 см³ — 2 шт.
4. Градуированные пипетки вместимостью 10 см³ — 2 шт.
5. Стандартный раствор сульфата натрия концентрацией 0,200 мг/см³.
6. Раствор хлорида бария массовой долей 10,0%.
7. Раствор желатина массовой долей 5,0%.

8. Раствор электролита, приготовленный растворением 240 г NaCl и 20,5 см³ HCl с плотностью $\rho = 1,17$ г/см³ в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³.

Порядок выполнения работы

Приготовление стандартных растворов. Исходный раствор сульфата натрия разбавляют в 10 раз, получают стандартный раствор с концентрацией 0,0200 мг/см³. В мерные колбы помещают 1,00; 2,00; 4,00; 6,00 и 8,00 см³ стандартного раствора сульфата натрия, мерным цилиндром добавляют по 10 см³ раствора электролита и дистиллированной воды до объема 20 см³. Затем в каждую колбу для стабилизации осадка вводят по 3 см³ раствора желатина. Поочередно в каждую колбу, начиная с раствора сульфата натрия минимальной концентрации, добавляют по 7,00 см³ раствора хлорида бария, перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой и снова перемешивают. Выдерживают раствор 5 мин для полного образования суспензии и фотометрируют полученную смесь.

Необходимо соблюдать указанную последовательность введения растворов и скорость их смешивания. Каждый раствор не должен переставивать более 5 мин, иначе может измениться структура осадка.

Построение градуировочного графика. Последовательно измеряют оптическую плотность полученных растворов относительно дистиллированной воды. Измерение проводят при синем светофильтре ($\lambda = 440$ нм) и толщине поглощающего слоя 0,5–1 см. При выборе оптимальной толщины слоя пользуются критерием: $0,1 \leq D \leq 0,8$. Результаты измерений заносят в таблицу.

Концентрация Na ₂ SO ₄ в растворе, мг/см ³					
Оптическая плотность (D)					

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

Определение сульфатов в растворе. К пробе контрольного раствора добавляют растворы электролита, желатина и осадителя в такой же последовательности и количествах, как и при приготовлении стандартных растворов, доводят до метки дистиллированной водой и фотометрируют через 5 мин в тех же условиях.

Расчет. По градуировочному графику находят концентрацию SO_4^{2-} (C_x , мг/см³) в растворе. Массу SO_4^{2-} рассчитывают по формуле

$$m = C_x \cdot V,$$

где V — вместимость колбы, см³.

Вычисляют относительную погрешность определения.

Определение сульфатов в минеральной воде. Пробу анализируемой воды (объем 0,10...0,50 см³) помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 см³. Объем воды выбирают таким, чтобы разбавление пробы соответствовало интервалу концентраций стандартных растворов, ($4 \cdot 10^{-4}$... $3,2 \cdot 10^{-3}$ мг/см³). К пробе воды добавляют растворы электролита, желатина и осадителя в такой же последовательности и количествах, как и при приготовлении стандартных растворов, доводят до метки дистиллированной водой и фотометрируют через 5 мин в тех же условиях.

Расчет. По градуировочному графику находят концентрацию SO_4^{2-} (c_x) в анализируемой воде. Содержание SO_4^{2-} (c , мг/см³) в минеральной воде рассчитывают по формуле

$$c = \frac{c_x \cdot V_k}{V_n},$$

где V_n — объем минеральной воды, взятой для анализа, см³;

V_k — вместимость мерной колбы, см³.

Контрольные вопросы и задачи

1. Приведите основной закон светорассеяния Релея и охарактеризуйте величины, входящие в это уравнение.
2. Как зависит интенсивность рассеянного света от:
 - а) длины волны падающего света;
 - б) размера частиц дисперсной фазы (рассеивающих частиц)?

3. Каковы условия приготовления суспензий?
4. Какое свойство используется в нефелометрии:
- а) излучение света молекулами и атомами;
 - б) поглощение света атомами;
 - в) рассеивание света частицами?
5. Какой свет рассеивается в наибольшей степени твердыми частицами дисперсной фазы:
- а) красный;
 - б) зеленый;
 - в) синий;
 - г) желтый?
6. Какова методика определения концентрации взвесей с помощью нефелометра?
7. Какова методика определения мутности различных систем с помощью нефелометра?
8. Для каких целей и каких систем в технологии приготовления пищи и товароведной практике можно использовать измерение мутности?
9. Для определения хлорид-ионов в питьевой воде нефелометрическим методом приготовили серию стандартных растворов AgCl и определили их оптическую плотность:

Концентрация Cl^- ионов, мг/дм³	1,2	2,0	3,2	6,0
Оптическая плотность (D)	0,67	0,55	0,39	0,15

Определить концентрацию Cl^- ионов в 1000 мл раствора, если оптическая плотность раствора:

- а) 0,45; б) 0,61; в) 0,28.

Ответ: а) 2,6; б) 1,4; в) 4,2 мг/дм³.

10. При турбидиметрическом определении хлорид-ионов для построения градуировочного графика приготовили суспензии AgCl и определили их оптическую плотность:

Концентрация хлорид-ионов, мг/дм³	0,8	1,6	2,4	3,2
Оптическая плотность (D)	0,22	0,47	0,70	0,94

Определить концентрацию хлорид-иона (мг/л), если оптическая плотность равна: а) 0,38; б) 0,52; в) 0,80.

Ответ: а) 1,4; б) 1,8; в) 2,8 мг/дм³.

11. При турбидиметрическом определении сульфатов в водопроводной воде светопропускание суспензии сульфата бария составило 44%. Вычислить оптическую плотность раствора.

12. При определении хлоридов в минеральной воде методом турбидиметрического титрования 25,0 см³ воды после соответствующей подготовки титровали 0,0050 М раствором AgNO₃ и получили следующие данные:

Объем AgNO₃, см³	0,50	0,60	0,75	0,85	0,90	1,00
Оптическая плотность (D)	0,12	0,24	0,36	0,44	0,44	0,43

Построить кривую титрования и определить массовую концентрацию хлоридов в минеральной воде.

Ответ: C (Cl) = 6,6 мг/дм³.

3.2. Рефрактометрический метод анализа (рефрактометрия)

Рефрактометрический метод основан на преломлении света при прохождении луча через границу раздела прозрачных однородных сред. При падении луча света на границу раздела двух сред происходит частичное отражение его от поверхности раздела и частичное распространение в другой среде. Направление луча во второй среде изменяется в соответствии с законом преломления Снеллиуса:

$$n = \sin \alpha / \sin \beta, \quad (3.13)$$

где n — показатель преломления;

α и β — углы падения и преломления луча, соответственно (рис. 3.4).

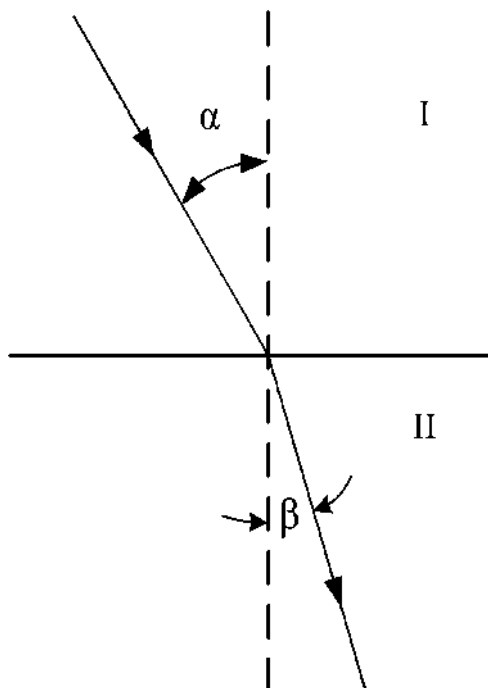


Рис. 3.4. Преломление света на границе двух сред

Угол падения — угол между падающим лучом и нормалью, восстановленной в точке падения луча; *угол преломления* — угол между преломленным лучом и нормалью, восстановленной в точке преломления луча на поверхности раздела двух сред. Исходя из волновой теории света была установлена связь показателя преломления со скоростью световой волны в средах I и II:

$$n = \frac{V_1}{V_2}, \quad (3.14)$$

где V_1 — скорость распространения света в первой среде;
 V_2 — скорость распространения света во второй среде.

Различают показатель преломления абсолютный и относительный. Показатель преломления вещества, измеренный по отношению к вакууму называют *абсолютным показателем*

преломления (\tilde{n}). Он равен отношению скорости света в вакууме ($c = 3,10^{10}$ см/с) к скорости света в веществе V :

$$\tilde{n} = \frac{c}{V} \quad (3.15)$$

Относительный показатель преломления равен отношению абсолютных показателей преломления веществ сред I и II:

$$n = \frac{n_1}{n_2} \quad (3.16)$$

Однако на практике показатель преломления жидких и твердых тел обычно определяют по отношению к воздуху лабораторного помещения. Показатель преломления, измеренный по отношению к воздуху, называется просто показателем преломления (n). Для перехода от показателя преломления к абсолютному показателю преломления используют уравнение:

$$\tilde{n} = \tilde{n}_{\text{возд}} \cdot n, \quad (3.17)$$

где \tilde{n} — абсолютный показатель преломления веществ;

n — показатель преломления веществ;

$\tilde{n}_{\text{возд}} = 1,00027$ — абсолютный показатель преломления воздуха.

При нормальном атмосферном давлении и комнатной температуре

$$\tilde{n} = 1,00027 \cdot n.$$

Физический смысл \tilde{n} состоит в том, что он показывает, во сколько раз скорость света в вакууме больше скорости света в данной среде. Показатель преломления является индивидуальной константой для данного вещества и зависит от природы вещества, температуры и длины волны света. С повышением температуры показатель преломления уменьшается, поэтому в рефрактометре предусмотрено термостатирование призм и анализируемой жидкости. С увеличением длины волны света \tilde{n} уменьшается. Зависимость показателя преломления от длины волны называется *дисперсией света*. При измерениях это явления имеет негативное значение, поэтому его необходимо устранять. Показатель преломления измеряют в монохроматическом свете при постоянной температуре. Условия приводятся в виде индексов, например, n_D^{20} означает, что измерение прово-

дят при длине волны 589 нм (желтый цвет D — линии натрия) и 20°C .

Показатель преломления измеряют специальной призмой. Угол падения α , при котором не происходит преломления луча, называется предельным или критическим углом. Когда предельный угол падения $\alpha \geq 40^{\circ}$, наблюдается явление полного внутреннего отражения. На этом физическом явлении основана работа рефрактометра.

Показатель преломления вещества связан с плотностью вещества. Изменение плотности вещества всегда сопровождается изменением его показателя преломления. Обычно при увеличении плотности увеличивается и показатель преломления. Между плотностью вещества (ρ) и показателем преломления существует прямо пропорциональная зависимость:

$$f(n) = r \cdot \rho, \quad (3.18)$$

где r — постоянный коэффициент, характерный для данного вещества, называемый удельной рефракцией.

Впервые зависимость удельной рефракции от показателя преломления вещества и его плотности была выведена Ньютоном:

$$r = \frac{n^2 - 1}{\rho}. \quad (3.19)$$

Математический вывод этой формулы был дан Лапласом, поэтому она называется формулой Ньютона–Лапласа. В отличие от n и ρ удельная рефракция не зависит от внешних условий (температуры и давления) и агрегатного состояния вещества.

В 1880 г. Лорентц из электромагнитной теории и Лоренц из собственной теории распространения света вывели уравнение удельной рефракции:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} = r. \quad (3.20)$$

Большой заслугой Лорентца и Лоренца является то, что они определили физический смысл понятия рефракции как меры электронной поляризуемости.

Удельную рефракцию можно вычислять и по формуле Эймана:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n + 0,4} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (3.21)$$

Ее с успехом используют для вычисления температурных поправок к показателям преломления жидкостей, т. е. она сохраняет постоянство с изменением температуры в отличие от других формул.

Чтобы исследовать зависимость показателя преломления от состава вещества, необходимо использовать величину, зависящую исключительно от природы вещества. Такой величиной является молярная рефракция. Молярной рефракцией (R) называется произведение удельной рефракции на молярную массу вещества:

$$R = r \cdot M. \quad (3.22)$$

Часто при вычислении молярной рефракции используется формула Лорентца-Лоренца:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (3.23)$$

Молярная рефракция является мерой (средней) поляризуемости молекул.

Молярная рефракция не зависит от температуры, давления, агрегатного состояния вещества и, что очень важно, обладает свойством аддитивности, т.е. для сложного соединения она равна сумме атомных рефракций (R_a) элементов, входящих в это соединение, инкрементов связей ($R_{св}$) и циклов (R_y).

$$R_m = \sum_n R_a + \sum_m R_{св} + \sum_k R_y, \quad (3.24)$$

где n, m, k — число атомов, связей и циклов в молекуле. Например,

$$\begin{aligned} R(C_2H_5OH) &= 2R(C) + 6R(H) + R(O), \\ R((CH_3)_2C=O) &= 3R(C) + 6R(H) + R(O) + R(=). \end{aligned}$$

Аналогично, молярная рефракция смеси равна сумме молярных рефракций составных частей этой смеси.

Зависимость “показатель преломления — состав раствора” может быть выражена кривыми различной формы (рис. 3.5).

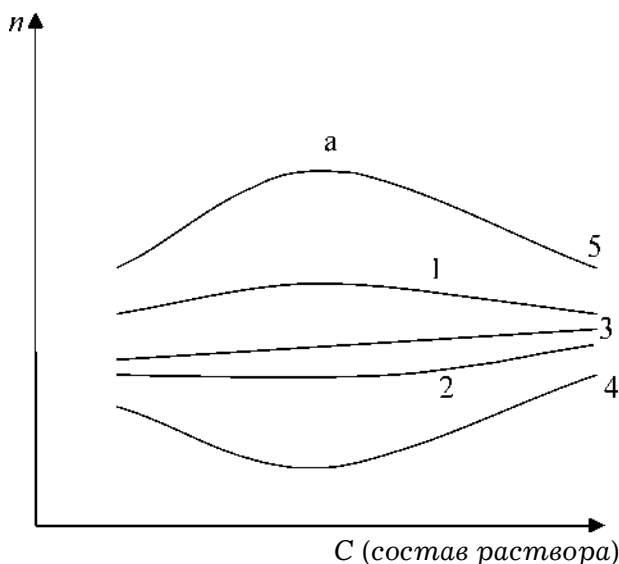


Рис. 3.5. Зависимость показателя преломления от состава раствора

Это бывают кривые с небольшой кривизной (1,2), практически прямые (3), вогнутые (4) и выпуклые (5). Иногда на этих кривых встречаются максимумы или минимумы, изломы (а) — сингулярные точки.

Форма рассматриваемых кривых зависит от трех факторов:

- ✓ от природы растворов, т. е. природы компонентов;
- ✓ их взаимодействия при образовании раствора;
- ✓ способа выражения состава раствора.

Наличие перегибов не зависит от способа выражения состава в весовых, объемных или молярных долях; оно обусловлено происходящими при растворении процессами (изменением объема, взаимодействием компонентов) и соотношением численных значений показателей преломления компонентов.

Если взаимодействие компонентов смеси незначительно или отсутствует, то диаграмма представляет собой прямую линию.

Если же взаимодействие компонентов достаточно сильное (химическая реакция с образованием прочных недиссоциированных соединений), то на кривой образуется излом (сингулярная точка), ордината которой соответствует показателям преломления, а абсцисса — составу смеси. В системах, состоящих из неассоциированных веществ, не образующих между собой химических соединений определенного состава, кривизна на графике определяется в основном изменением объема при смешении компонентов. Как правило, в таких системах при сжатии наблюдаются положительные отклонения от аддитивности, а при расширении — отрицательные.

Качественный рефрактометрический анализ основан на расчете атомной и молярной рефракций вещества. Молярную рефракцию рассчитывают как сумму атомных рефракций и инкрементов кратных связей. С другой стороны, молярную рефракцию вычисляют по уравнению Лорентца-Лоренца с учетом экспериментальных данных (измеряют показатель преломления вещества и его плотность при 20 °С). При правильной идентификации вещества молярные рефракции (экспериментальная и рассчитанная по формуле Лорентца-Лоренца) практически совпадают.

Показатель преломления на протяжении многих лет использовался в количественном анализе бинарных смесей. Для этого выбирают те концентрации, где наблюдается высокая точность определения показателя преломления. Анализ проводится при помощи калибровочной кривой, построенной с использованием стандартных образцов. Калибровочная кривая в большинстве случаев приближается к прямой.

Приборы для определения показателя преломления. Для определения показателя преломления используют два метода: метод призмы (рефрактометры Эйкмана, Хильгер-Ченса, Джелли сконструированы на основе этого метода) и метод измерения угла полного внутреннего отражения (рефрактометры Пульфриха и Аббе), из которых в товароведной практике чаще используют последний метод.

Правила работы на рефрактометре. Принципиальная схема рефрактометра дана на рис. 3.6.

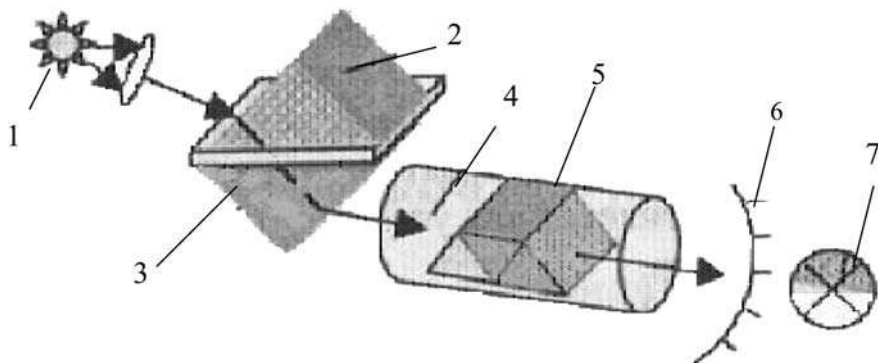


Рис 3.6. Принципиальная схема рефрактометра:

1 — источник света; 2 — осветительная призма; 3 — измерительная призма; 4 — зрительная трубка; 5 — призма Амичи; 6 — шкала; 7 — окуляр

Перед началом измерений проверяют правильность показаний прибора по дистиллированной воде. Для этого на измерительную призму капельной пипеткой помещают несколько капель дистиллированной воды. Опускают осветительную призму и плотно прижимают ее к измерительной. Перемещая осветительную лампу, направляют луч света на систему призм. Изменяют положение зрительной трубки и одновременно наблюдают в окуляре границу раздела светлой и темной частей поля зрения. Если граница нечеткая и наблюдается спектр, необходимо компенсатором устранить дисперсию света. Резкость устанавливают, вращая окуляр на зрительной трубке. Окуляр передвигают до совмещения перекрестья линий (или визирной линии) с границей раздела и по левой шкале измеряют показатель преломления воды ($n_D^{20} = 1,3330$). На правой шкале (массовая доля сухих веществ, %) при этом должна быть отметка “нуль”.

Измерения выполняют при температуре 20 °С. Для термостатирования призм на каждой из них находятся штуцера, которыми призмы подключаются к термостату. Воду с заданной температурой пропускают в течение 10 мин, после чего производят измерения.

После каждого измерения призмы необходимо тщательно протереть мягкой тканью или фильтровальной бумагой. На чистую измерительную призму помещают несколько капель анализируемого раствора, проводят настройку прибора и измерения.

Нельзя прикасаться кончиком пипетки или стеклянной палочки к поверхностям призмы, так как это может их повредить.

При измерениях по описанной методике должно соблюдаться условие $n < N$, т. е. показатель преломления исследуемого вещества (n) должен быть меньше показателя преломления измерительной призмы (N). Это ограничивает интервал значений, доступных для исследования с данной призмой. Поэтому в комплект рефрактометра входит несколько призм, позволяющих работать в различных диапазонах значений показателя преломления. Наиболее известны конструкции рефрактометров типа Пульфриха и Аббе.

Количественный рефрактометрический анализ основан на зависимости показателя преломления от состава раствора. Эта зависимость устанавливается экспериментально путем измерения показателя преломления для ряда эталонных образцов известного состава. На основании полученных данных строится градуировочный график в координатах: показатель преломления — состав системы (рис. 3.7).

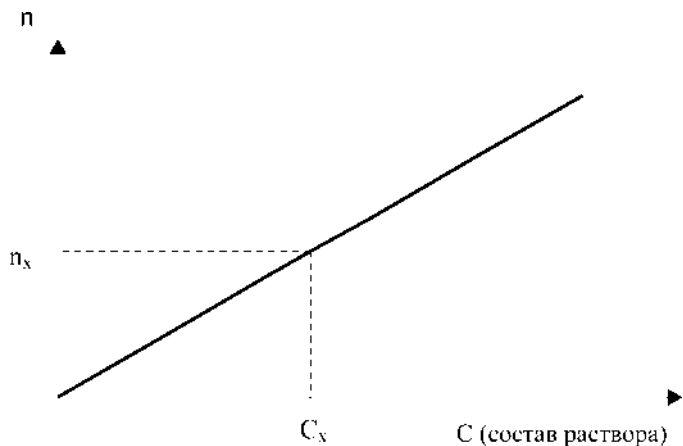


Рис. 3.7. Градуировочный график $n = f(C)$ (состав раствора)

Измерив показатель преломления системы неизвестного состава n_x , по графику определяется состав смеси C_x .

Лабораторная работа № 7

Определение концентрации этилового спирта в водном растворе

Определение основано на зависимости показателя преломления водно-спиртового раствора от концентрации спирта при прочих равных условиях.

Цель работы: изучить правила работы на рефрактометре и освоить методику определения этилового спирта в растворе с использованием градуировочного графика.

Приборы, посуда и реактивы.

1. Рефрактометр Аббе.
2. Бюретки вместимостью 25 см³ – 2 шт.
3. Этиловый спирт.
4. Вода дистиллированная.
5. Капельная пипетка.
6. Фильтровальная бумага.

Порядок выполнения работы

Готовят серию стандартных растворов этилового спирта, для чего наливают в колбы из бюреток следующие объемы воды и спирта (V , см³):

H ₂ O	9,5	9	8,5	8	7	6	5
C ₂ H ₅ OH	0,5	1	1,5	2	3	4	5

Тщательно перемешивают растворы и определяют показатель преломления каждого из них.

Для этого с помощью пипетки помещают 1–2 капли раствора между призмами рефрактометра, освещают призмы и наблюдают в окуляр границу светотени. Поворотом призм рефрактометра подводят границу темного поля к перекрестию в окуляре. Несколько сдвигают окуляр с равновесного положения и повторяют определение.

Удаляют раствор с призм рефрактометра с помощью ватного тампона или фильтровальной бумаги, промывают их дистиллированной водой, вытирают кусочком фильтровальной бу-

маги, наливают новый стандартный раствор и повторяют определение. Все результаты заносятся в таблицу.

№ п/п	Содержание спирта в растворе, % (объемн.)	По шкале			Среднее
		1	2	3	

По результатам анализа строят калибровочный график в координатах: показатель преломления — содержание спирта в % (объемные). Получают у преподавателя контрольный раствор спирта неизвестной концентрации, определяют на рефрактометре показатель преломления и по калибровочному графику определяют концентрацию спирта в контрольном растворе. Рассчитать % ошибки, узнав у преподавателя истинную концентрацию спирта в контрольной задаче.

Лабораторная работа № 8

Определение концентрации хлорида натрия в водном растворе

Определение основано на зависимости показателя преломления от концентрации хлорида натрия в водном растворе при прочих равных условиях.

Цель работы: изучить правила работы на рефрактометре и освоить методику определения NaCl в растворе методом градуировочного графика.

Приборы, посуда и реактивы:

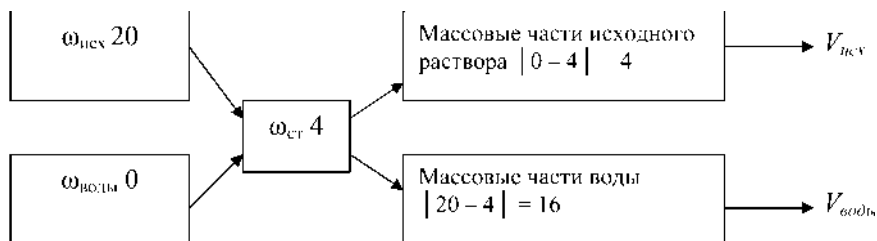
1. Рефрактометр типа Аббе.
2. Ареометр.
3. Мерный цилиндр вместимостью 250 см³.
4. Мерные цилиндры вместимостью 10 см³ – 6 шт.
5. Градуировочная пипетка вместимостью 2 см³.
6. Капельная пипетка.
7. Раствор хлорида натрия массовой долей 20,0%.
8. Фильтровальная бумага.

Порядок выполнения работы

Концентрацию хлорида натрия в анализируемом растворе находят методом градуировочного графика, который строят по серии стандартных растворов.

Расчет. При приготовлении стандартных растворов необходимо учитывать плотность исходного раствора хлорида натрия. Для измерения плотности раствор помещают в мерный цилиндр вместимостью 250 см³, осторожно опускают в него ареометр и записывают его плотность.

Рассчитывают объем исходного раствора хлорида натрия массовой долей $\omega = 20,0\%$, необходимый для приготовления растворов объемом 2 см³ массовой долей 4,0; 8,0; 12,0 и 16,0%. Необходимые объемы исходного раствора вычисляют по “правилу креста”. Например, для приготовления раствора с массовой долей 4,0%:



Таким образом, для приготовления раствора с массовой долей NaCl 4,0% необходимо взять 4 массовые части исходного раствора хлорида натрия с массовой долей 20,0% и 16 массовых частей воды. Находят объемы растворов, зная плотность исходного раствора хлорида натрия (например, $\rho = 1,13 \text{ г/см}^3$) и воды ($\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$): $V_{исх} = 4 / 1,13$; $V_{воды} = 16 / 1$.

Для приготовления $(4/1,13 + 16/1) \text{ см}^3$ раствора с массовой долей 4,0 % следует взять $4 / 1,13 \text{ см}^3$ исходного раствора. Рассчитывают объем исходного раствора, необходимый для приготовления 2 см³ стандартного раствора, составляя пропорцию

$$\frac{(4 / 1,13 + 16 / 1)}{2} = \frac{4 / 1,13}{X}$$

Аналогичный расчет проводят для растворов других концентраций.

Приготовление стандартных растворов. Пипеткой отбирают рассчитанные объемы исходного раствора, переносят в мерные цилиндры емкостью 10 см³, доводят дистиллированной

водой до 2 см³ и тщательно перемешивают. Полученные стандартные растворы капельной пипеткой последовательно помещают на измерительную призму рефрактометра. Трижды измеряют показатель преломления каждого стандартного раствора. Результаты записывают в таблицу.

Номер опыта	Массовая доля хлорида натрия в растворе, %				
	4,0	8,0	12,0	16,0	X
1					
2					
3					
Среднее значение					

Построение градуировочного графика. По средним значениям показателя преломления строят градуировочный график в координатах $n = f$ (% NaCl). При правильно выполненных расчетах, приготовлении растворов и измерениях график прямолинеен.

Аналогично готовят и анализируют контрольный раствор. По градуировочному графику находят концентрацию NaCl в растворе. Рассчитывают погрешность определения.

Контрольные вопросы и задачи

1. На чем основан рефрактометрический анализ?
2. Что такое абсолютный и относительный показатели преломления?
3. Какие факторы влияют на величину показателя преломления и как?
4. Чем обусловлена поляризация молекул, какие виды поляризации вы знаете?
- Как отличается поляризация молекул в постоянном и переменном (высокочастотном) электромагнитном поле?
5. Что такое молярная и удельная рефракции молекул, каков их физический смысл, что такое аддитивность рефракции?
6. Какую информацию дает молярная рефракция, для каких целей она может быть использована?
7. Нарисуйте принципиальную схему рефрактометра типа Аббе (ход лучей в призмах рефрактометра).
8. Какова методика измерения показателя преломления?

9. Какова методика количественного анализа с помощью калибровочного графика?

10. Что такое косвенный рефрактометрический анализ?

11. Для каких целей в процессе приготовления пищи и товароведении продовольственных товаров можно использовать рефрактометрический анализ?

12. Определить концентрацию этиленгликоля в воде, если показатель преломления этиленгликоля 1,4318, воды — 1,3333, а раствора — 1,367. Ответ: 35%.

13. Определить содержание этилового спирта ($n = 1,3613$) в глицерине ($n = 1,4744$), если показатель преломления смеси равен 1,4210. Ответ — 57%.

14. Рассчитать молярную рефракцию хлорбензола C_6H_5Cl по формуле Лорентца-Лоренца и как сумму рефракций атомов. Показатель преломления хлорбензола $n = 1,5248$ и плотность $\rho = 1,107 \text{ г/см}^3$.

Ответ: $R_m(C_6H_5Cl) = 31,1 \text{ дм}^3/\text{моль}$.

15. Для определения массовой доли пропилового спирта C_3H_7OH в водном растворе измерили показатели преломления стандартных растворов:

Массовая доля спирта	0	10	20	30	40
n_D^{20}	1,3330	1,3427	1,3523	1,3620	1,3710

Рассчитать массовые доли пропилового спирта в растворах, если показатели их преломления равны 1,3470 и 1,3615.

Ответ: 14,5% и 29,5% C_3H_7OH .

3.3. Поляриметрический метод анализа (поляриметрия)

Поляриметрия — оптический неспектральный метод анализа, основанный на вращении плоскополяризованного монохроматического луча света оптически активными веще-

ствами. Метод предназначен для определения только оптически активных веществ, способных вращать плоскость поляризации света.

В видимом свете колебания электромагнитной волны происходят в различных направлениях.

Свет, в котором отсутствует какая-либо ориентация колебаний, называют неполяризованным. Если же поперечные колебания световых волн однонаправлены, т. е. совершаются только в одной определенной плоскости, то такой свет называют поляризованным (рис. 3.8).

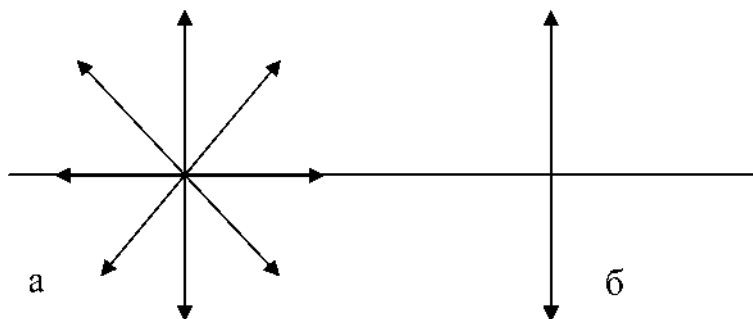


Рис. 3.8. Естественный (а) и поляризованный (б) свет

Плоскость, в которой происходят колебания луча, называется *плоскостью колебаний*, а плоскость, перпендикулярная к ней, называется *плоскостью поляризации*.

Плоскополяризованным называется свет, колебания которого происходят в одной плоскости. При упорядоченных колебаниях в определенном направлении свет поляризован линейно и обычно сохраняет первичное положение плоскости поляризации. Получить плоскополяризованный свет можно с применением кристаллов, способных пропускать свет одного определенного колебания.

При прохождении поляризованного света через раствор оптически активного вещества плоскость поляризации поворачивается на некоторый угол. Поляриметрический анализ осно-

ван на зависимости угла вращения плоскости поляризации поляризованного света от концентрации оптически активного вещества в растворе.

Оптическая активность веществ обуславливается двумя факторами:

√ особенностями строения (асимметрией) кристаллической решетки вещества;

√ особенностями строения (асимметрией) молекулы вещества.

Вследствие этого оптически активные вещества подразделяют на два типа. К первому типу относят кристаллические вещества, например, кварц SiO_2 , хлорат натрия NaClO_3 , хлорид свинца PbCl_2 и др. При разрушении кристаллической решетки (растворении или плавлении) такие вещества теряют свою оптическую активность. Вещества второго типа проявляют активность в растворенном или газообразном состоянии. Оптическая активность их связана с анизотропией самих молекул, не имеющих ни центра, ни плоскости симметрии (сахара, винная, молочная кислоты, морфин и др.). Например, винная кислота может существовать в четырех формах, из которых две оптически активны, а две имеют плоскость симметрии и оптически неактивны. Оптически активные вещества встречаются в двух модификациях: правовращающие (+) и левовращающие (-); при прохождении света через оптически активную среду одни из них вращают плоскость поляризации плоскополяризованного света на определенный угол вправо ($+\alpha$), а другие — влево ($-\alpha$).

Оптические изомеры отличаются по своему строению друг от друга как несимметричный предмет отличается от своего зеркального изображения. По своим физическим и химическим свойствам такие молекулы одинаковы и отличаются только различными по направлению, но одинаковыми по величине вращением плоскости поляризации света.

Устройство поляриметра. Основными частями прибора являются источник поляризованного света — поляризатор и блок измерения — анализатор (рис. 3.9).

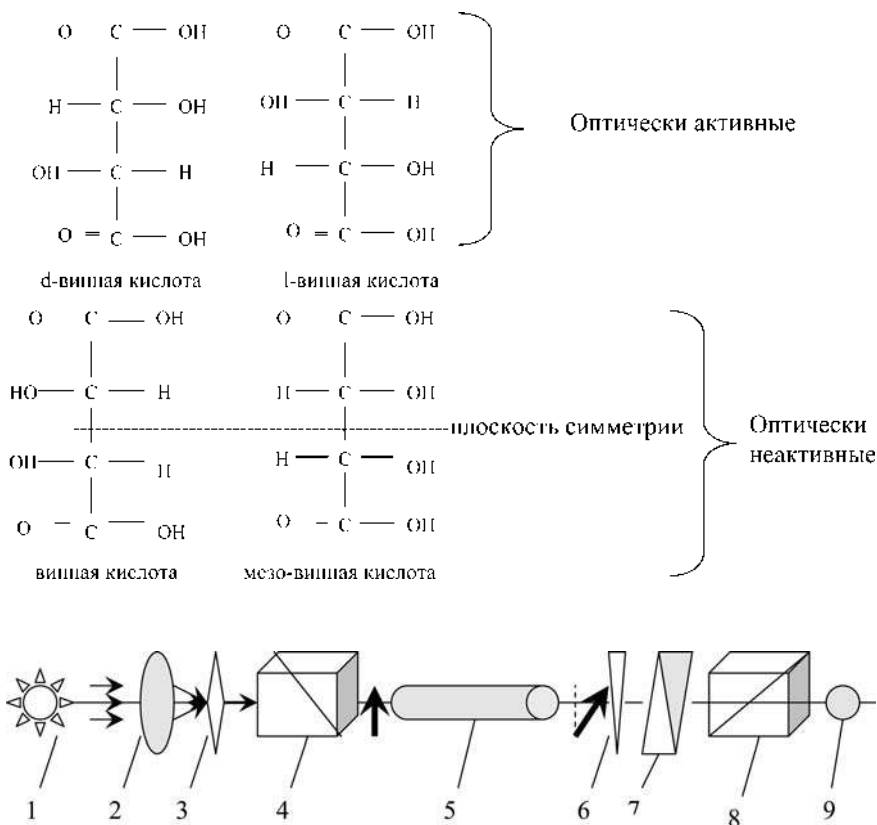


Рис. 3.9. Оптическая схема поляриметра-сахариметра:

- 1 — источник света; 2 — светофильтр; 3 — конденсор;
 4 — поляризатор; 5 — поляриметрическая труба (кювета);
 6 — клин левого вращения; 7 — клиновой компенсатор;
 8 — анализатор; 9 — окуляр

Работа прибора основана на принципе уравнивания яркости разделенного на две части поля зрения. Световой поток от источника света (1) проходит через дихроматный светофильтр (2), где происходит монохроматизация света ($\lambda = 590 \text{ нм}$), и конденсор (3), попадает в поляризатор (4) — призму Николя, которая делит луч на две составляющие.

Поляризатор установлен так, что плоскости поляризации обоих лучей составляют одинаковые углы с плоскостью поляризации аналогичной призмы — анализатора (8), т. е. плоскости поляризатора и анализатора параллельны. При этом в окуляре (9) наблюдается равномерное яркое освещение двух полей (рис. 3.10, а).

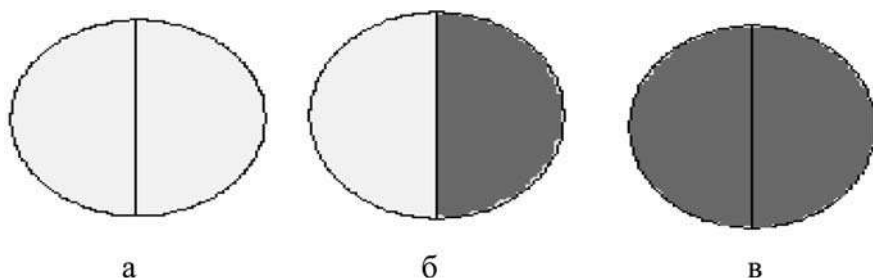


Рис. 3.10. Изменение освещенности поля зрения окуляра при измерениях

При установлении поляриметрической кюветы (5) с раствором оптически активного вещества равенство освещенности двух полей нарушается (рис. 3.10, б), поскольку изменяется угол вращения плоскости поляризации одного из лучей при прохождении через раствор.

Чтобы измерить угол отклонения плоскости поляризации луча необходимо уравнивать освещенность обоих полей. Для этого в поляриметре применяют клиновой компенсатор (7), состоящий из большого кварцевого клина правого вращения. Вращением клина (7) относительно малого, клина левого вращения (6) подбирают толщину кварцевой пластинки, необходимую для компенсации угла поворота плоскости поляризации луча. Плоскость поляризации лучей в призме Николя перпендикулярна плоскости поляризации анализатора. При этом освещенность обоих полей зрения уравнивается (рис. 3.10, в).

Такое положение называют настройкой прибора “на темноту”. Одновременно с большим клином перемещается шкала измерения угла, находящаяся в окуляре.

Вращение плоскости поляризации при исследовании растворов было открыто Ж. Био (1815 г.), а в 1831 г. он установил опытным путем для растворов оптических изомеров следующий количественный закон: угол вращения плоскости поляризации (α) прямо пропорционален толщине слоя оптически активного вещества (l) и его концентрации (C):

$$\alpha = \pm \alpha^\circ \cdot C \cdot l. \quad (3.25)$$

Коэффициент пропорциональности α° называется постоянной поляризации, или удельным углом вращения, и зависит от природы вещества, длины волны света, температуры и природы растворителя.

Влияние длины волны на вращательную способность (вращательная дисперсия) ориентировочно выражается правилом Био:

$$\alpha^\circ \approx \frac{\ell}{\lambda^2}. \quad (3.26)$$

Влияние температуры на величину α° незначительно.

Величина удельного угла вращения равна углу вращения (выраженному в градусах) 1 дм слоя раствора, содержащего 1 г вещества в 1 мл раствора при температуре, равной 20 °С, при определенной длине волны (например, длина волны желтой линии спектра паров натрия, $\lambda = 589,6 \text{ \AA}$).

Значения удельных углов вращений для различных оптически активных веществ можно найти в справочниках. У тростникового сахара, например, $\alpha^\circ = +66,37^\circ$; у глюкозы $\alpha^\circ = +52,50^\circ$, у фруктозы $\alpha^\circ = -93,00^\circ$.

Угол вращения смеси оптически активных веществ представляет собой алгебраическую сумму углов вращения отдельных веществ (свойство аддитивности угла вращения).

Основу количественных поляриметрических определений составляет уравнение:

$$\alpha = \alpha^\circ \cdot l \cdot C. \quad (3.27)$$

Однако непосредственный расчет по этому уравнению проводится сравнительно редко, так как удельный угол вращения плоскости поляризации (α°) также зависит от концентрации. Наиболее часто в практике используют метод градуировочного графика в координатах: угол вращения α — концентрация C .

Поляриметрический метод анализа широко используется в пищевой промышленности. В сахарной промышленности этот метод применяют для определения содержания сахаристых веществ.

В масложировой промышленности он используется совместно с рефрактометрическим методом для идентификации масел. Некоторые масла, обладающие одинаковыми коэффициентами рефракции (n), имеют отличающиеся удельные углы вращения плоскости поляризации (α°). Например:

Масло	n	α°
Мятное	1,486	-34°
Укропное	1,486	$+70^\circ$

В фармацевтическом производстве поляриметрия используется для идентификации некоторых лекарственных средств. Так, например, камфара из камфарного базилика дает в сиропе правовращающий раствор с углом вращения плоскости поляризации $+8,6^\circ$; некоторые сорта камфары из полыни дают левовращающий раствор с углом вращения плоскости поляризации $-8,6^\circ$; синтетическая камфара не вращает плоскость поляризации.

Для исследовательских целей, не связанных прямо с аналитической химией, поляриметрия находит применение в минералогии, микрохимии, а также при изучении кинетики процессов, в которых участвуют оптически активные вещества.

Отечественной промышленностью выпускаются поляриметры типа МИН-2, СМ, СОК и др. В основном это круговые поляриметры. Так, например, на рис. 3.11 дана схема наиболее часто используемого кругового поляриметра СМ. Круговым он называется потому, что позволяет определять угол вращения в пределах $\pm 360^\circ$.

Лучи от источника света (1) — лампа накаливания 25–40 Вт — через вертикальный вырез (2) у кожуха осветителя проходят светофильтр (3) и осветительную линзу (конденсор) (4), дающую пучок параллельных лучей, и далее через поляризатор (5), помещенный между двумя защитными стеклами.

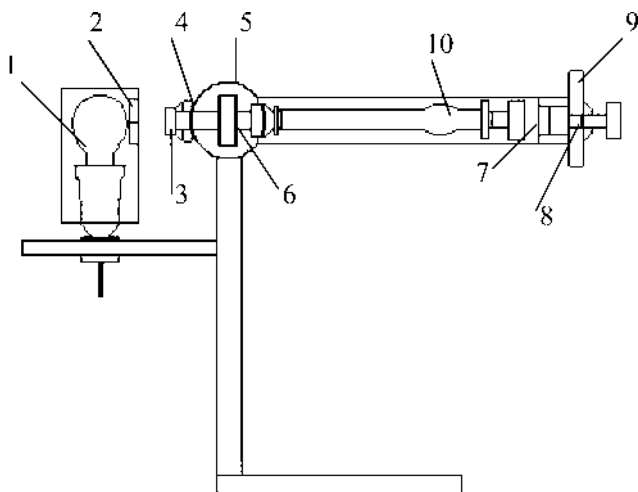


Рис. 3.11. Схема кругового поляриметра СМ:

- 1 — лампа накаливания; 2 — вертикальный вырез; 3 — светофильтр;
 4 — конденсор; 5 — поляризатор; 6 — диафрагма с кварцевой
 пластинкой; 7 — анализатор; 8 — зрительная труба; 9 — лимб;
 10 — трубка с исследуемым раствором

Оптические свойства светофильтра и поляроида сочетаются таким образом, что в свете, прошедшем поляризатор, максимум интенсивности соответствует лучам с длиной волны, соответствующей желтой линии в спектре натрия. Это позволяет работать, пользуясь обычным источником света.

При отсутствии светофильтра поле зрения оказалось бы окрашенным в разные цвета вследствие вращательной дисперсии. *Вращательной дисперсией* называют зависимость угла вращения плоскости поляризации от длины световой волны.

Далее на пути поляризованного света находится диафрагма с кварцевой пластинкой (6), расположенной таким образом, что через нее проходят только лучи средней части пучка. Эта пластинка отклоняет плоскость поляризации света, вышедшего из поляризатора, на $5-7^\circ$. В результате при скрещивании поляризатора и анализатора (7) видимое в зрительную трубу (8) фотометрическое поле будет заметно только в левой и правой крайних частях (рис. 3.12, а). Таким образом, поле зрения будет разделено на три части (рис. 3.12, а и 3.12, б). Поворотом анали-

затора (см. рис. 3.11) можно добиться ослабления освещенности в средней части фотометрического поля и одновременно некоторого усиления освещенности крайних его частей. В результате будет найдено такое положение, при котором поле окажется равномерно затемненным (рис. 3.12, в).

Положение равномерной затемненности фиксируется по лимбу (9) (см. рис. 3.11) сначала в отсутствие в приборе трубки с исследуемым раствором (10) или с трубкой, наполненной водой (нулевая точка). Восстановление положения равномерной затемненности поля после помещения в прибор трубки с раствором оптически активного вещества потребует поворота анализатора на некоторый угол, равный углу вращения плоскости поляризации этого вещества. Величина угла вращения отсчитывается по круговой 360-градусной шкале лимба; наличие нониуса позволяет отсчитывать углы с точностью до $0,05^\circ$.

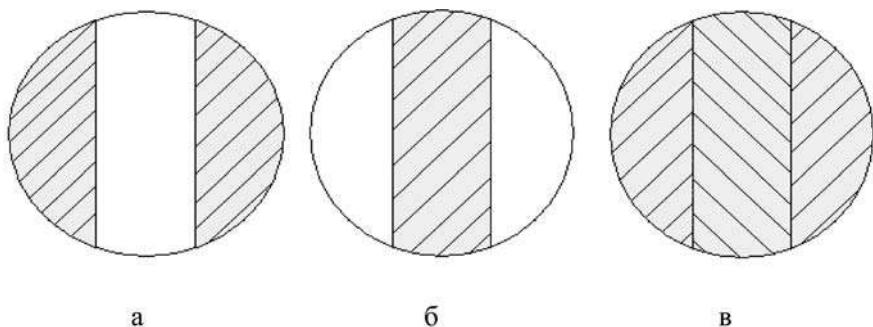


Рис. 3.12. Фотометрическое поле поляриметра СМ

Для анализа сахаров используются *сахариметры* — видоизмененные модификации поляриметра. В отличие от обычного поляриметра, осветителем в котором служит натриевая лампа или другой источник монохроматического света, в сахариметре для этой цели используется белый немонохроматический свет. Применение такого осветителя оказалось возможным вследствие случайного совпадения вращательной дисперсии кристаллического кварца (Д. Араго, 1811 г.) и растворов сахара. Раствор сахара вызывает правое вращение плоскости поляризации. Это

вращение в поляриметре компенсируют введением в луч света клина из левовращающего кварца. Вследствие равенства дисперсий оптического вращения кварца и раствора сахара компенсация происходит при всех длинах волн, что позволяет использовать для освещения сахариметра белый свет. Определения на сахариметре характеризуются высокой точностью, так как толщину кварцевого клина можно измерить очень точно. Клином называют устройство из двух клинообразных пластинок левовращающего кварца и плоской пластинки правовращающего. Положение клина часто калибруют в единицах концентрации или так называемых международных сахарных градусах ($^{\circ}\text{S}$). Сахариметр типа СУ-3 показан на рис. 3.13.

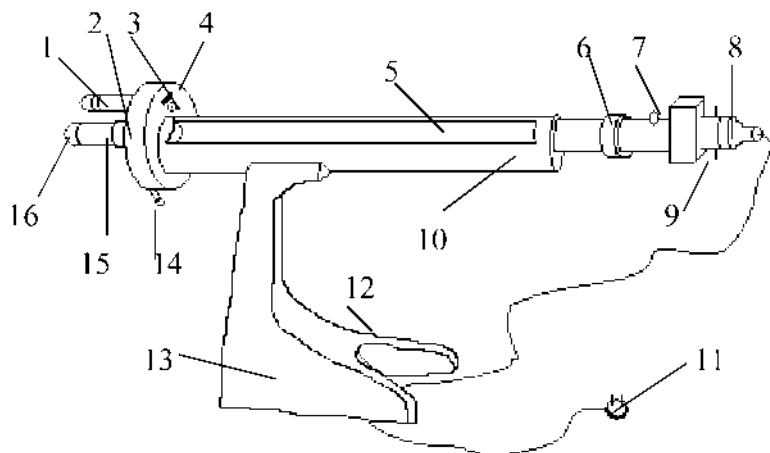


Рис. 3.13. Сахариметр типа СУ-3:

- 1 — лупа в оправе; 2 — измерительная головка; 3 — винт установки шкалы на нуль; 4 — съемный ключ; 5 — камера для поляризметрических кювет; 6 — поляризатор; 7 — светофильтр; 8 — осветитель; 9 — винты для закрепления патрона с лампой; 10 — траверса; 11 — вилка разъема; 12 — винт заземления; 13 — основание; 14 — рукоятка передачи; 15 — гильза с анализатором; 16 — зрительная труба

Луч света от осветителя (8), пройдя через светофильтр (7), усиленную линзу и поляризатор (6), поляризуется. Затем,

поступив в камеру (5) с раствором сахарозы, отклоняется вправо, вследствие чего поля сахариметра, одинаково окрашенные в нулевом положении, становятся разноокрашенными. Чтобы выровнять окраску, измерительную головку (2) с помощью рукоятки передачи (14) вращают на такой угол, на какой поляризованный луч был отклонен раствором сахарозы.

Международная сахарная шкала. Шкала поляриметра-сахариметра проградуирована в градусах международной сахарной шкалы ($^{\circ}\text{S}$). По этой шкале сто сахарных градусов 100°S соответствуют углу вращения плоскости поляризации света водным раствором, содержащим 26,0000 г сахарозы, взвешенной с применением латунных разновесов на аналитических весах, в 100 см^3 раствора (при 20°C) в поляриметрической трубке длиной 2 дм. При этом применяется белый свет и дихроматный светофильтр. Один градус сахарной шкалы соответствует содержанию 0,26 г сахарозы в $100,0\text{ см}^3$.

Пользуясь международной сахарной шкалой, можно непосредственно определять массовую долю сахарозы (%) в анализируемом продукте. Для этого взвешивают 26,0000 г продукта и растворяют его в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 см^3 . Приготовленный раствор поляриметрируют в трубке длиной 2 дм. Показания шкалы прибора соответствуют массовой доле сахарозы в пробе.

Для лактозы и глюкозы (гексозы) стандартная масса навески продукта составляет 33,0000 г; одно деление шкалы соответствует содержанию гексозы 0,33 г.

Правила работы на поляриметре. Перед началом измерений прибор устанавливают на нуль. Для этого (при отсутствии в ячейке кюветы) вращением рукоятки, расположенной в нижней части измерительного блока, добиваются полной однородности полуосвещенности обеих половин поля зрения (настройка “на темноту”). При этом нулевые деления нижней (подвижной) и верхней (нониус) шкал должны совпадать (рис. 3.14). Если такого совпадения нет, необходимо обратиться к лаборанту.

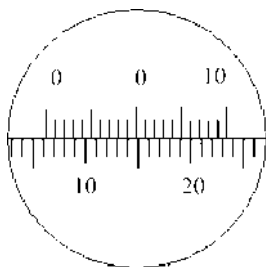


Рис. 3.14. Шкала поляриметра-сахариметра с нониусом

В ячейку прибора помещают поляризметрическую трубу (кювету) с анализируемым раствором сахарозы. Однородность освещения половинок поля нарушается. Вращают рукоятку измерительного блока против часовой стрелки и выравнивают освещенность обеих половинок поля.

При помощи нониуса и подвижной шкалы вычисляют угол вращения с точностью до $0,1^\circ$. По шкале отмечают угол вращения, по нониусу — десятые доли угла.

Правила пользования поляризметрическими кюветами.

Кюветы выполнены в виде трубок различной длины из полимерного стекла и стали, закрывающихся с обеих сторон поляризметрическими стеклами, и прижимаются к торцам трубки пластмассовыми колпачками.

Перед наполнением поляризметрическую трубку промывают дистиллированной водой и ополаскивают анализируемым раствором. Трубку заполняют раствором до образования выпуклого мениска и закрывают сверху стеклом, надвигая его на торец трубки со стороны, как бы срезая выступающую жидкость. Стекло должно быть сухим.

После плотного закручивания колпачка в трубке не должно быть воздушных пузырьков, иначе заполнение необходимо повторить.

Лабораторная работа № 9

Определение сахарозы в водном растворе

Определение основано на зависимости вращения плоскости поляризации света от концентрации сахарозы в водном растворе при прочих равных условиях.

Цель работы: изучить правила работы на поляриметре и освоить методику установления концентрации растворов сахарозы методом градуировочного графика.

Приборы, посуда и реактивы:

1. Поляриметр-сахариметр СУ-3, СУ-4 или их аналоги.
2. Поляриметрическая трубка длиной 2 дм.
3. Ареометр.
4. Бюретка вместимостью 50 см³.
5. Мерные колбы вместимостью 50 см³ — 5 шт.
6. Мерный цилиндр вместимостью 250 см³.
7. Раствор сахарозы с массовой долей 15,0%.

Порядок выполнения работы

Расчет. Для определения концентрации сахарозы в анализируемом растворе строят градуировочный график по серии стандартных растворов. При приготовлении растворов сахарозы заданной концентрации необходимо учитывать плотность исходного раствора сахарозы с массовой долей 15,0%. Для измерения плотности раствор помещают в мерный цилиндр, осторожно опускают в него ареометр и записывают плотность раствора.

Рассчитывают объем исходного раствора сахарозы с массовой долей 15 %, необходимый для приготовления растворов объемом 50,0 см³ с массовой долей 3,0; 5,0; 7,0; 9,0 и 12,0%. Объемы исходного раствора рассчитывают по «правилу креста» (см. лабораторную работу № 8).

Таким образом, для приготовления раствора сахарозы с массовой долей 3,0% необходимо смешать 3 массовые части исходного раствора и 12 массовых частей воды. Находят объе-

мы растворов, зная плотность исходного раствора сахарозы (например, $\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$) и воды ($\rho = 1,00 \text{ г/см}^3$):

$$V_{\text{исх}} = 3/1,06; V_{\text{воды}} = 12/1,00.$$

Для приготовления $(3/1,06 + 12/1) \text{ см}^3$ раствора с массовой долей 3,0% следует взять $3/1,06 \text{ см}^3$ исходного раствора. Рассчитывают объем исходного раствора, необходимый для приготовления $50,0 \text{ см}^3$ стандартного раствора, составляя пропорцию:

$$\begin{array}{ccc} (3/1,06 + 12) & - & 3/1,06 \\ 50,0 & - & X \end{array}$$

Аналогично проводят расчет для растворов других концентраций.

Приготовление стандартных растворов. Отмеряют бюреткой рассчитанный объем исходного раствора и помещают в мерную колбу, доводят до метки дистиллированной водой. Раствор тщательно перемешивают.

Приготовленные растворы последовательно наливают в поляризметрическую трубку и измеряют угол вращения плоскости поляризации света 3 раза, результаты записывают в таблицу (см. лабораторную работу № 8).

Построение градуировочного графика. Используя средние значения угла вращения плоскости поляризации, строят градуировочный график в координатах $\alpha = f(C)$. При правильно выполненных расчетах, приготовлении растворов и измерениях график линеен и проходит через начало координат.

Аналогично готовят и анализируют контрольный раствор. Используя градуировочный график, находят концентрацию сахарозы в растворе. Рассчитывают погрешность определения по истинному значению концентрации.

Лабораторная работа № 10

Определение сахарозы в мелассе и сахарном сиропе

Определение основано на осаждении несахаров солями Pb^{2+} , отделении осадка и измерении угла вращения плоскополяризованного света прозрачного раствора.

Цель работы: определить содержание сахарозы в продуктах сахарного производства (меласса, сахарный сироп) методом стандартной навески.

Приборы, посуда и реактивы:

1. Поляриметр-сахариметр СУ—4 или его аналоги.
2. Поляриметрическая трубка длиной 2 дм.
3. Аналитические весы 2-го класса точности.
4. Градуированные пипетки вместимостью 2 и 10 см³ — по 1 шт.
5. Мерная колба вместимостью 100 см³.
6. Химические стаканы вместимостью 50 и 100 см³ — по 1 шт.
7. Воронка диаметром 9 см.
8. Раствор ацетата свинца массовой долей 25,0%.
9. Раствор нитрата свинца массовой долей 34,0%.
10. Раствор гидроксида натрия массовой долей 3,2%.
11. Раствор концентрированной уксусной кислоты.
12. Фильтровальная бумага.

Порядок выполнения работы

Подготовка пробы. Массу навески сиропа ($2 \pm 0,0002$) г или мелассы ($13 \pm 0,0002$) г взвешивают на аналитических весах, количественно переносят в мерную колбу, растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды, раствор осветляют. Для осветления сиропа добавляют по 2,00 см³ раствора ацетата свинца и мелассы, по 10,00 см³ растворов нитрата свинца и NaOH (поочередно небольшими порциями по 2–3 см³). Доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и фильтруют через складчатый фильтр. Первые порции фильтрата повторно фильтруют. Если фильтрат мутный, добавляют 1–2 капли концентрированной уксусной кислоты.

Анализ. Фильтрат помещают в поляриметрическую трубку, делают отсчет по сахарной шкале, соответствующий содержанию сахарозы в анализируемой пробе. Показания сахарной шкалы соответствуют массовой доле сахарозы в сиропе. Для определения массовой доли сахарозы в мелассе показания шкалы удваивают, так как навеска мелассы в 2 раза меньше стандартной.

Расчет. Массу сахарозы (m , г) в пробе вычисляют по формуле

$$m = 0,26 \cdot \alpha,$$

где α — угол вращения плоскости поляризации света, измеренный по шкале сахариметра;

0,26 г — цена деления международной сахарной шкалы.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие вещества называют оптически активными? Приведите примеры.

2. Что такое поляризация света, плоскость поляризации, угол вращения плоскости поляризации, удельное вращение?

3. От каких факторов зависит угол вращения плоскости поляризации поляризованного света?

4. Приведите схему поляриметрического анализа и объясните методику его проведения.

5. Определите удельное вращение плоскости поляризации рафинозы $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O$, если раствор, содержащий 5 г рафинозы в 1 л, при длине трубки 25 см вращает плоскость поляризации вправо на $1,3^\circ$.

Ответ: 104°

6. Удельное вращение плоскости поляризации стрихнина в растворе спирта при $20^\circ C$ равно 104° . Определить концентрацию стрихнина в растворе, если для трубки 25 см угол вращения в плоскости поляризации равен $1,56^\circ$.

Ответ: 0,60 г/100 мл.

7. При определении d-винной кислоты методом градуировочного графика получили следующие данные:

Массовая доля кислоты, %	10	20	30	40
Показания поляриметра	9,9	19,1	27,3	34,9

В исследуемом растворе кислоты показания поляриметра 23,5. Найти массу навески d-винной кислоты в 250см^3 раствора.

Ответ: 52,5 г.

4. Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа заслуженно относятся к наиболее распространенным, так как они позволяют определить содержание тяжелых металлов, мышьяка, селена, других элементов; многих органических веществ (например, метанола, фенолов), ионный состав воды. Самым важным преимуществом этих методов является их высокая экономичность: отсутствие или незначительный расход реактивов, умеренная стоимость аппаратуры при достаточно высокой чувствительности и специфичности, невысокая стоимость эксплуатационных расходов, отсутствие исключительных требований к квалификации персонала. И как результат — низкая стоимость единичного элемент-анализа. Приборы для электрохимических методов могут быть выполнены в портативном варианте, что позволяет решить одну из важнейших задач современности — приблизить анализ к месту отбора пробы.

Данные методы основаны на измерении потенциалов, силы тока, электропроводности и других характеристик при взаимодействии анализируемого вещества с электрическим током.

Электрохимические методы подразделяются на три группы:

- √ основанные на электродных реакциях, протекающих в отсутствие тока (потенциометрия);

- √ основанные на электродных реакциях, протекающих под действием тока (вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия);

- √ основанные на измерениях без протекания электродной реакции (кондуктометрия — низкочастотное титрование и осциллометрия — высокочастотное титрование).

По методике применения электрохимические методы классифицируются на *прямые*, основанные на непосредствен-

ной зависимости аналитического сигнала от концентрации вещества, и *косвенные* (установленные по точке эквивалентности при титровании).

Из электрохимических методов анализа наибольшее значение имеют потенциометрические, кондуктометрические и вольтамперометрические методы анализа.

4.1. Потенциометрический метод анализа (потенциометрия)

Потенциометрический метод анализа основан на использовании зависимости электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента от концентрации определяемого иона в растворе. Гальваническим элементом называется устройство, в котором энергия химической реакции преобразуется в электрическую и является локальным источником постоянного тока (электрические батарейки). Основными рабочими элементами гальванического элемента являются два электрода (чаще металлические) — индикаторный и сравнения. Электрод, потенциал которого зависит от активности определяемых ионов, называется *индикаторным*. Он должен быстро и обратимо реагировать на изменение концентрации определяемых ионов в растворе. Электрод, потенциал которого не зависит от активности определяемых ионов и остается постоянным, называется электродом *сравнения*.

4.1.1. Теоретические основы возникновения электродвижущих сил в гальванических элементах

Металлы имеют характерную для них кристаллическую решетку, в узлах которой находятся ионы данного металла. При погружении металла в водный раствор его соли между диполями воды и ионами металла кристаллической решетки возникает электростатическое ион-дипольное взаимодействие, в результате которого связь ионов с кристаллической решеткой ослабевает, катионы отрываются от решетки и переходят в раствор, а металл приобретает отрицательный заряд за счет ос-

тавшихся в его структуре электронов. Перешедшие в раствор катионы металла остаются в непосредственной близости от отрицательно заряженной металлической пластинки (рис. 4.1).

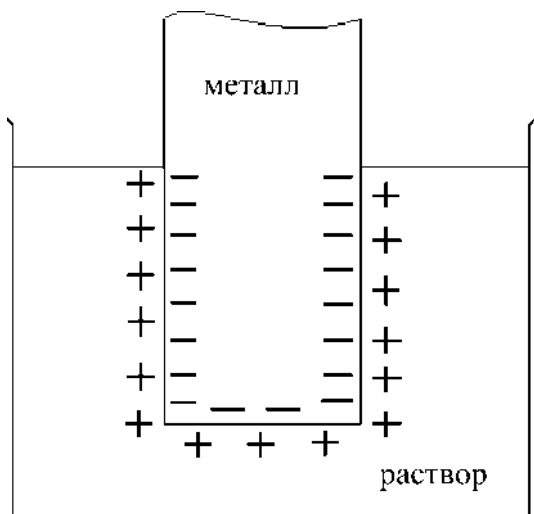
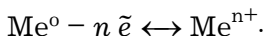


Рис. 4.1. Двойной электрический слой на границе металл–раствор

Таким образом, на границе раздела фаз “металл–раствор” образуется двойной электрический слой, т. е. разность потенциалов, так называемый *электродный потенциал* (E).

Этот процесс можно представить уравнением



Переход ионов в раствор происходит небеспрдельно: с увеличением катионов, перешедших в раствор, по мере накопления на пластинке электронов выход ионов металла затрудняется и наступает момент, когда ионы перестают выделяться из металла и переходить в раствор. Устанавливается подвижное равновесие. Соответствующий этому состоянию электродный потенциал получил название *равновесного*. На величину равновесного электродного потенциала оказывает влияние ряд факторов: природа металла, температура, активность ионов металла в растворе.

Влияние природы металла определяется тем, что устойчивость кристаллической решетки разных металлов неодинакова, вследствие чего количество катионов, переходящих с пластинки в раствор, также различно. Как следствие, чем активнее металл, тем больше отрицательная величина электродного потенциала (табл. 7 приложения). Приведенные в табл. 7 значения стандартных потенциалов металлов получили название “Ряд напряжений”.

Следует отметить, что приведенные в ряду напряжений значения потенциалов являются “условными”, так как в настоящее время нет методов прямого измерения абсолютных значений потенциалов отдельных электродов. Измерение потенциалов производится по отношению к эталонному электроду, потенциал которого условно принимается равным нулю. Таким эталонным электродом является водородный, взятый при стандартных условиях (рис. 4.2).

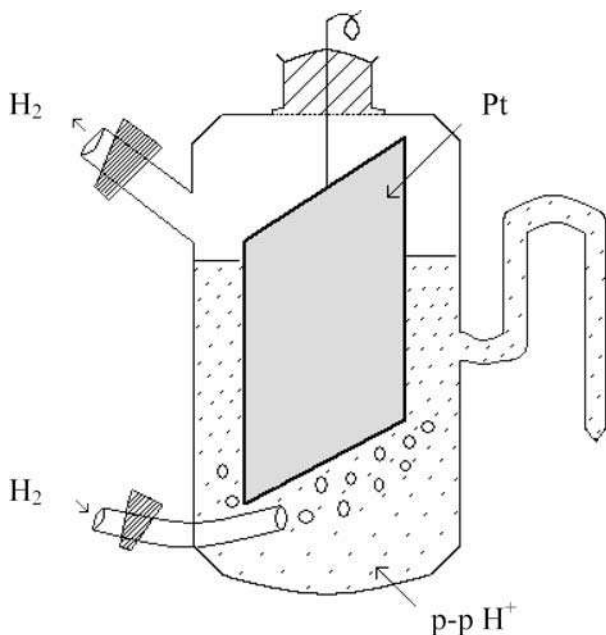
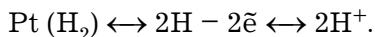


Рис. 4.2. Водородный электрод

Водородный электрод представляет собой сосуд с раствором, в который вставлена пластинка из платины, покрытая платиновой чернью (платинированная). Снизу (через трубочку) подается газообразный водород, омывающий пластинку. При этом водород растворяется в платине. Состояние водорода, растворенного в платине, принято записывать $Pt(H_2)$. Это так называемое квазитвердое (как будто бы) состояние водорода. При работе водородного электрода протекает реакция



Таким образом платиновая пластинка обменивается с раствором катионами водорода.

С увеличением концентрации ионов металла в растворе равновесие реакции $Me^0 - ne \leftrightarrow Me^{n+} + Q$ смещается влево, что приводит к уменьшению отрицательного заряда на металле. Эта реакция идет с выделением тепла (экзотермична) и, как следствие, увеличение температуры снижает отрицательный заряд электрода.

Влияние перечисленных факторов на электродный потенциал металла отражено уравнением Нернста

$$E_{Me^{n+}/Me^0} = E_{Me^{n+}/Me^0}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{Me^{n+}}, \quad (4.1)$$

где R — универсальная газовая постоянная (8,313 Дж/(град · моль));

T — абсолютная температура, °К ($T = 273 + t^{\circ}C$);

F — число Фарадея (96 500 Кл/моль);

n — число электронов, участвующих в электродной реакции;

E^0 — постоянная, называемая стандартным, или нормальным, электродным потенциалом, В;

$a_{Me^{n+}}$ — активность ионов металла (Me^{n+}) в растворе ($a = f \cdot C$, где f = коэффициент активности, C — концентрация ионов металла, моль/дм³).

Стандартным потенциалом называется потенциал данного электрода при активности ионов в растворе, равной единице, температуре 25 °С и внешнем давлении, равном 1 атм. В табл. 7 приложения приведены значения стандартных потенциалов

$$E_{Me^{n+}/Me^0}^0.$$

При малых концентрациях активность можно заменить равновесной концентрацией. Тогда формула Нернста запишется следующим образом:

$$E_{Me^{n+}/Me^0} = E_{Me^{n+}/Me^0}^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{Me^{n+}}. \quad (4.2)$$

Если в последнее уравнение внести значения R, F и T (273 + 25 °C) и вместо натурального логарифма (ln) поставить десятичный (lg) (ln = 2,3 lg), то уравнение принимает вид:

$$E_{Me^{n+}/Me^0} = E_{Me^{n+}/Me^0}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{Me^{n+}}. \quad (4.3)$$

Из этого уравнения следует, что электродный потенциал металла при прочих равных условиях зависит от концентрации ионов металла в растворе (логарифмическая зависимость). Эта зависимость лежит в основе потенциометрического метода анализа.

Потенциометрический метод основан на измерении электродвижущих сил обратимых гальванических элементов и применяется для определения концентрации ионов в растворе. Гальваническим элементом называется устройство, с помощью которого энергия окислительно-восстановительной реакции преобразуется в электрическую. Принцип устройства и работа гальванического элемента рассмотрим на примере медно-цинкового элемента (элемента Якоби-Даниэля) (рис. 4.3).

Медная пластинка помещается в раствор соли меди ($CuSO_4$) (1), а цинковая пластинка в раствор соли цинка ($ZnSO_4$) (2). Металлические пластинки через гальванометр (3) соединены металлической проволокой, а растворы $CuSO_4$ и $ZnSO_4$ соединены через заполненный электролитом солевой мостик (4).

При погружении металлических пластинок в растворы их солей устанавливаются гетерогенные равновесия: на цинковой пластинке $Zn^0 - 2e \leftrightarrow Zn^{2+}$, а на медной — $Cu^0 - 2e \leftrightarrow Cu^{2+}$. На пластинке более активного металла (Zn) образуется избыток электронов по сравнению с пластинкой менее активного металла (Cu). При соединении этих пластинок проволокой избыток электронов с более активного металла (Zn) переходит на пластинку менее активного металла (Cu).

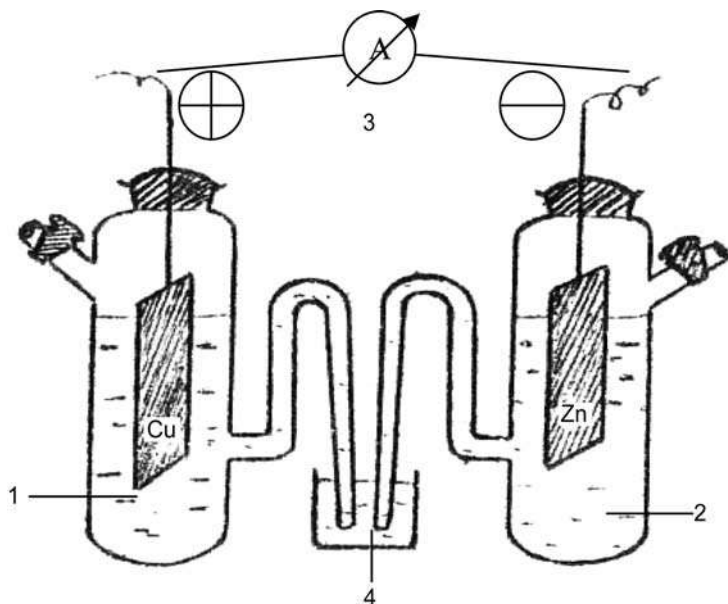
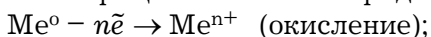


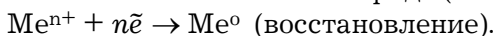
Рис. 4.3. Cu–Zn гальванический элемент

Переход электронов с одной пластинки на другую приводит к нарушению установившегося (до соединения пластинок) равновесия между зарядами на границе металл—раствор. Но это сразу же вызывает процессы, стремящиеся восстановить нарушенное равновесие, — переход новой порции катионов с отрицательной пластинки в раствор и высвобождение электронов (т.е. окисление металла), и наоборот, захват пришедших на положительную пластинку электронов катионами, находящимися в прилегающих к пластинке слоях раствора (т. е. восстановление металла). Процессы, протекающие на электродах в гальваническом элементе, можно записать в виде следующих электродных реакций:

✓ на отрицательном электроде (аноде):

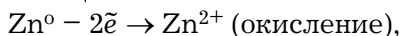


✓ на положительном электроде (катоде):

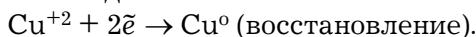


В медно-цинковом гальваническом элементе цинковая пластинка — отрицательный электрод и медная — положительный, поэтому электродные реакции запишутся следующим образом:

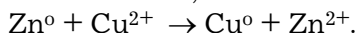
√ на цинковой пластинке:



√ на медной пластинке:



При суммировании электродных реакций получается химическая реакция, за счет энергии которой и работает гальванический элемент (т. е. энергия химической реакции преобразуется в электрическую). Так, суммарная реакция, протекающая в медно-цинковом гальваническом элементе, описывается уравнением



Основной характеристикой гальванического элемента является его электродвижущая сила (ЭДС). ЭДС гальванических элементов равняется алгебраической разности потенциалов отдельных электродов:

$$\text{ЭДС} = E_1 - E_2, \quad (4.4)$$

где E_1 и E_2 — потенциалы соответственно менее отрицательного (катода) и более отрицательного (анода) электрода. С учетом уравнения Нернста ЭДС гальванического элемента можно рассчитать по уравнению:

$$\text{ЭДС} = \Delta E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}_{(1)}^{n+}} - \frac{RT}{mF} \ln a_{\text{Me}_{(2)}^{m+}}, \quad (4.5)$$

где ΔE^0 — разность стандартных потенциалов отдельных электродов ($E_1^0 - E_2^0$);

n, m — количество отданных или принятых электронов;

$a_{\text{Me}_{(1)}^{n+}}$ и $a_{\text{Me}_{(2)}^{m+}}$ активные концентрации ионов металлов в катодном ($\text{Me}_{(1)}^{n+}$) и анодном ($\text{Me}_{(2)}^{m+}$) пространствах.

Если валентности металлов одинаковы, то формулу можно записать так:

$$\text{ЭДС} = \Delta E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}_{(1)}^{n+}}}{a_{\text{Me}_{(2)}^{n+}}}, \quad (4.6)$$

$$\mathcal{E}_{ДС} = \Delta E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{Me^{n+}(1)}}{a_{Me^{n+}(2)}}. \quad (4.7)$$

При схематическом изображении различных гальванических элементов или электродов используют условную запись, достаточно полно отражающую состав и характерные особенности элемента. Форма и символика схематического изображения гальванических элементов установлены решением ИЮПАК. По этим правилам формулы веществ, находящихся в одном растворе, записываются через запятую, а граница между раствором и электродом обозначается вертикальной чертой |. Двойная вертикальная черта || отделяет один полуэлемент от другого. Так, медно-цинковый гальванический элемент, в котором медная пластинка погружена в 1 М раствор сульфата меди, а цинковая пластина погружена в 1 М раствор сульфата цинка, условно может быть изображен схемой:



катод (+)

анод (-)

Электродвижущая сила такого гальванического элемента будет:

$$\mathcal{E}_{ДС} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}^0},$$

$$\text{т. е. } \mathcal{E}_{ДС} = + 0,337 - (-0,763) = +1,1 \text{ В.}$$

Если концентрация раствора соли меди будет 0,1 М, а соли цинка — 0,01 М, то ЭДС гальванического элемента в соответствии с уравнением (4.7) будет:

$$\mathcal{E}_{ДС} = \Delta E^{\circ} + 0,059/2 \cdot (\lg 0,1/0,01);$$

$$\mathcal{E}_{ДС} = 1,1 + 0,059/2 \cdot \lg 10 = 1,1 + 0,029 = 1,129 \text{ В.}$$

В процессе работы гальванического элемента происходит растворение анода (более активного металла — анодный полуэлемент) и снижение концентрации менее активного металла в растворе, где находится катод (катодный полуэлемент). Таким

образом, гальванический элемент включает два полуэлемента, которые соединены соляным мостиком (электролитный ключ), по которому перемещаются анионы от катодного полуэлемента к анодному, т. е. в направлении, обратном движению электронов.

Для измерения электродвижущей силы гальванических элементов, используемых в потенциометрии, применяют систему из двух электродов — индикаторного электрода (ион-селективного электрода) и электрода сравнения (стандартного электрода), потенциал которого известен и не изменяется в течение длительного времени. На ион-селективных электродах протекает химическая реакция с участием определяемого иона и его потенциал зависит от концентрации определяемого иона.

4.1.2. Классификация электродов

Существует большое количество электродов, которые классифицируются по назначению (индикаторные и стандартные), по материалу, из которого они изготовлены (металлические, стеклянные, мембранные), по механизму возникновения или изменения потенциала (электроды I и II рода).

Индикаторные электроды. Индикаторным называют электрод, потенциал которого зависит от концентрации определяемого иона и связан уравнением Нернста с его активностью (концентрацией). Индикаторный электрод должен удовлетворять следующим требованиям:

- ✓ его потенциал должен быть воспроизводим и устанавливаться достаточно быстро;
- ✓ во многих случаях должен быть обратим;
- ✓ должен обладать химической устойчивостью и не реагировать с другими компонентами анализируемого раствора.

Классификация индикаторных электродов представлена на рис. 4.4.

Активные металлические электроды I рода — это металлическая пластинка или проволока, погруженная в раствор хорошо растворимой соли данного металла. Например, серебряная проволока, погруженная в раствор нитрата серебра.

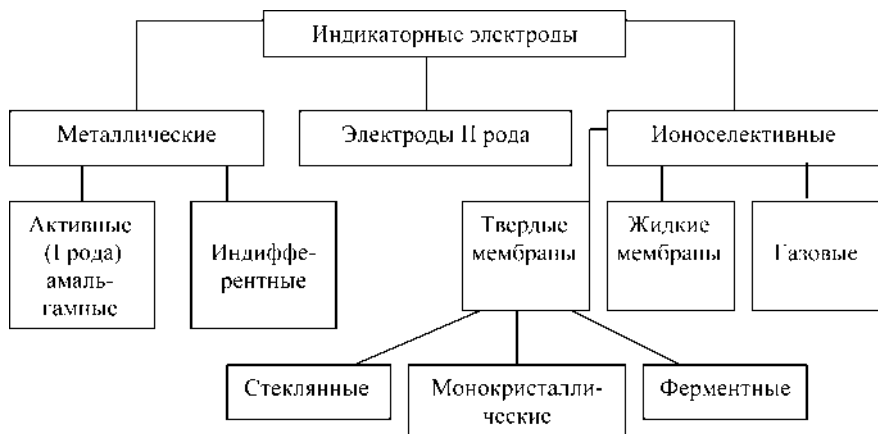


Рис. 4.4. Классификация индикаторных электродов

ра. На поверхности электрода возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесный потенциал E , который зависит от активности ионов Ag^+ в растворе:

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}.$$

Электроды из серебра, ртути, кадмия и некоторых других металлов обратимы $\text{Me} - n\tilde{\text{e}} \leftrightarrow \text{Me}^{n+}$ и дают воспроизводимые результаты. Однако для многих металлов (хром, кобальт и других) это нехарактерно, и электроды из этих металлов в качестве индикаторных не используются, так как не дают достаточно воспроизводимых результатов. У многих электродов воспроизводимость значительно увеличивается при использовании не металла, а его амальгамы (амальгамой называется сплав металла с ртутью); такие электроды называются *амальгамными*.

Металлические индиifferentные электроды не участвуют в электрохимической реакции, а только обеспечивают перенос электронов для окислительно-восстановительной реакции, протекающей в растворе. Такие электроды представляют собой проволоку, пластину или сетку, изготовленную из инертных металлов (платина, золото, палладий), а также графит, погруженные в раствор, содержащий сопряженную редокс-пару. Потенциал такого электрода зависит от активности окисленной

и восстановленной форм данной редокс-пары. Например, редокс-потенциал платинового электрода, погруженного в раствор, содержащий Fe^{3+} и Fe^{2+} :

$$E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}},$$

Электроды II рода — системы, в которых металл электрода покрыт труднорастворимой солью этого металла и находится в растворе, содержащем хорошо растворимую соль с теми же анионами. Эти электроды обратимы относительно анионов, их потенциал зависит от активности анионов труднорастворимого соединения, входящего в состав электрода. Электроды II рода применяются, как правило, в качестве электродов сравнения (потенциал таких электродов при измерениях остается постоянным).

К электродам II рода относится хлоридсеребряный электрод (электрод сравнения). Он представляет собой серебряную проволоку, покрытую труднорастворимой солью AgCl и погруженную в насыщенный раствор хорошо растворимой соли с одноименным анионом — KCl (рис. 4.5).

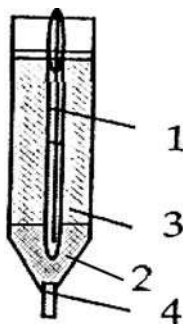


Рис. 4.5. Хлоридсеребряный электрод:

1 — серебряная проволока; 2 — AgCl ; 3 — насыщенный раствор KCl ;
4 — дренаж (асбестовое волокно)

Потенциал электрода зависит от активности (концентрации) хлорид-ионов в растворе:

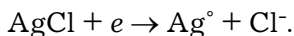
$$E = E^{\circ}_{Ag^{+}/Ag} + 0,059 \lg a_{Ag^{+}} = E^{\circ}_{Ag^{+}/Ag} + 0,059 \lg \frac{PP_{AgCl}}{a_{Cl^{-}}},$$

где PP_{AgCl} — произведение растворимости хлорида серебра;
 $a_{Cl^{-}}$ — активная концентрация Cl^{-} .

Стандартный потенциал хлоридсеребряного (хлорсеребряного) электрода при 25 °С:

$$E_{Ag^{+}/AgCl} = +0,2224 \text{ В.}$$

Реакция, протекающая на хлоридсеребряном электроде:



Потенциал электрода при измерениях остается постоянным и не зависит от состава анализируемого раствора, так как внутренний раствор КС1 насыщен и концентрация Cl^{-} не изменяется. Если внутренний раствор КС1 ненасыщен, электрод применяется как индикаторный для определения концентрации Cl^{-} .

Электродом сравнения также является каломельный электрод.

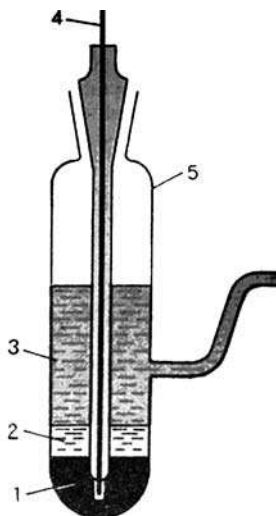
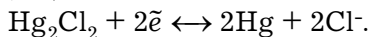


Рис. 4.6. Каломельный электрод:

- 1 — ртуть; 2 — каломель; 3 — раствор хлорида калия;
 4 — металлический контакт; 5 — стеклянный сосуд

Реакция, проходящая на каломельном электроде:



Стандартный потенциал каломельного электрода при 25 °С

$$E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = +0,2415 \text{ В.}$$

Ионоселективные электроды (ИСЭ) — сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциал которых линейно зависит от $\lg a$ определяемого иона в растворе. Важнейшей составной частью ИСЭ является полупроницаемая мембрана, способная пропускать только определенные ионы. Мембраны изготавливаются из специальных сортов стекла, монокристаллов, органических полимеров, пленок ферментов, жидких ионообменников. При помещении тонкого слоя такого стекла между двумя растворами с различными концентрациями ионов водорода последние будут диффундировать из раствора с более высокой концентрацией в раствор с более низкой концентрацией H^+ -ионов. На границе мембрана — раствор устанавливается равновесие обмена ионами и возникает разность потенциалов. Потенциал ИСЭ зависит от активности определяемого иона в анализируемом растворе (a_1) и во внутреннем растворе электрода (a_2):

$$E_{\text{ИСЭ}} = E^\circ_{\text{ИСЭ}} + 0,059 \lg \frac{a_1}{a_2}. \quad (4.8)$$

Номенклатура ИСЭ очень разнообразна, однако лишь часть из них по совокупности качеств (предел чувствительности, селективность) имеют практическое значение для анализа воды и водных растворов.

Среди них лидером является стеклянный электрод, используемый для определения рН растворов, и селективный на H^+ . Он представляет собой тонкостенный стеклянный шарик (рис. 4.7), заполненный стандартным 0,1 М раствором HCl или буферным раствором.

Внутренний электрод — серебряная проволока, покрытая труднорастворимой солью AgCl . Устройство закрыто защитной трубкой. Мембрана изготовлена из алюмосиликатного стекла с массовой долей до 22% Na_2O , 72% SiO_2 и 6% CaO .



Рис. 4.7. Стекланный электрод:

1 — шарик (мембрана); 2 — стандартный раствор HCl ;
3 — хлоридсеребряный электрод

Перед работой стеклянный электрод некоторое время вымачивают в 0,1М раствора HCl . При этом ионы водорода из раствора обмениваются на ионы натрия из стеклянной мембраны и в системе устанавливается равновесие. Подготовленный таким образом электрод, в котором протоны поверхности стекла находятся в равновесии с протонами раствора, может быть использован для определения рН.

Высокое содержание Na^+ в мембране способствует обмену ионами Na^+ мембраны и H^+ из раствора; на поверхности электрода устанавливается равновесие. Потенциал стеклянного электрода зависит от активности (концентрации) ионов H^+ в растворе:

$$E = K + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = K - 0,059 \text{ рН} ,$$

где K — константа, зависящая от сорта стекла и устройства электрода.

Принцип действия стеклянного электрода основан на том, что некоторые типы боросиликатного стекла проницаемы для H^+ -ионов, но непроницаемы для любых других катионов или анионов.

Преимущества стеклянного электрода: электрохимическое равновесие устанавливается мгновенно, не адсорбирует поверхностно-активные вещества; применим в широком диапазоне рН; отсутствует влияние окислителей и восстановителей на работу электрода. Недостатки электрода: не рекомендуется применение при $\text{рН} > 10$ (нарушаются функции электрода), в присутствии плавиковой кислоты (стекло растворяется), кроме

того, такой электрод весьма хрупок, что создает известные затруднения при его использовании.

Вторым по значению является нитрат-селективный электрод, который позволяет достоверно, быстро и недорого определить содержание нитрат-ионов в природной питьевой и очищенной сточной воде.

Селективность электрода зависит от состава стекла.

В настоящее время имеются индикаторные электроды почти на все катионы и многие анионы (S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CNS^- и др.).

Измерение электродвижущих сил гальванических элементов

Электродвижущая сила гальванического элемента обычно измеряется компенсационным методом, сущность которого состоит в том, что ЭДС исследуемого элемента точно компенсируется внешним источником напряжения и через элемент практически не проходит ток. На рис. 4.8 представлена схема, с помощью которой проводится измерение ЭДС элементов.

При измерениях ключ переключателя сначала замыкают на клемму, к которой подсоединен элемент Вестона, и перемещают подвижный контакт D до тех пор, пока нуль-гальванометр не будет показывать нуль. В этот момент происходит выравнивание (компенсация) электродвижущей силы аккумулятора и гальванического элемента Вестона. При этом падение напряжения на отрезке компенсации (AD') равняется ЭДС элемента Вестона. Записывается величина этого отрезка. Затем ключ переключателя перекидывают на клемму, к которой подключен исследуемый гальванический элемент X, и снова с помощью подвижного контакта добиваются компенсации теперь уже исследуемого гальванического элемента. Записывают отрезок AD'' , на котором происходит компенсация исследуемого гальванического элемента и аккумулятора. Расчет ЭДС исследуемого гальванического элемента проводят из соотношения:

$$\frac{E_x}{E_B} = \frac{AD'}{AD''} \quad \text{или} \quad E_x = E_B \cdot \frac{AD'}{AD''}.$$

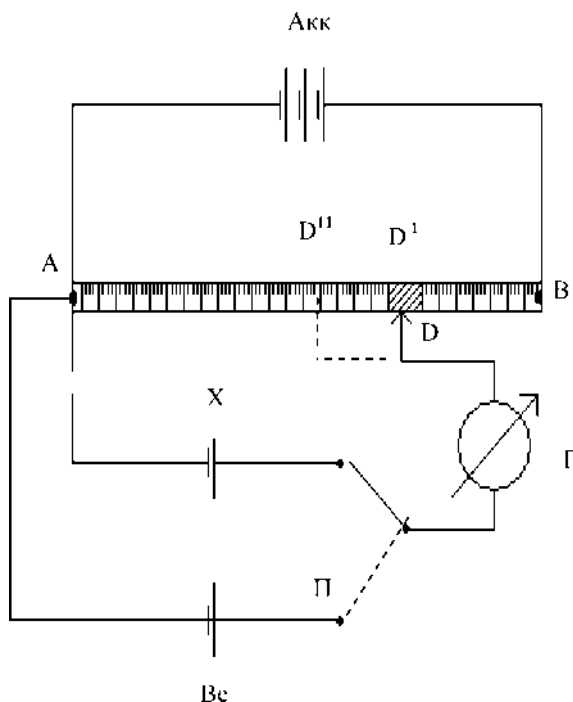


Рис. 4.8. Компенсационная схема измерения ЭДС гальванического элемента:

Акк — рабочий источник постоянного тока (аккумулятор), присоединенный к концам реохорда АВ (однородный проводник, обладающий высоким сопротивлением); X — исследуемый гальванический элемент; Вc (элемент Вестона) — стандартный гальванический элемент; П — переключатель; Г — нуль-гальванометр, присоединенный к клемме переключателя и скользящему контакту реохорда D

В качестве стандартного элемента в потенциометрии используется *нормальный элемент Вестона* (рис. 4.9), электродвижущая сила которого обладает строго постоянным воспроизводимым значением, сохраняющимся в течение многих лет, и незначительным температурным коэффициентом.

Электроды элемента Вестона являются ртуть (положительный полюс) и насыщенная амальгама кадмия, содержащая

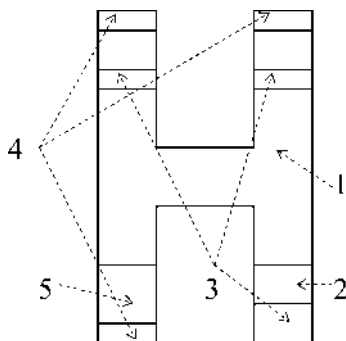
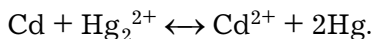


Рис. 4.9. Элемент Вестона:

1 — насыщенный раствор CdSO_4 ; 2 — кристаллы CdSO_4 ;
3 — амальгама кадмия; 4 — ртуть; 5 — насыщенный раствор Hg_2SO_4

12,5% кадмия (отрицательный полюс), а электролитом — насыщенный водный раствор CdSO_4 и Hg_2SO_4 . При работе элемента Вестона проходит электрохимическая реакция:



ЭДС элемента Вестона равна 1,01830 В.

4.1.3. Прямая потенциометрия (ионометрия)

Потенциометрические методы анализа подразделяются на прямую потенциометрию (ионометрию) и потенциометрическое титрование.

Методы прямой потенциометрии основаны на прямой зависимости потенциала индикаторного электрода от активности (концентрации) определяемого иона в анализируемом растворе:

$$\lg a_{Me} = \frac{(E_{cm} - E''_{ind}) \cdot n \cdot F}{2,303 R \cdot T} \text{ или}$$

$$pC_{Me} = -\lg C_{Me} = \frac{[\text{ЭДС} - (E_{cm} - E''_{ind} - E_{ref})] \cdot n \cdot F}{2,303 \cdot R \cdot T} - \lg f_{Me}, \quad (4.9)$$

где pC_{Me} — обратный десятичный логарифм концентрации определяемого иона (C_{Me}) в растворе;

ЭДС — электродвижущая сила исследуемого гальванического элемента;

$E_{ст}$ — потенциал стандартного электрода;

$E_{инд}^o$ — потенциал индикаторного электрода;

E_d — диффузионный потенциал;

n — количество электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе;

F — число Фарадея;

R — универсальная газовая постоянная;

T — температура по абсолютной шкале ($273 + t$ °C);

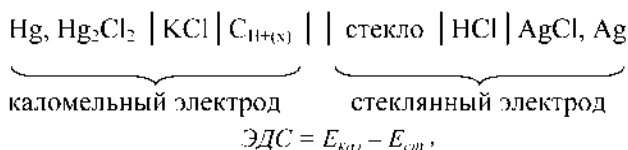
lgf_{Me} — десятичный логарифм коэффициента активности определяемого иона.

Это уравнение лежит в основе определений многих ионов. Трудности, связанные с неопределенностью коэффициентов активности f_{Me} и диффузионного потенциала E_d , преодолеваются применением методов градуировочного графика и метода добавок.

В технологических процессах и товароведной практике прямая потенциометрия используется для определения малых концентраций ионов водорода (pH), нитрат-ионов (pNO_3^-), хлорид-ионов (pCl^-), ионов токсичных металлов и радионуклидов. В последнее время прямая потенциометрия называется *ионометрией*, поскольку используется для определения концентрации различных ионов в растворах, в природных и сточных водах.

Для определения pH в качестве индикаторных электродов можно использовать водородный, хингидронный, а в последнее время в основном используется только стеклянный электрод.

Измерение pH с помощью стеклянного электрода в качестве индикаторного, а каломельного — в качестве стандартного сводится к измерению ЭДС цепи:



а так как

$$E_{1(кст)} = E^{\circ}_{Hg_2Cl_2/Hg} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-(1)} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+_{(x)}};$$

$$E_{2(см)} = E^{\circ}_{AgCl/Ag} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-(2)} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+_{(см)}},$$

то после небольшого преобразования ЭДС гальванического элемента будет равна:

$$\text{ЭДС} = E^{\circ}_{см} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+},$$

а после подстановки значений R , T ($273 + 25^{\circ}\text{C}$), F , $\ln = 2,3 \lg$ и $pH = -\lg a_{H^+}$, решая уравнения относительно $pH_{ст}$ получим:

$$pH = \text{ЭДС} - \frac{E^{\circ}_{см}}{0,059} \quad (4.10)$$

Стандартный потенциал стеклянного электрода ($E^{\circ}_{ст}$) обычно не определяют. При использовании заводских pH-метров эта операция заменяется настройкой приборов по стандартным буферным растворам.

Любой гальванический элемент состоит из индикаторного электрода и электрода сравнения (стандартного). Электродвижущая сила элемента определяется как разность потенциалов электрода сравнения ($E_{ср}$), индикаторного электрода ($E_{инд}$) и диффузионного потенциала ($E_{д}$):

$$E = E_{ср} - E_{инд} - E_{д}.$$

Диффузионный потенциал возникает на границе между растворами разных электролитов или растворов разной концентрации одного и того же электролита. В зависимости от заряда ионов, их подвижности, концентрации растворов, природы растворителя и других факторов диффузионный потенциал изменяется в очень широких пределах. На практике диффузионный потенциал стремятся устранить с помощью так называемого солевого мостика, в качестве которого используют концентрированный электролит приблизительно с одинаковыми подвижностями катиона и аниона. Очень часто для солевого мостика используют насыщенный раствор KCl. Солевой мостик помещают меж-

ду растворами, создавая таким образом границу раздела и существенно уменьшая диффузионный потенциал (см. рис. 4.3).

Для других ионов таких стандартных растворов нет, поэтому трудности оценки коэффициентов активности остаются. Введение в анализируемый раствор так называемых фоновых или поддерживающих электролитов обеспечивает постоянное значение ионной силы и коэффициентов активности. В этих случаях используют метод градуировочного графика и метод добавок.

Метод градуировочного графика используется при постоянной и одинаковой ионной силе в обоих полуэлементах и неизменном составе. В этих условиях коэффициенты активности ионов будут одинаковы и диффузионный потенциал пренебрежительно мал. Как следствие:

$$pC_{Me} = aE + b,$$

где a и b — постоянные.

В соответствии с этим уравнением график в координатах $E - \lg C_{Me}$ должен быть прямолинейным.

Для построения градуировочного графика измеряют ЭДС гальванического элемента при нескольких концентрациях определяемого иона и постоянной ионной силе и строят график зависимости ЭДС гальванического элемента от логарифма концентрации определяемого иона:

$$\text{ЭДС} = f(\lg C_{Me}).$$

Затем определяют ЭДС элемента, помещая индикаторный электрод в анализируемый раствор, и по величине ЭДС и градуировочному графику находят концентрацию анализируемого иона в исследуемом растворе (рис. 4.10).

Перед определением ЭДС в анализируемом растворе стремятся создать такой же фон и ионную силу, какие были в стандартных растворах.

При использовании *метода добавок* сначала измеряют ЭДС гальванического элемента с анализируемым раствором (E_x), затем добавляют к нему определенный объем стандартного раствора и снова измеряют ЭДС (E_{x+cm}). Разность этих ЭДС (ΔE) позволяет рассчитать концентрацию определяемого иона в исследуемом растворе (C_x):

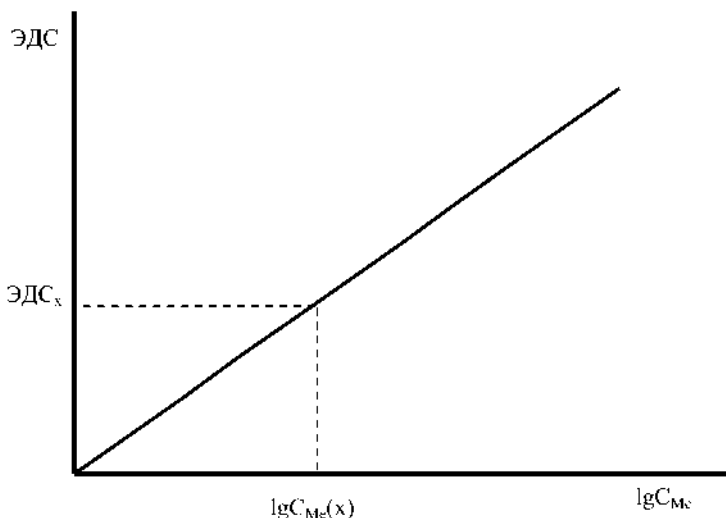


Рис. 4.10. Градуировочный график в потенциометрии (ионметрии)

$$\Delta E = \kappa \lg \frac{C_x + \Delta C}{C_x}, \quad (4.11)$$

где κ — коэффициент, учитывающий природу определяемых ионов.

Из последнего уравнения можно рассчитать C_x :

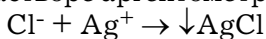
$$C_x = \frac{\Delta C}{10^{\Delta E / \kappa} - 1} \quad (4.12)$$

Метод добавок учитывает влияние третьих компонентов и позволяет находить концентрацию определяемого иона в очень разбавленных растворах. Прямая потенциметрия (ионметрия) используется для определения небольших концентраций анализируемых ионов, т. е. $10^{-1} - 10^{-6}$ н; при больших концентрациях, а так же отсутствии ион-селективных электродов на исследуемый ион используется методы потенциометрического титрования.

4.1.4. Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование основано на определении момента эквивалентности по результатам потенциометрических

измерений. Вблизи момента эквивалентности происходит резкое изменение потенциала индикаторного электрода (скачок). Это наблюдается в тех случаях, когда хотя бы один из участников реакции участвует в электродном процессе. Так, при определении концентрации Cl^- -ионов в растворе argentометрическим методом



индикаторным электродом должен быть электрод селективный на ионы Cl^- или ионы Ag^+ .

Как и в других титриметрических методах анализа, при потенциометрическом титровании реакция должна протекать количественно и быстро. При потенциометрическом титровании гальванический элемент должен состоять из индикаторного и стандартного электродов. В качестве последнего используют каломельный или хлорсеребряный электрод.

Для определения момента эквивалентности строят либо обычную кривую потенциометрического титрования в координатах ЭДС гальванического элемента — объем рабочего раствора ($V_{\text{р. р-ра}}$) (рис. 4.11, а), либо дифференциальную кривую потенциометрического титрования $\Delta \text{ЭДС} / \Delta V$ — объем рабочего раствора (рис. 4.11, б).

В простом и удобном методе Грана $\Delta V / \Delta \text{ЭДС} - V_{\text{р. р-ра}}$ до момента эквивалентности и после него кривая Грана линейна и точка эквивалентности определяется, как показано на рис. 4.11, в.

Потенциометрическое титрование может проводиться методами кислотно-основного титрования, комплексонометрического титрования, титрования по методам осаждения и окислительно-восстановительное титрование.

В табл. 4.1 приведены некоторые варианты выбора электродов при потенциометрическом титровании. В качестве электродов сравнения, как правило, применяют насыщенные электроды II рода.

Потенциометрическое титрование используют при анализе мутных и окрашенных растворов, где индикаторные методы практически неприменимы, а также при анализе водно-органических и неводных растворов. К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление равновесного потенциала после добавления титранта и необходимость делать при титровании большое число отсчетов.

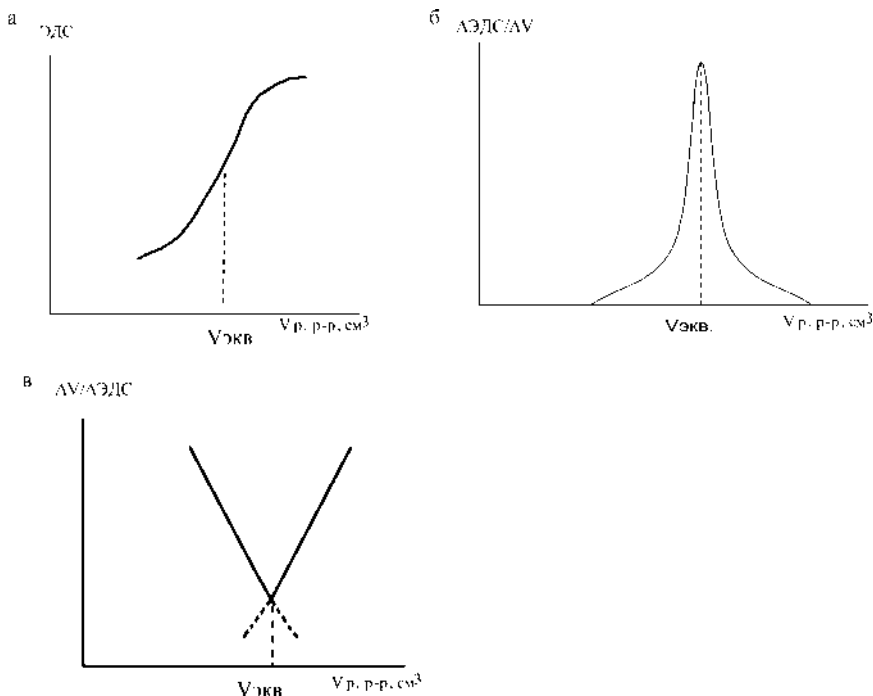


Рис. 4.11. Кривые потенциметрического титрования: а — обычная кривая титрования; б — дифференциальная кривая титрования; в — метод Грана

Установка для титрования. Для потенциметрического титрования необходимы индикаторный (стеклянный) электрод (2), электрод сравнения (3), прибор для измерения разности потенциалов между ними (рН-метр) (1), ячейка с раствором (4), бюретка (5) с раствором титранта (рис. 4.12).

Электроды для измерения рН. В качестве индикаторного применяют стеклянный электрод, который относится к мембранным ионоселективным электродам.

Мембрана электрода изготовлена из тонкого стекла, поэтому при работе следует проявлять осторожность!

Варианты потенциометрического титрования

Тип титрования	Измеряемая величина	Электроды		Определяемые вещества
		Индикаторный	Сравнения	
Кислотно-основное (метод нейтрализации)	pH	Стекланный, хингидронный	Насыщенные электроды II рода (хлоридсеребряный, каломельный)	Кислоты, основания, соли
Окислительно-восстановительное (оксидиметрия)	E	Индифферентные I ^{го} рода (платиновый)		Окислители, восстановители
Комплексопометрическое	p _M	Ме-селективные		Me ⁿ⁺ ; n > 1
Осадительное (аргентометрия, меркурометрия)	pAg, pCl, pI, pBr	Ионоселективный; ненасыщенные II рода; серебряный		Ионы, образующие осадки

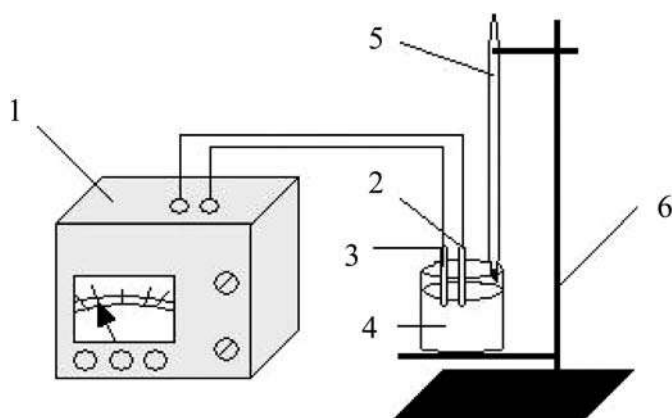


Рис. 4.12. Установка для потенциометрического титрования:

- 1 — рН-метр; 2 — стеклянный электрод; 3 — электрод сравнения (хлоридсеребряный); 4 — ячейка с раствором; 5 — бюретка; 6 — штатив

Для измерения потенциала индикаторного электрода необходим стандартный (электрод сравнения). В качестве электрода сравнения применяют хлоридсеребряный, который относится к электродам II рода.

Устройство рН-метра-милливольтметра рН-340. Прибор предназначен для измерения рН, рNa, рNO₃ и Е.

Все рукоятки управления прибора выведены на наклонную лицевую панель (рис. 4.13), где находится шкала (1) регистрирующего прибора.

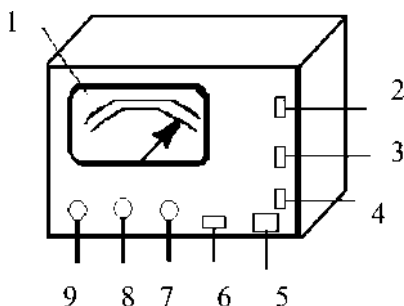


Рис. 4.13. Внешний вид рН-метра-милливольтметра рН-340:

- 1 — шкала регистрирующего прибора; 2 — переключатель “Род работ” (Е или рН); 3 — переключатель “Предел измерения”;
- 4 — переключатель термокомпенсатора; 5 — индикаторная лампа;
- 6 — переключатель размаха шкалы; 7 — рукоятка включения прибора в сеть; 8 и 9 — переключатели настройки прибора

Шкала прибора проградуирована в единицах рН и мВ. При измерении рН переключатель “Род работ” (2) ставят в соответствующее положение. Для повышения точности измерений прибор имеет несколько диапазонов измерения рН: (-1)...2; 2...5; 5...8; 8...11 и 11...14. Для их переключения служит переключатель (3) “Предел измерения”. Переключатель термокомпенсатора (4) позволяет установить требуемую температуру.

В нижней части лицевой панели находятся переключатели для настройки прибора. Переключателем (6) “Размах” при настройке прибора изменяют размах шкалы и проводят измерения на узком или широком диапазонах рН. Рукояткой (7) включают прибор в сеть,

о чем сигнализирует индикаторная лампа (5). Переключателями (8) и (9) настраивают прибор по буферным растворам.

Подготовка прибора к работе:

√ прибор включают в сеть с помощью рукоятки (7), при этом должна загореться индикаторная лампа (5). Перед началом работы прибор прогревают 15 мин;

√ устанавливают переключатель термокомпенсатора (4) на соответствующее значение;

√ помещают электроды в ячейку с анализируемым раствором;

√ переключатель (2) “Род работ” устанавливают в положение “рН”;

√ переключатель (3) “Предел измерения” устанавливают на требуемый диапазон.

В настоящее время требования к иономерам значительно повышаются. Общая тенденция заключается в том, что растет число функций, которые должен выполнять современный иономер: с точки зрения современного пользователя он должен показывать концентрацию определяемого иона непосредственно в мг/л, управлять производственным процессом, иметь выход на компьютер и строить графическую зависимость концентрации определяемого иона от времени. Большинство появившихся на отечественном рынке иономеров — микропроцессорные приборы (Экотест-120, Экотест-220 и др.).

Лабораторная работа № 11

Определение рН водного раствора

Определение рН водного раствора основано на прямой зависимости потенциала стеклянного электрода от $-\lg C_{\text{H}^+}$ (ионотетрия).

Цель работы: познакомиться с устройством и работой рН-метра-340, устройством электролитической ячейки; освоить технику прямой потенциометрии (ионотетрии).

Приборы, посуда и реактивы:

1. рН-метр-340.

2. Стеклянный и хлоридсеребряный электроды.

3. Химический стакан вместимостью 50 см³.
4. Буферные смеси с различным рН.
5. Штатив с укрепленной электрической ячейкой.

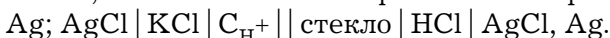
Для измерения рН существует множество модификаций приборов, некоторые из которых выпускаются отечественной промышленностью: рН-метр-340; иономер ЭВ-130; иономер ЭВ-74, портативные рН-метры, цифровые рН-метры и др. Все приборы для измерения рН состоят из двух основных элементов (см. рис. 4.12):

1) измерительного прибора (рН-метр) (1), шкала которого градуирована в единицах рН (обратный десятичный логарифм активности определяемого иона X — рХ) и ЭДС. Прибор снабжен устройством для автоматической компенсации температуры, настройки и калибровки по буферным растворам;

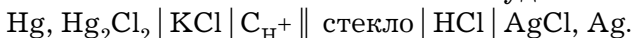
2) штатива (6) с укрепленной электролитической ячейкой, состоящей из стеклянного стаканчика с раствором (4) и опущенными в него стеклянным (2) и хлоридсеребряным (3) электродами, а также бюреткой (5). В настоящее время в РФ и странах ЕС созданы портативные иономеры (рН-метры), позволяющие измерить рХ непосредственно в сырье и готовой продукции.

Порядок выполнения работы

По прилагаемой к прибору инструкции знакомятся с работой на приборе и приводят его в рабочее состояние, т. е. включают в сеть и прогревают не менее 30 мин. Получают у преподавателя раствор, рН которого следует определить, заливают его в стаканчик и опускают в него стеклянный (индикаторный) и хлоридсеребряный (стандартный) электроды, т. е. создают гальванический элемент, схематическое изображение которого:



Если в качестве стандартного используют каломельный электрод, то схема гальванического элемента будет:



Перед проведением измерения осуществляют проверку прибора по стандартным буферным растворам с рН 1,68; 3,63; 4,00; 4,67; 9,18; 10,02; 11,72 при температуре 25 °С по прилагаемой к прибору инструкции. После проверки электроды тщательно промывают из промывалки дистиллированной водой.

Измерение рН раствора. Концы электродов помещают в исследуемый раствор и после установления равновесия определяют рН по шкале прибора. Если прибор имеет несколько диапазонов измерения, то показания на широком диапазоне рН (от 0 до 15) отсчитывают по нижней шкале прибора, а показания на узких диапазонах рН (-1...2; 2...5; 5...8; 8...11; 11...14) отсчитывают по верхней шкале прибора, переведя переключатель из положения 15рН в положение 3рН, а переключатель “Предел измерения” — в необходимый диапазон. После каждого измерения электроды тщательно промывают дистиллированной водой.

Лабораторная работа № 12

Определение массы хлористоводородной кислоты в водном растворе

Определение основано на титровании водного раствора хлористоводородной кислоты с потенциометрической индикацией точки эквивалентности.

Цель работы: освоить навыки потенциометрического титрования сильных кислот.

Приборы, посуда и реактивы:

1. Потенциометр, работающий в режиме рН, или рН-метр.
2. Стекланный и хлоридсеребряный электроды.
3. Химический стакан вместимостью 50 см³.
4. Бюретка вместимостью 25 см³.
5. Мерная пипетка вместимостью 10 см³.
6. Колба для титрования вместимостью 100 см³.
7. Раствор гидроксида натрия концентрацией 0,1 моль/дм³.
8. Фиксональный раствор хлористоводородной кислоты концентрацией 0,1000 моль/дм³.
9. Раствор метилового оранжевого с массовой долей 0,1%.

Порядок выполнения работы

Перед выполнением анализа необходимо изучить установку для титрования и порядок работы на приборе.

Анализ состоит из двух частей — установки титра рабочего раствора NaOH и определения HCl в исследуемом растворе.

Раствор титранта NaOH неустойчив при хранении, так как поглощает из воздуха диоксид углерода. Вследствие этого титр раствора изменяется, поэтому его необходимо установить по титрованному (фиксальному) раствору HCl.

Установка титра рабочего раствора NaOH. Бюретку заполняют рабочим раствором NaOH, удаляют воздух из нижней части бюретки. Пипеткой отбирают 10,00 см³ фиксального раствора HCl, переносят в колбу для титрования, добавляют несколько капель метилового оранжевого и титруют раствором NaOH до изменения окраски индикатора. Титрование выполняют 3–4 раза, вычисляют средний объем титранта.

Рассчитывают нормальную концентрацию N(NaOH) и титр раствора Т (NaOH):

$$N(\text{NaOH}) = \frac{N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})},$$

$$T(\text{NaOH}) = \frac{N(\text{NaOH}) \cdot \mathcal{E}(\text{NaOH})}{1000}, \text{ г/см}^3.$$

$\mathcal{E}(\text{NaOH})$ — молярная масса эквивалента NaOH.

Определение HCl в растворе. Бюретку (см. рис. 4.12) заполняют титрованным раствором NaOH. В потенциометрическую ячейку помещают пробу анализируемого раствора HCl, в раствор опускают два электрода — стеклянный и хлоридсеребряный. “Носик” бюретки направляют в ячейку так, чтобы титрант попадал строго в титруемый раствор.

Настраивают прибор (см. рис. 4.13): переключатель (2) “Род работ” должен находиться в положении рН, переключатель термокомпенсатора (4) — на значении, соответствующем температуре раствора.

Для установки скачка электродного потенциала первое титрование выполняют ориентировочно. Значения рН измеряют по нижней шкале 1 в широком диапазоне измерения от -1 до 14, переключатель шкалы (6) устанавливают в положение 15 рН.

Титрант добавляют по 1 см³. После каждой добавленной порции титранта раствор тщательно перемешивают и записывают рН по шкале прибора. Титрование продолжают до щелочной реакции титруемого раствора и постоянства рН. Результаты измерений записывают в таблицу.

Номер опыта	Объем раствора щелочи, см ³	pH

По результатам измерений строят интегральную кривую титрования в координатах $pH = f(V)$ для установления скачка потенциала и ориентировочного определения точки эквивалентности (аналогично рис. 4.11).

Для определения объема титранта, затраченного на достижение точки эквивалентности, проводят точное титрование. Переключатель размаха шкалы (6) устанавливают в положение 3 pH для измерения pH в узком диапазоне, при этом используется переключатель (3) “Предел измерения”.

После смены раствора электроды следует ополаскивать дистиллированной водой.

Вторую порцию анализируемого раствора HCl помещают в ячейку и титруют вблизи скачка потенциала (по 0,5 см³ по обе стороны от точки эквивалентности на интегральной кривой титрования). Раствор титранта добавляют по 0,10 см³. Результаты измерений записывают в таблицу.

Номер опыта	Объем раствора щелочи, см ³	pH	$\Delta pH / \Delta V$

Рассчитывают отношение $\Delta pH / \Delta V$, где $\Delta pH = pH_n - pH_{n-1}$ — разность pH между двумя измерениями; $\Delta V = V_n - V_{n-1}$ — разность объемов титранта, соответствующих значениям pH_n и pH_{n-1} . По результатам измерений строят дифференциальную кривую

титрования в координатах $\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f(V)$. Находят объем раствора NaOH, затраченный на титрование анализируемого раствора.

Расчет. Рассчитывают массу HCl (мг) в 1 см³ по закону эквивалентов, т. е. $T(HCl)$:

$$T(HCl) = \frac{N(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot Э(HCl)}{V(HCl)}, \text{ мг/см}^3.$$

Вычисляют относительную погрешность определения HCl.

После окончания работы электроды нельзя оставлять в щелочном растворе. Ячейку следует заполнить дистиллированной водой!

Лабораторная работа № 13

Определение кислотности молочных продуктов

Определение основано на потенциометрическом титровании кислых солей, содержащихся в молоке, сливках, йогурте, кефире и других молочных продуктах.

Цель работы: овладеть навыками потенциометрического титрования по кислотно-основному механизму и определить кислотность молока, сливок, йогурта, кефира.

Приборы, посуда и реактивы.

1. Установка для потенциометрического титрования со стеклянным и хлоридсеребряным электродами (см. рис. 4.12);
2. Химический стакан (ячейка) вместимостью 50 см³.
3. Бюретка вместимостью 25 см³.
4. Воронка диаметром 3 см.
5. Мерная пипетка вместимостью 10 см³.
6. Мерный цилиндр вместимостью 25 см³.
7. Титрованный раствор гидроксида натрия концентрацией 0,1000 моль/дм³.

Порядок выполнения работы

Анализ. В электролитическую ячейку пипеткой помещают 10,00 см³ молочного продукта, добавляют 20 см³ дистиллированной воды, погружают электроды и титруют при постоянном перемешивании раствора до резкого изменения pH с последующим незначительным изменением аналитического сигнала. По результатам титрования строят интегральную $\text{pH} - f(V_T)$ и дифференциальную $\Delta\text{pH}/\Delta V - f(V_T)$ кривые титрования. По дифференциальной кривой находят израсходованный объем титранта.

Расчет. Кислотность продукта (K , градусы Тернера, °T) рассчитывают по формуле

$$K = 10 \cdot V, \quad (4.13)$$

где $V(\text{NaOH})$ — объем титранта, затраченный на титрование, см³;
10 — коэффициент пересчета на 100 см³ молочного продукта.

Контрольные вопросы и задачи

1. На чем основаны потенциометрические методы анализа?
2. Как возникает двойной электрический слой на границе раздела металл-раствор?
3. Что называется электродным потенциалом? Чем измеряется величина электродного потенциала и от каких факторов зависит электродный потенциал?
4. Каким уравнением отражена зависимость электродного потенциала от условий эксперимента? Поясните смысл входящих в это уравнение величин. Как называется это уравнение?
5. Что представляют собой электроды 1-го и 2-го рода? Приведите примеры таких электродов.
6. Что такое гальванический элемент? Какие процессы происходят в гальваническом элементе? Объясните работу гальванического элемента на примере медно-цинкового гальванического элемента и приведите его схематическое изображение.
7. Какие функции выполняют индикаторные электроды и какие стандартные электроды используются в гальванических элементах, используемых в потенциометрии?
8. Какими свойствами должны обладать индикаторные электроды и какими — стандартные?
9. Приведите электрическую схему установки для потенциометрии.
10. В чем сущность потенциометрического определения рН раствора?
11. Как устроен стеклянный электрод? Его достоинства и недостатки.
12. Какие типы индикаторных электродов существуют?
13. Каковы достоинства и недостатки прямой потенциометрии?
14. В каких координатах строят кривые потенциометрического титрования: интегральные, дифференциальные и по методу Гранта?
15. Определить концентрацию уксусной кислоты в маринаде (г/литр), если при потенциометрическом титровании 10,0 мл этой кислоты 0,1000 н раствором КОН получили следующие результаты:

V(KOH), мл	10,0	15,0	18,0	19,0	19,5	20,0	20,5	21,0	22,0
pH	4,8	5,22	5,71	6,04	6,35	8,79	11,22	11,51	11,65

Построить кривые потенциометрического титрования в координатах $pH - V(KOH)$; $\Delta pH / \Delta V - V(KOH)$ и $\Delta V / \Delta pH - V(KOH)$.

Ответ: 12,0 г/л.

16. Определить массовую долю серебра в сплаве (%), если навеску сплава массой 2,157 г растворили и после соответствующей обработки довели объем раствора до 100,0 мл. При титровании 25 мл приготовленного раствора 0,1200н раствором NaCl получили:

V (NaCl), мл	16,0	18,0	19,0	19,50	20,0	20,50	21,00
E, мВ	680	670	652	634	518	401	383

Построить кривые потенциометрического титрования в координатах $E - V (NaCl)$.

Ответ: 48,0%.

4.2. Кондуктометрический метод анализа

4.2.1. Основы метода

Все материалы в той или иной степени способны проводить ток. Однако проводимость веществ колеблется в очень широких пределах. Так, например, в кубике металла с длиной ребра 1 см напряжение в 1 В создает токи, измеряемые сотнями тысяч ампер, в других же веществах, например парафине, в тех же условиях величина тока будет меньше одной миллиардной доли ампера.

Отсюда возникает подразделение проводников на “хорошие” и “плохие”, т. е. проводники и изоляторы.

Проводники также подразделяются на три главные группы: газообразные, металлические (проводники первого рода) и электролитические (проводники второго рода).

Газы проводят ток под действием больших разностей потенциалов, приводящих к ионизации газа. В металлах электрический ток переносится электронами, ядра же остаются неподвижными. Такая металлическая проводимость характерна также для углерода и некоторых твердых солей и оксидов. При прохождении тока через металлические проводники их состав не меняется.

Электролитические проводники характеризуются тем, что прохождение тока через них сопровождается переносом частиц самого вещества, приводящим к изменению состава проводника. К этому виду проводников относятся вещества, обладающие в чистом виде электролитической проводимостью, такие как расплавленные соли, твердые галогениды серебра, бария, свинца, вода, спирты, чистые кислоты, а также растворы кислот, солей и оснований в воде.

Если в раствор электролита погрузить металлическую пластинку (электрод) и пропустить через раствор постоянный электрический ток, то произойдет разложение раствора электрическим током – *электролиз*. Так, при пропускании тока через растворы солей таких металлов, как цинк, железо, никель, медь, серебро, ртуть и т. д., на катоде будут осаждаться эти металлы; при прохождении тока через растворы солей щелочных или щелочноземельных металлов на катоде будет выделяться водород.

Явления, наблюдаемые при электролизе, связаны с движением ионов под действием электрического тока. Ионы образуются вследствие самопроизвольной диссоциации вещества при растворении его в данном растворителе. Согласно гидратной теории Д. И. Менделеева между молекулами растворителя и молекулами растворенного вещества происходит взаимодействие, приводящее определенную группу веществ к распаду на ионы. Это взаимодействие сопровождается образованием соединений, получивших название «сольваты». Сольваты представляют собой структурные образования, состоящие из центрального иона, окруженного молекулами растворителя, которые притягиваются к этому иону за счет сил электростатического взаимодействия. Сольватация является существенным фактором диссоциации, так как сольватные оболочки, окружающие ионы, препятствуют их максимальному сближению.

Если растворенное вещество представляет собой соль, сильную кислоту или сильное основание, то оно диссоциирует полностью. Вещества, полностью диссоциирующие на ионы, называются *сильными электролитами*. Такие же вещества, как амины, фенолы, большинство органических кислот, некоторые неорганические кислоты (синильная), соли (хлорная и цианис-

тая ртуть), диссоциируют лишь в незначительной степени. Эти вещества являются *слабыми электролитами*.

Способность электролитов диссоциировать на ионы характеризуется степенью диссоциации (α) и константой диссоциации (K). Степень диссоциации представляет собой отношение числа распавшихся на ионы молекул к общему их числу в растворе:

$$\alpha = \frac{\text{Число распавшихся молекул}}{\text{Общее число молекул}}. \quad (4.14)$$

Константа диссоциации характеризует диссоциацию слабых электролитов ($\alpha < 3\%$) и представляет собой отношение произведений молярных концентраций (активностей) ионов слабого электролита к молярной концентрации нераспавшихся молекул. Например, для слабого электролита АВ, диссоциация которого выражается уравнением



константа диссоциации имеет вид:

$$K_{AB} \leftrightarrow \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}. \quad (4.15)$$

Существенное влияние на степень диссоциации оказывает природа растворителя. При растворении вещества с ионным типом связи основным фактором оказывается диэлектрическая постоянная среды: чем она больше, тем больше степень диссоциации. Если растворенное вещество способно образовать с растворителем водородную связь, то диэлектрические свойства среды будут играть второстепенную роль. Так, например, хлористый водород при растворении в этиловом спирте является сильным электролитом, при растворении же в нитробензоле — это слабый электролит, хотя диэлектрическая постоянная у нитробензола больше, чем у этилового спирта.

Проводящую способность проводников второго рода удобно характеризовать электрической проводимостью. При рассмотрении свойств проводников второго рода пользуются такими понятиями, как удельная электрическая проводимость (элек-

тропроводность) и эквивалентная электрическая проводимость (эквивалентная электропроводность).

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении электрической проводимости (электропроводности) растворов — проводников второго рода в зависимости от концентрации присутствующих заряженных частиц. *Электрической проводимостью* называют способность вещества проводить электрический ток под воздействием внешнего электрического поля. Единицей измерения электрической проводимости является проводимость проводника сопротивлением 1 Ом. В СИ эта единица получила название *сименс (См)*. Электрическая проводимость растворов выражается в единицах или удельной (χ) (каппа) или эквивалентной (λ) электрической проводимости.

Удельная электрическая проводимость χ измеряется в См/м и представляет собой электрическую проводимость 1 м³ раствора, находящегося между электродами площадью 1 м² каждый при расстоянии между ними 1 м. Более удобной единицей объема для практического использования в лаборатории является дольная единица измерения, такая как кубический сантиметр (1 см³). Тогда удельная электрическая проводимость будет измеряться в См/см и представлять собой электрическую проводимость столба жидкости длиной в 1 см и поперечным сечением 1 см², т. е. это электрическая проводимость раствора, заключенного между электродами, находящимися на расстоянии 1 см друг от друга и имеющими площадь сечения 1 см².

Удельная электрическая проводимость является величиной, обратной удельному сопротивлению:

$$\chi = \frac{1}{\rho}, \quad (4.16)$$

где χ — удельная электропроводность, См/м, или Ом⁻¹ · см⁻¹;
 ρ — удельное сопротивление, Ом · см.

Общее сопротивление проводника определяется формулой

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}, \quad (4.17)$$

где R — сопротивление проводника, Ом;

ρ — удельное сопротивление, Ом · см;

l — длина проводника, см;

S — площадь поперечного сечения, см²;

Принимая во внимание соотношение (4.16), уравнение (4.17) можно записать в виде:

$$R = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{l}{S}. \quad (4.18)$$

На величину удельной электрической проводимости значительное влияние оказывают такие факторы, как концентрация электролита, температура, скорость движения ионов в электрическом поле и др. Влияние концентрации и скорости движения ионов на удельную электрическую проводимость может быть выражено уравнением

$$\chi = \frac{\alpha \cdot C \cdot F}{1000} \cdot (U + V), \quad (4.19)$$

где C — концентрация электролита, моль-экв/дм³;

α — степень диссоциации;

F — число Фарадея;

U, V — абсолютные скорости движения катионов и анионов.

На рис. 4.14 показана графическая зависимость удельной электрической проводимости от концентрации растворов электролитов. Из графиков, представленных на рис. 4.14 видно, что с увеличением концентрации удельная электрическая проводимость возрастает, проходит через максимум, затем падает. Объяснить представленную на графике зависимость можно с помощью уравнения 4.19. Вначале, пока концентрация электролита мала и расстояния между ионами таковы, что между ними не проявляются силы электростатического взаимодействия, скорость перемещения ионов и степень диссоциации будут иметь предельные значения и практически не оказывать влияния на удельную электрическую проводимость. Поэтому единственным фактором, определяющим изменение электропроводности (при прочих равных условиях), будет концентрация: с ее увеличением возрастает электропроводность.

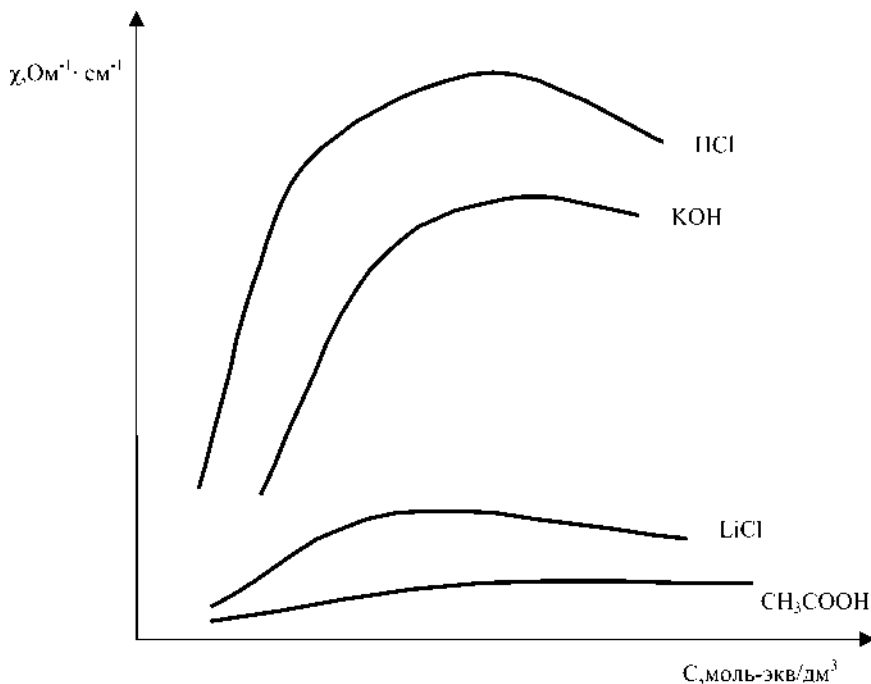


Рис. 4.14. Зависимость удельной электрической проводимости растворов от концентрации электролитов

По мере увеличения концентрации вещества, а следовательно, и увеличения числа ионов в растворе, расстояние между ионами будет уменьшаться и, как следует из закона Кулона, пропорционально квадрату расстояния будет увеличиваться электростатическое притяжение между разноименными ионами. Все это приведет к постепенному уменьшению скорости перемещения ионов, а также, в случае слабых электролитов, к уменьшению степени диссоциации молекул. Поэтому прямолинейный ход кривых на графике зависимости χ от C нарушается, появляется искривление, отражающее замедление роста электропроводности с увеличением концентрации, а при дальнейшем увеличении концентрации эти два фактора (степень диссоциации и скорость движения ионов) настолько начинают пре-

обладать, что электропроводность после достижения определенного максимума уменьшается.

Влияние температуры на удельную электрическую проводимость может быть представлено следующей эмпирической формулой

$$\chi_t = \chi_t^o + a(t^o - t), \quad (4.20)$$

где a — температурный коэффициент электрической проводимости, составляющий для солей и щелочей 0,020...0,025, для кислот — 0,010...0,015;

t^o — стандартная температура;

t — температура опыта.

Эквивалентной электрической проводимостью называется электропроводность столба жидкости, содержащего 1 моль-экв растворенного вещества, заключенного между электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 см (рис. 4.15).

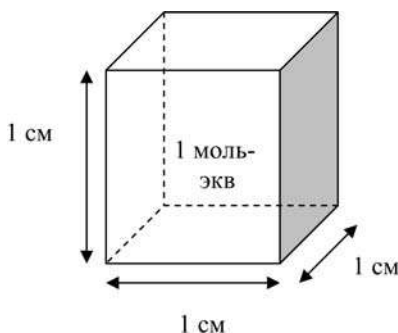


Рис. 4.15. Единица эквивалентной электропроводности

Эквивалентная электропроводность обозначается буквой λ (лямбда). Размерность эквивалентной электропроводности:

$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}$, $(\text{см}^2 / (\text{Ом} \cdot \text{моль-экв}))$.

Между удельной электропроводностью и эквивалентной имеется следующая зависимость:

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C}, \quad (4.21)$$

где C — молярная концентрация эквивалента электролита, моль-экв/дм³.

Подставляя удельную электропроводность, выраженную уравнением 4.19, в уравнение 4.21, можно получить:

$$\lambda = \alpha \cdot F (U + V). \quad (4.22)$$

Так же как и удельная электропроводность, эквивалентная электропроводность изменяется с изменением концентрации электролита, скорости перемещения ионов и температуры.

Графически зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации может быть выражена кривыми, представленными на рис. 4.16.

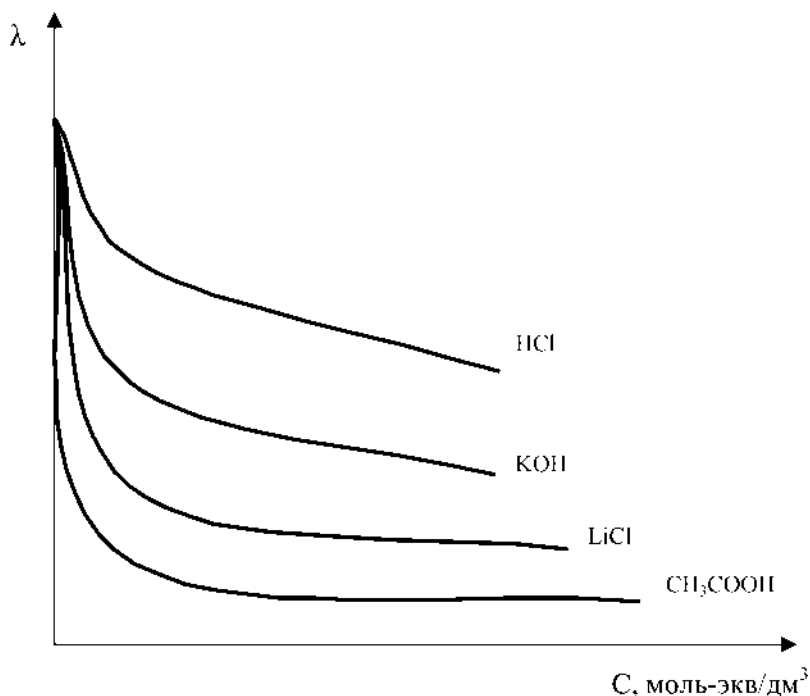


Рис. 4.16. Зависимость эквивалентной электрической проводимости растворов от концентрации электролитов

С понижением концентрации эквивалентная электрическая проводимость возрастает и в очень разбавленных растворах (при бесконечном разбавлении) приближается к некоторой предельной величине — λ_o . Эта величина называется «эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении». Уравнение, выражающее зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации, имеет вид:

$$\lambda = \lambda_o - a \cdot \sqrt{C}, \quad (4.23)$$

где λ_o — предельная эквивалентная электрическая проводимость сильного электролита при бесконечном разбавлении;
 a — константа.

Объяснение характера этой зависимости может быть проведено аналогично объяснению характера зависимости χ от C .

Поскольку при очень малых концентрациях степень диссоциации стремится к единице, уравнение (4.22) можно записать:

$$\lambda_o = F(U + V), \quad (4.24)$$

где λ_o — электропроводность при бесконечном разбавлении.

Раскрывая скобки, получим:

$$\lambda_o = FU + FV. \quad (4.25)$$

Введя обозначение FU через l_κ , FV через l_a , будем иметь:

$$\lambda_o = l_\kappa + l_a, \quad (4.26)$$

где l_κ и l_a — называются подвижностями ионов (катионов и анионов, соответственно).

При сравнении эквивалентных электропроводностей в очень разбавленных растворах ряда электролитов, имеющих общий ион, наблюдается следующая закономерность: каждый ион обуславливает определенную часть эквивалентной электропроводности независимо от природы другого находящегося в растворе иона.

Эта закономерность, получившая название закона независимости движения ионов Кольрауша, позволяет рассматривать эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении как сумму подвижности катионов и анионов. В табл. 6 при-

ложения приводятся подвижности некоторых ионов при 25 °С. Как следует из приведенных данных, ионы H^+ и OH^- имеют аномально высокие подвижности, что объясняется особым механизмом электрической проводимости раствора в присутствии этих ионов.

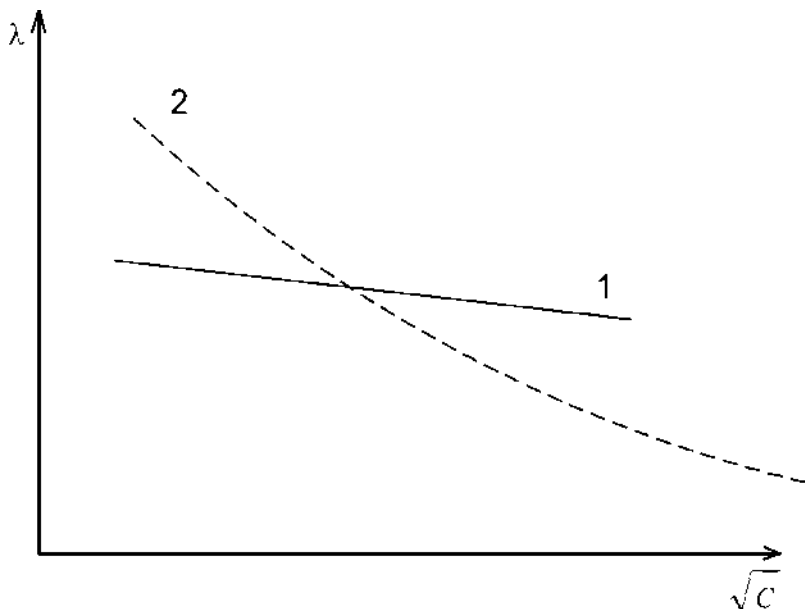


Рис. 4.17. Зависимость эквивалентной электрической проводимости раствора от концентрации: 1 — сильного электролита; 2 — слабого электролита

Зависимость эквивалентной электрической проводимости от концентрации, представленная на рис. 4.17, объясняется теорией Дебая-Хюккеля, развитой Онзагером. Уменьшение эквивалентной электрической проводимости эта теория объясняет эффектами *электрофоретического и релаксационного торможения*. Оба эффекта связаны с существованием вокруг иона ионной атмосферы из противоположно заряженных ионов. Электрофоретический эффект вызывается тем, что центральный ион под действием электрического поля движется в одном

направлении, а ионная атмосфера, имеющая противоположенный заряд, — в противоположенном и тормозит движение иона. Релаксационное торможение обусловлено разрушением и формированием ионной атмосферы — процессами, проходящими при движении ионов.

Предельная эквивалентная электрическая проводимость λ_o может быть представлена суммой предельных электрических проводимостей или предельных подвижностей ионов

$$\lambda_o = \lambda_{o(+)} + \lambda_{o(-)}, \quad (4.27)$$

где $\lambda_{o(+)}$ и $\lambda_{o(-)}$ — предельная эквивалентная электрическая проводимость, или предельная подвижность соответственно катиона и аниона.

Закон аддитивности электрической проводимости растворов электролитов установлен Кольраушем в 1879 г. еще до появления теории электролитической диссоциации. Соотношение (4.27) называют также *законом независимости движения ионов*.

Зависимость электрической проводимости от концентрации слабых электролитов имеет более сложный характер (см. рис. 4.17, крив. 2), чем сильных (крив. 1). Это объясняется тем, что на электролитическую проводимость слабых электролитов влияет не только электрофоретический и релаксационный эффекты, как это наблюдается у сильных электролитов, но и увеличение степени диссоциации электролита с разбавлением раствора. Данные по электрической проводимости слабых электролитов часто используются для определения степени диссоциации α :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_o} \quad (4.28)$$

и константы диссоциации слабого электролита K :

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)} \cdot C. \quad (4.29)$$

Электролитическая проводимость растворов с ростом температуры повышается. В водных растворах это повышение составляет 2–2,5% на 1 °С.

Схема установки для определения электрической проводимости. Большинство измерений электрической проводимости растворов проводится с использованием *переменного тока*. Применение постоянного тока оказывается неудобным, так как прохождение постоянного тока через электролит сопровождается явлением *поляризации* за счет электролиза. Поскольку направление переменного тока меняется около 1000 раз в секунду, поляризация полностью устраняется.

Определение электропроводности электролитов проводится с помощью мостика Уитстона или Кольерауша (рис. 4.18).

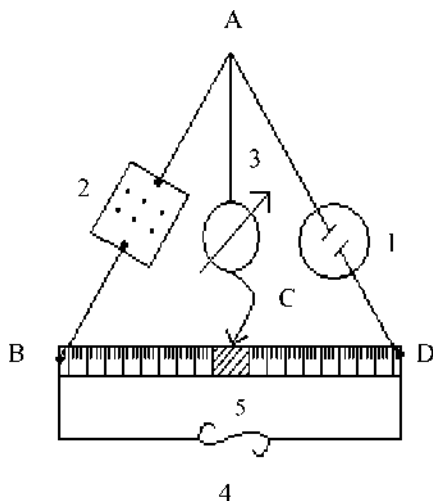


Рис. 4.18. Мостик Уитстона:

- 1 — специальный сосуд с платиновыми электродами; 2 — магазин сопротивлений; 3 — регистрирующий прибор; 4 — источник переменного тока; 5 — подвижный контакт

Электролит помещается в специальный сосуд (1) с платиновыми электродами. Источником (4) переменного тока может служить индукционная катушка или механический генератор высокой частоты; используется также ламповый генератор. В тех случаях, когда не требуется особой точности, например при измерениях электропроводности для аналитических или

технических целей, можно применять питание от сети частотой порядка 50 периодов в секунду.

В систему включаются магазин (2) сопротивления и регистрирующий прибор (3). Им может быть телефон, бифилярный нуль-инструмент или осциллограф, а также электронный индикатор нуля и аналогичные устройства.

Реохорд BD представляет собой проволоку, натянутую на метровую линейку или цилиндрический барабан из шифера. В точке С находится подвижный контакт (5).

Измерение электрической проводимости проводится в следующем порядке. После того как схема собрана и проверена преподавателем, на магазине сопротивлений вводится определенное сопротивление и подвижный контакт передвигается до тех пор, пока прибор (3) не зарегистрирует отсутствие тока в контуре АС.

Сопротивление магазина должно подбираться таким, чтобы точка равновесия была примерно на середине реохорда. В этом случае ошибка измерений будет минимальной. При отсутствии тока в контуре АС имеет место равенство:

$$\frac{R_x}{R_o} = \frac{DC}{BC}, \quad (4.30)$$

где R_x — сопротивление сосуда с электролитом;

R_o — сопротивление магазина.

Тогда:

$$R_x = R_o \cdot \frac{DC}{BC}. \quad (4.31)$$

В настоящее время при измерении электропроводности растворов широко используются реохордные мосты, магазины сопротивления типов Р-517М; Р-58 и т. д.

Промышленность выпускает комплектные приборы для определения электрической проводимости растворов — мосты переменного тока и кондуктометры. Некоторые из них, например “Импульс” КЛ 1-2, имеют цифровой отсчет показаний в единицах удельной электрической проводимости.

Конструкция измерительных ячеек весьма разнообразна. В прямой кондуктометрии обычно применяют ячейки с жестко закрепленными в них электродами (рис. 4.19, а). В методах кондуктометрического титрования наряду с ячейками этого типа часто используют так называемые погружные электроды (рис. 4.19, б), позволяющие проводить титрование в любых сосудах, в которых можно разместить электроды.

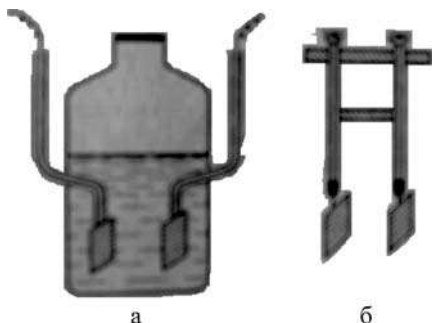


Рис. 4.19. Типы электродов, используемых в кондуктометрии:
а) ячейка с жестко закрепленными электродами;
б) погружные электроды

Экспериментально измеряемая величина сопротивления раствора зависит не только от размера электродов и расстояния между ними, но и от их формы и взаимного расположения, объема раствора и других факторов, которые не всегда поддаются точному учету, так как токопроводящим является не только тот объем раствора, который заключен между электродами. Действительная электрическая проводимость раствора не зависит от формы или взаимного расположения электродов или каких-либо других факторов, а определяется только концентрацией раствора, природой компонентов и температурой. Истинная электрическая проводимость χ пропорциональна экспериментально измеренной величине χ^1 :

$$\chi = K \cdot \chi^1, \quad (4.32)$$

где K — константа сосуда (электролитической ячейки).

Константа сосуда очень важная характеристика ячейки. Она зависит от формы сосуда, площади электродов и расстояния между ними, объема раствора, проводящего ток. Ее находят экспериментально по электрической проводимости стандартных растворов с хорошо известными значениями χ в широком диапазоне концентраций и температуры. Обычно в качестве стандартных используют водные растворы хлорида калия.

4.2.2. Прямая кондуктометрия

Методы прямой кондуктометрии основаны на том, что в области разбавленных растворов и умеренно концентрированных электрическая проводимость растет с увеличением концентрации электролита. В практической работе обычно используют заранее построенную градуировочную кривую зависимости электрической проводимости раствора от концентрации тех или иных электролитов. Поскольку подвижности ионов отличаются незначительно (см. табл. 6 прил.) кондуктометрические измерения дают информацию в лучшем случае об общей концентрации ионов в растворе. Незначительная селективность кондуктометрического метода является существенным недостатком прямой кондуктометрии и ограничивает его применение.

Несмотря на указанный недостаток прямое измерение электрической проводимости является наиболее эффективным методом контроля качества дистиллированной воды в лабораториях, технической воды в тонких химических и фармацевтических производствах, в технологии водоочистки и оценки загрязненности сточных вод, теплотехнике (питание котлов) и т. д. Кондуктометрические датчики с успехом применяются в автоматизированных схемах контроля производства в некоторых отраслях химической, текстильной и пищевой промышленности, гидроэлектрометаллургии и т. д. Методы прямой кондуктометрии используют для контроля качества молока, различных напитков и пищевых продуктов.

Простота и высокая точность кондуктометрических измерений, возможность использования в автоматизированных схе-

мах контроля и управления и другие достоинства метода прямой кондуктометрии вызывают большой интерес к нему и в настоящее время. Однако прямые кондуктометрические измерения весьма чувствительны к влиянию примесей, особенно ионов H^+ и OH^- в связи с их высокой подвижностью по сравнению с другими ионами.

Прямая кондуктометрия используется для определения физико-химических свойств веществ, в частности, для определения степени и константы диссоциации электролитов, растворимости и произведения растворимости малорастворимых соединений. Прямая кондуктометрия может быть использована для исследования кинетики химических реакций, если участниками или продуктами реакции являются ионы.

4.2.3. Кондуктометрическое титрование

Измерение электрической проводимости растворов широко применяют в титриметрическом титровании для определения момента эквивалентности (кондуктометрическое титрование). В методах кондуктометрического титрования измеряют электропроводность раствора после добавления небольших порций титранта и определяют точку эквивалентности графическим методом с помощью кривой титрования в координатах χ — V (титранта). В методе могут быть использованы такие реакции, в ходе которых достаточно заметно изменяется электрическая проводимость раствора или происходит резкое изменение (обычно увеличение) электрической проводимости после точки эквивалентности.

Кондуктометрическое титрование — метод анализа, в котором точку эквивалентности устанавливают по резкому изменению электропроводности при титровании. Применение титранта, способного взаимодействовать только с определяемым ионом, повышает селективность метода. Точку эквивалентности находят по кривой титрования $\chi = f(V)$.

Применяют четыре типа реакций — кислотно-основного и окислительно-восстановительного взаимодействия, комплексообразования и осаждения. Вид кривой титрования зависит от

природы взаимодействующих электролитов и подвижности ионов в растворе.

Условия выполнения анализа

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

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

3. Электропроводность раствора зависит от температуры и увеличивается на 2% при повышении температуры на 1°C, поэтому при измерениях обязательно термостатирование кондуктометрической ячейки.

4. Скорость перемешивания раствора должна быть постоянной.

Установка для определения электропроводности. Схема установки для кондуктометрического титрования представлена на рис. 4.20.

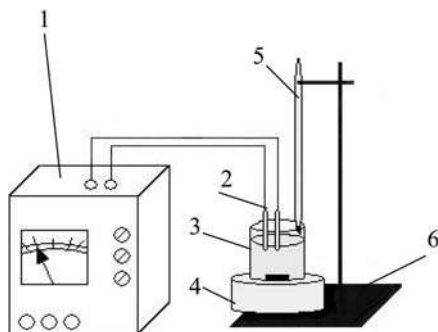


Рис. 4.20. Схема установки для кондуктометрического титрования:

- 1 — прибор для измерения сопротивления (мост Уитстона);
- 2 — платиновые электроды; 3 — электролитическая ячейка;
- 4 — магнитная мешалка; 5 — бюретка с титрантом; 6 — штатив

Измерение электропроводности растворов электролитов практически сводится к измерению их сопротивления. Наибольшее значение имеет метод, основанный на применении переменного тока. Измерение проводят по схеме моста Уитстона (см. рис. 4.19).

Электроды. Применяется система двух одинаковых платиновых электродов. Материал электродов существенно влияет на сопротивление раствора, поэтому при измерениях это влияние должно быть сведено к минимуму. Платина характеризуется наименьшим поляризационным сопротивлением, поэтому снижает поляризацию раствора и электродов.

В зависимости от природы реагирующих веществ ход кривых титрования будет иметь различный вид (рис. 4.21).

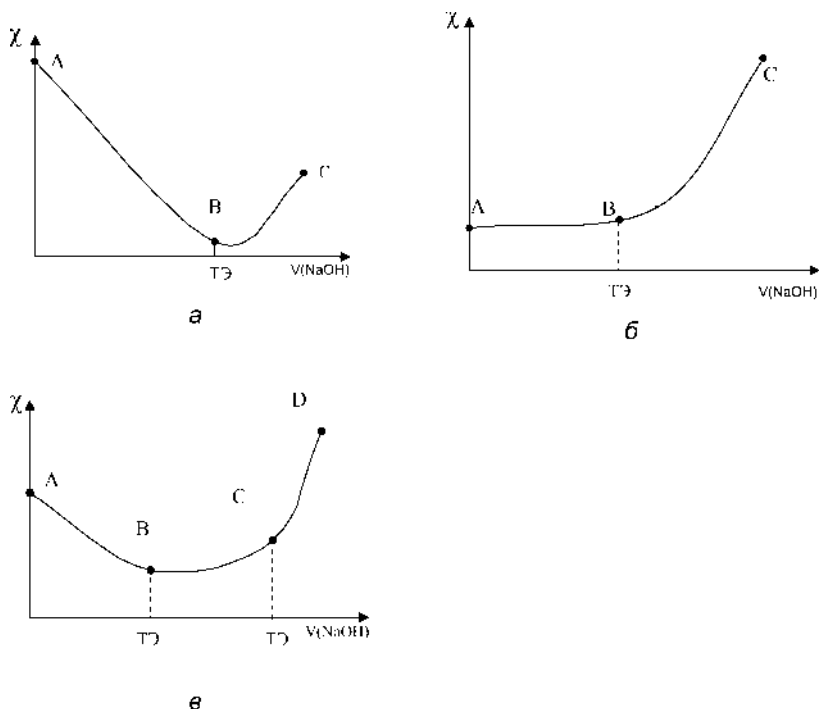


Рис. 4.21. Кислотно-основное кондуктометрическое титрование раствором NaOH:

а) сильной кислоты; б) слабой кислоты; в) смеси сильной и слабой кислот; ТЭ — точки эквивалентности

Кондуктометрическое титрование имеет обширную область применения. Сильные минеральные кислоты в водном растворе титруются щелочью в диапазоне $0,5-10^{-4}$ моль/дм³, также титруются щелочи сильными кислотами. Легко титруются кислоты средней силы и многие органические кислоты. Слабые основания титруются сильными и слабыми кислотами. Практическое значение имеет титрование солей слабых оснований (аммония, аминов и др.) и сильных кислот растворами щелочей. Аминокислоты титруются также растворами щелочей.

Кондуктометрически могут быть оттитрованы смеси слабых кислот, смеси слабых оснований, а также смеси слабых кислот и слабых оснований с солями слабых кислот и солями слабых оснований, соответственно.

Возможности применения кондуктометрии расширяются при использовании токов высокой частоты.

Общая характеристика метода. Кондуктометрические методы характеризуются высокой экспрессностью, простотой и доступностью измерительных приборов, удобством работы и достаточной точностью. Ценной особенностью этих методов является возможность проведения автоматического и дистанционного анализов.

Прямые кондуктометрические измерения имеют погрешность 1–2%, кондуктометрического титрования — 2–3%. Термостатирование процесса существенно увеличивает точность определения.

Лабораторная работа № 14

Определение постоянной электролитической ячейки

Постоянная электролитической ячейки представляет отношение l/S в уравнении (4.18). Ее значение определяется опытным путем. С этой целью в сосуд заливается раствор электролита, удельное сопротивление или удельная электропроводность которого известны, например, раствор KCl (раствор KCl концентрацией 0,01н имеет удельную электропроводность при температуре 25 °С = $0,001413 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). С помощью прибора определяется сопротивление или электрическая проводимость раствора и рассчитывается постоянная прибора K .

Приборы и реактивы:

1. Реохордный мост типа Р-38 или кондуктометр.
2. Стекланный стаканчик вместимостью 50 см³.
3. Магнитная мешалка.
4. Водяной термостат.
5. Термометр.
6. Платиновые электроды.
7. Раствор KCl концентрацией 0,0100н.

Порядок выполнения работы

На столик магнитной мешалки устанавливается сосуд с водой, имеющий определенную температуру. Стаканчик ополаскивается 0,01н раствором KCl, а затем заливается раствором 0,01н KCl, в который вставляются платиновые электроды. Объем раствора должен быть таким, чтобы электроды были полностью погружены в раствор. Стаканчик устанавливается в термостат и с помощью платиновых электродов подключается к клеммам реохордного моста. Включается перемешивание и измеряется сопротивление раствора в соответствии с инструкцией. Измерение повторяют три раза и результаты заносят в таблицу

R_x	$K = \chi(0,01н KCl) \cdot R_{хср}$
R_{x1} R_{x2} R_{x3}	

$$R_{хср} = \frac{R_{x1} + R_{x2} + R_{x3}}{3}.$$

Константа электролитической ячейки рассчитывается по уравнению

$$K = 0,001413 \cdot R_{хср} \quad (4.32)$$

Лабораторная работа № 15

Определение степени и константы диссоциации слабого электролита

Степень диссоциации (α) слабого электролита равна отношению эквивалентной электропроводности раствора слабого

электролита (λ) при данной концентрации к эквивалентной электропроводности раствора этого электролита при бесконечном разбавлении (λ_o):

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_o}. \quad (4.33)$$

В первом приближении для слабых электролитов α равняется степени диссоциации электролита (кажущая степень диссоциации).

По закону разведения Оствальда константа диссоциации (K) слабых электролитов выражается уравнением

$$K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C_{эл}, \quad (4.34)$$

где $C_{эл}$ — концентрация электролита;
 α — степень диссоциации.

Заменяя α отношением электропроводностей, можно выражение (4.34) для константы диссоциации получить в следующем виде:

$$K = \frac{\lambda^2}{\lambda_o(\lambda_o - \lambda)} \cdot C_{эл}. \quad (4.35)$$

Эти уравнения лежат в основе расчета степени диссоциации и константы диссоциации по электропроводности.

Концентрация ионов в растворе рассчитывается по формуле:

$$C_{ион} = C_{эл} \cdot \alpha. \quad (4.36)$$

Цель работы: освоить методику определения степени и константы диссоциации слабого электролита.

Приборы, посуда и реактивы.

1. Кондуктометр.
2. Система платиновых электродов.
3. Кондуктометрическая ячейка.
4. Магнитная мешалка.
5. Водяной термостат.
6. Термометр.

7. Растворы уксусной кислоты концентраций 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4 моль/дм³

8. Растворы муравьиной кислоты тех же концентраций

Порядок выполнения работы

1. Готовится серия растворов слабой кислоты указанных концентраций путем разбавления 0,4 М раствора.

2. Определяется сопротивление приготовленных растворов (не менее 3 раз) и рассчитывается среднее значение $R_{\text{ср}}$.

3. Рассчитывается удельная электропроводность χ по формуле

$$\chi = \frac{K}{R_{\chi_{\text{ср}}}},$$

где K — постоянная электролитической ячейки (см. лабораторную работу № 14).

4. По уравнению $\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C}$ рассчитывается эквивалентная электропроводность для концентрации C .

5. Используя табл. 6 приложения, рассчитывается $\lambda_0 = l_{\kappa} + l_a$ (эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разбавлении).

6. По уравнению $\alpha = \frac{\lambda_1}{\lambda_0}$ рассчитывается степень диссоциации кислоты при различных концентрациях, а по уравнению

$K = \frac{\alpha^2 \cdot C_{\text{эл}}}{1 - \alpha}$ — константа диссоциации слабого электролита и концентрация ионов $C_{\text{ион}}$ ($C_{\text{ион}} = C_{\text{эл}} \cdot \alpha$).

Результаты определений записываются в таблицу:

Кислота	Концентрация	$R_{\chi_{\text{ср}}}$	$\chi = \frac{K}{R_{\chi_{\text{ср}}}}$	$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C}$	$\lambda_0 = l_{\kappa} + l_a$	$\alpha = \frac{\lambda_1}{\lambda_0}$	$K = \frac{\alpha^2 \cdot C_{\text{ион}}}{1 - \alpha}$	$C_{\text{ион}} = C_{\text{эл}} \cdot \alpha$

На основании полученных данных следует сделать вывод о влиянии концентрации слабого электролита на степень и константу его диссоциации.

Лабораторная работа № 16

Определение концентрации сильной кислоты в растворе методом кондуктометрического титрования

Кондуктометрическое титрование — это титрование, при котором точка эквивалентности определяется не по изменению окраски индикатора, а по резкому изменению электропроводности раствора вблизи точки эквивалентности.

Кондуктометрическое титрование, как и титрование с индикаторами, может проводиться по методу нейтрализации, осаждения, комплексонометрии и др.

Изменение электропроводности при титровании может происходить по следующим причинам:

- ион A^+ с подвижностью l_A замещается ионом B^+ с другой подвижностью l_B ;
- изменяется степень диссоциации электролитов в процессе титрования;
- изменяется объем раствора при прибавлении электролита и др.

Эти причины определяют характер получаемых на основе экспериментальных данных зависимостей: электропроводность — объем титранта. В то же время, какая из указанных причин является основной, зависит от состава системы.

Цель работы: ознакомиться с техникой выполнения кондуктометрического титрования, когда конечная точка титрования определяется по моменту наиболее резкого изменения электропроводности (показания прибора). Определить грамм-овое содержание вещества в растворе.

Приборы и реактивы:

1. Реохордный мост типа Р-38 или кондуктометр.
2. Стекланный стаканчик вместимостью 150 см³.
3. Магнитная мешалка.

4. Водяной термостат (роль которого может выполнять стакан, заполненный водой с заданной температурой).

5. Термометр.

6. Бюретка, закрепленная на штативе.

7. Раствор — задача (выдается преподавателем).

8. Рабочий раствор NaOH известной концентрации.

9. Платиновые электроды.

В стеклянный стаканчик заливается определенный объем раствора — 25 мл и вставляются платиновые электроды. Стаканчик вставляется в термостат, установленный на столике магнитной мешалки, и подключается с помощью платиновых электродов к клеммам R_x моста. Включается перемешивание раствора и производится замер сопротивления в соответствии с инструкцией. Затем из бюретки добавляется рабочий раствор NaOH по 0,5–1 мл. После добавления каждой порции раствора и перемешивания жидкости в сосудике измеряется ее сопротивление. Полученные данные заносятся в таблицу и используются для построения графика, где по оси ординат откладывается электропроводность электролита, рассчитанная по соотношению: $X = \frac{1}{R}$, а по оси абсцисс — объем прибавляемого из бюретки раствора электролита (мл).

Объем раствора 0,1л NaOH	Сопротивление R , Ом	Электрическая проводимость λ , Ом ⁻¹	$V_{\text{экв}}(\text{NaOH})$

Определяют точку эквивалентности (см. рис. 4.21) и рассчитывают нормальность раствора кислоты ($N(\text{HAn})$):

$$N(\text{HAn}) = \frac{V_{\text{экв}}(\text{NaOH}) \cdot N(\text{NaOH})}{V(\text{HAn})}$$

и массу кислоты в определенном объеме раствора:

$$m(\text{HAn}) = \frac{N(\text{HAn}) \cdot \mathcal{E}(\text{HAn})}{1000} \cdot V_{\text{р-ра}} \Gamma,$$

где $\mathcal{E}(HAn)$ — эквивалентная масса HAn , г.

По результатам анализа рассчитывают абсолютную и относительную погрешности определения.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие проводники называются проводниками I и II рода? Приведите примеры таких проводников.

2. Что называется степенью диссоциации и константой диссоциации? Какая существует между ними зависимость?

3. Что называется “удельной” и “эквивалентной” электропроводимостью? Какая зависимость существует между этими величинами? Рассчитайте эквивалентную электропроводимость 0,1м раствора муравьиной кислоты, если сопротивление этого раствора равно 280 Ом; а подвижности ионов соответственно равны $l_{\kappa} = 315$; $l_{\alpha} = 32,0$ (см. табл. 6 приложения).

4. Нарисуйте график зависимости удельной и эквивалентной электропроводимости от концентрации. Дайте объяснение этой зависимости.

5. Сформулируйте закон независимости движения ионов (Кольрауша) и дайте его математическую запись.

6. Какая схема лежит в основе кондуктометрических измерений? Что измеряется с помощью этой схемы?

7. Почему при измерении электропроводимости применяется переменный ток?

8. В чем сущность кондуктометрического титрования? Как оно выполняется?

9. В силу каких причин происходит резкое изменение электропроводности в точке эквивалентности?

10. Приведите кривые кислотно-основного титрования для систем:

- сильная кислота — сильное основание;
- слабая кислота — сильное основание;
- слабая кислота — слабое основание.

Объясните характер зависимости для этих случаев титрования.

11. В чем преимущества и недостатки прямой кондуктометрии?

12. Каковы преимущества кондуктометрического титрования перед другими титриметрическими методами?

13. Как и с какой целью устанавливают константу электролитической ячейки?

14. Рассчитать сопротивление 0,001 моль раствора KCl, если площадь электродов (S) равна 0,4 см² и расстояние (l) между ними равно 1 см.

15. Определить массу муравьиной кислоты в 100 мл раствора, если при кондуктометрическом титровании 8 мл раствора 0,5 м раствора NaOH получены следующие результаты:

V(NaOH), мл	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0
$\chi \cdot 10^3, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$	0,856	0,847	0,840	0,930	1,03	1,10	1,19	1,31

Ответ: 1,84.

5. Хроматографические методы анализа (хроматография)

5.1. Основы метода и классификация хроматографических методов анализа

В 2003 г. исполнилось 100 лет с момента открытия одного из наиболее эффективных методов исследования состава сложных многокомпонентных смесей веществ — *хроматографии*. Это открытие принадлежит русскому ботанику М. С. Цвету. Он установил, что считавшийся однородным зеленый пигмент растений — хлорофилл — на самом деле состоит из нескольких веществ. При пропускании экстракта зеленого листа через колонку, заполненную порошком мела (карбоната кальция), и промывании петролейным эфиром он получил несколько окрашенных зон, что свидетельствовало о наличии в экстракте нескольких веществ. М. С. Цвет предложил название метода, ввел основные понятия и термины, разработал аппаратное оформление процесса жидкостной хроматографии, которое с небольшими изменениями применяется и в настоящее время. Сегодня невозможно представить аналитическую химию без хроматографии, и более того, во многих отраслях, особенно органической химии и санитарно-гигиенических исследованиях, анализ веществ на 70–80% представлен хроматографическими методами.

Большинство химических процессов, в том числе и химический анализ, включает стадию разделения смесей на индивидуальные компоненты. Хроматографический метод, являясь универсальным методом разделения, основан на различии в распределении компонентов смесей между двумя фазами. Одна из фаз —

неподвижный слой твердого вещества или жидкости с большой поверхностью (*неподвижная фаза — НФ*), другая фаза (*подвижная — ПФ*) — поток жидкости или газа, фильтрующегося через неподвижный слой. Процесс разделения состоит из повторения большого числа элементарных актов сорбции (поглощение) — десорбции (выделение) компонентов смеси. Поскольку скорости сорбции и десорбции для разных молекул хоть немного, но отличаются, то после повторения большого числа элементарных актов происходит разделение смеси на отдельные компоненты. Причиной неодинакового распределения может быть различие компонентов смеси в адсорбционной способности, растворимости, реакционной способности, склонности к конденсации и т. д.

Схема хроматограммы представлена на рис. 5.1.

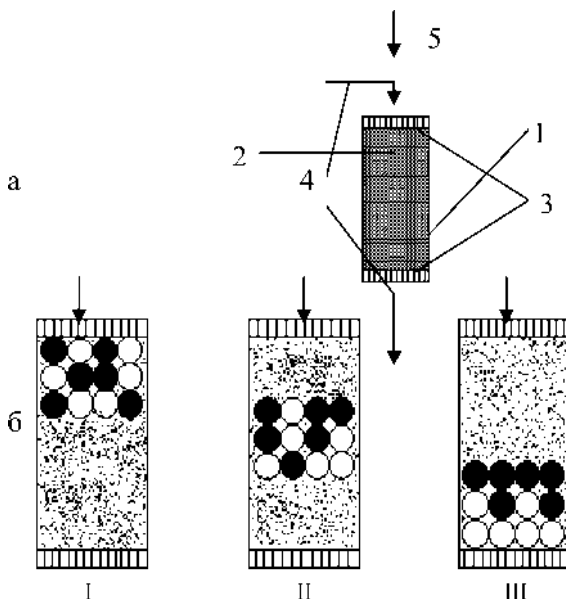


Рис. 5.1. Принципиальная схема хроматографического разделения:
 а) колонка: 1 — корпус; 2 — сорбент; 3 — фильтры; 4 — вход и выход подвижной фазы; 5 — вход разделяемой смеси;
 б) стадии размывания зон при разделении реальной пробы вследствие отклонения скорости перемещения отдельных молекул от средней скорости для данного вида молекул

Хроматографию можно определить как процесс разделения веществ, основанный на многократном повторении актов сорбции и десорбции вещества при перемещении его в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента.

Компоненты подвижной фазы непрерывно вступают в контакт с новыми участками сорбента и часть их сорбируется; сорбированные компоненты контактируют со свежими порциями подвижной фазы и частично десорбируются. Энергия взаимодействия компонентов смеси с неподвижной и подвижной фазами неодинакова, и, как следствие, скорости перемещения компонентов смеси вдоль подвижной фазы различаются, что приводит к их разделению.

Основные преимущества хроматографических методов по сравнению с другими методами разделения:

- ✓ возможность разделения близких по свойствам веществ;
- ✓ высокая эффективность разделения, экспрессность, воспроизводимость, универсальность, возможность автоматизации;
- ✓ возможность идентификации компонентов смеси и изучения их физико-химических свойств;
- ✓ высокая чувствительность, широкий предел определяемых концентраций веществ;
- ✓ возможность сочетания с другими физико-химическими методами анализа;
- ✓ применимость для контроля и автоматического управления технологическими процессами.

В настоящее время существует много вариантов хроматографии, которые классифицируются в зависимости от:

- ✓ агрегатного состояния используемой подвижной фазы;
- ✓ природы взаимодействия в слое сорбента;
- ✓ способа проведения хроматографического разделения.

По агрегатному состоянию неподвижной и подвижной фаз существуют следующие виды хроматографии:

- *газовая*: неподвижная фаза — твердое мелкодисперсное вещество, подвижная фаза — газ;
- *газожидкостная*: неподвижная фаза — жидкость, подвижная — газ;

– *жидкостная*:

а) жидкостная адсорбционная: неподвижная фаза — твердое вещество, подвижная фаза — жидкость;

б) жидкостная распределительная: неподвижная фаза — жидкость, подвижная фаза — жидкость.

По природе взаимодействия компонентов смеси с неподвижной фазой (НП) различают:

– *молекулярную хроматографию* — в основе разделения лежит физическая адсорбция (электростатическое взаимодействие);

– *хемосорбционную хроматографию* — в основе разделения лежит химическое взаимодействие (химические реакции). В зависимости от природы взаимодействия хемосорбционная хроматография подразделяется на *ионообменную* (в основе разделения лежат электростатические взаимодействия), *комплексобразовательную* (разделение осуществляется в результате донорно-акцепторного взаимодействия), *осадочную* (в основе разделения — образование осадков), *редоксхроматографию* (в основе разделения лежат окислительно-восстановительные реакции);

– *распределительную хроматографию* — разделение основано на распределении компонентов в двух несмешивающихся жидкостях;

– *ситовую хроматографию* — разделение основано на различии в размерах молекул и компонентов смеси;

– *капиллярную хроматографию* — в основе разделения лежит капиллярная конденсация (образование жидкой фазы в порах и капиллярах сорбента при поглощении паров вещества).

По форме проведения хроматографического разделения различают:

– *колоночную хроматографию* — разделение проходит в трубке (колонке);

– *бумажную хроматографию* — разделение осуществляется на фильтровальной бумаге;

– *тонкослойную хроматографию* — разделение производится на пластинке с тонким слоем сорбента;

– *капиллярную хроматографию* — разделение происходит в капиллярной трубке.

По цели проведения процесса различают:

– *аналитическую хроматографию* (установление качественного и количественного состава вещества);

– *неаналитическую хроматографию* (исследование физико-химических свойств сорбируемых веществ — сорбатов: давление пара, теплота растворения, коэффициенты активности и др.);

– *препаративную хроматографию* (получение веществ в чистом и особо чистом виде);

– *промышленную хроматографию* (получение индивидуальных веществ, например, лекарственных препаратов в больших количествах);

Каждый хроматографический метод по мере развития сопровождается возникновением новых вариантов.

По способу относительного перемещения фаз различают *фронтальную, проявительную, или элюентную, и вытеснительную хроматографию*.

Фронтальный метод хроматографии — это простейший по методике вариант хроматографии. Он состоит в том, что через колонку с адсорбентом непрерывно пропускают анализируемую смесь, например, А и В в растворителе S (solvent). В растворе, вытекающем из колонки, определяют концентрацию каждого компонента и строят график в координатах: концентрация вещества С — объем раствора V, прошедшего через колонку. Эту зависимость обычно называют *хроматограммой*, или *выходной кривой* (рис. 5.2).

Вследствие сорбции веществ А и В сначала из колонки будет вытекать растворитель S, затем растворитель S и менее сорбирующийся компонент А, а затем и компонент В, и через некоторое время состав раствора при прохождении через колонку меняться не будет. Фронтальный анализ используется редко. Он применяется для очистки растворителя от примесей, если они сорбируются значительно лучше, чем растворитель, или для выделения из смеси наименее сорбирующегося вещества (ве-

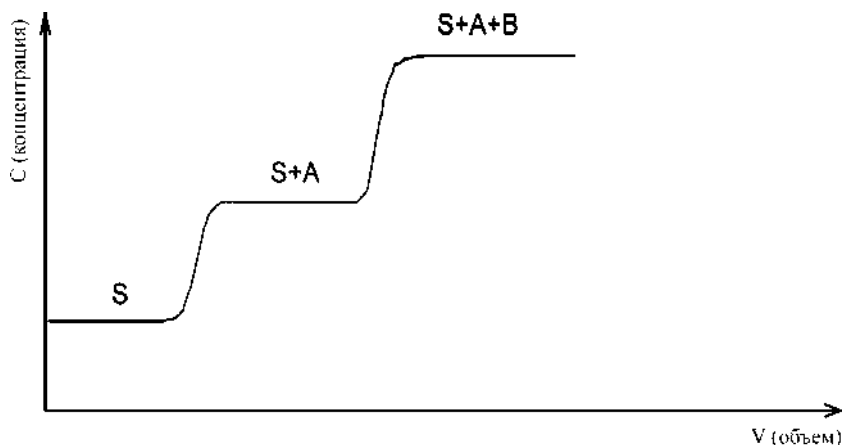


Рис. 5.2. Выходная кривая фронтального анализа

щество А). *Проявительный (элюентный) метод* состоит в том, что в колонку вводят порцию анализируемой смеси, содержащей компоненты А и В в растворителе S, и колонку непрерывно промывают растворителем или газом-носителем. При этом компоненты анализируемой смеси разделяются на зоны: хорошо сорбирующее вещество В занимает верхнюю часть колонки, а менее сорбирующийся компонент А будет занимать нижнюю часть. Типичная выходная кривая изображена на рисунке 5.3.

В газе или растворителе, вытекающем из колонки, сначала появляется компонент А, далее чистый растворитель, а затем компонент В. Чем больше концентрация компонента в смеси, тем выше пик и больше его площадь. Это составляет основу количественного хроматографического анализа. Проявительный метод дает возможность разделять сложные смеси и применяется чаще. Недостатком метода является уменьшение концентрации выходящих растворов за счет разбавления растворителем или газом-носителем.

Вытеснительный метод состоит в том, что анализируемую смесь компонентов в растворителе вводят в колонку и промывают раствором вещества Д (вытеснитель), который сорби-

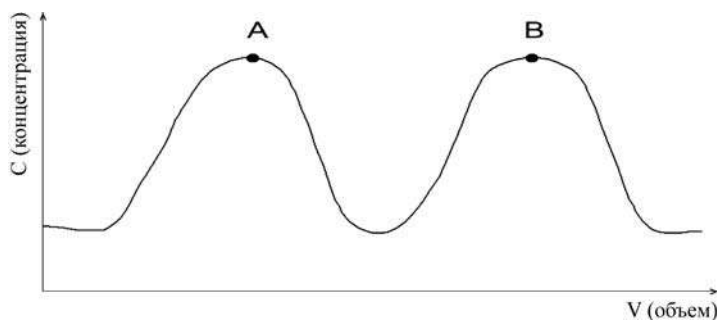


Рис. 5.3. Выходная кривая проявительного (элюентного) анализа

руется лучше, чем любой из компонентов анализируемой смеси. В отличие от проявительного метода концентрация раствора при хроматографировании не уменьшается. Недостатком вытеснительного метода является частое наложение зоны одного вещества на зону другого, так как зоны компонента в этом методе не разделены зоной растворителя (рис. 5.4).

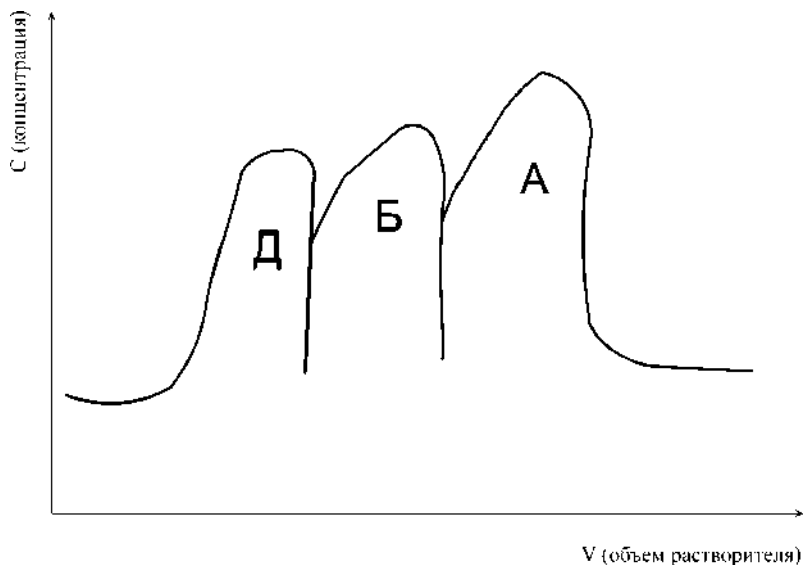


Рис. 5.4. Выходная кривая вытеснительного метода

5.2. Газовая хроматография

Газовая хроматография — метод разделения летучих термостабильных соединений, основанный на распределении веществ между фазами, одна из которых — газ, другая — твердый сорбент (газоадсорбционная хроматография, ГАХ) или вязкая жидкость, закрепленная на твердом носителе (газожидкостная хроматография, ГЖХ). Газ, с помощью которого анализируемая смесь вводится в колонку, является *элюентом*. Разделение компонентов смеси происходит вследствие различной адсорбционной способности или растворимости анализируемых веществ при движении их газообразной смеси в колонке с потоком подвижной фазы вдоль неподвижной фазы.

Объекты анализа в газовой хроматографии — газы, жидкости и твердые вещества с молекулярной массой $M_r < 400$ и температурой кипения ≤ 300 °С. При хроматографическом разделении анализируемые соединения не должны подвергаться деструкции.

Особенность ГАХ состоит в том, что в качестве неподвижной фазы применяют адсорбенты с высокой удельной поверхностью. Распределение веществ между подвижной и неподвижной фазами определяется процессом адсорбции. Адсорбция молекул из газовой фазы происходит за счет межмолекулярного взаимодействия, имеющего электростатическую природу. В качестве адсорбентов в методе ГАХ применяют активированный уголь, силикагели, оксид алюминия, полимерные соединения (полисорб, хромсорб, порапак).

К адсорбентам предъявляются следующие требования:

- ✓ широкие пределы удельной поверхности;
- ✓ селективность по отношению к определяемым компонентам смеси;
- ✓ химическая инертность;
- ✓ химическая и геометрическая однородность;
- ✓ механическая прочность.

В аналитической практике чаще применяют метод ГЖХ. Механизм распределения компонентов смеси между газом-носителем и неподвижной жидкой фазой основан на их избирательной абсорбции тонкой пленкой жидкости, закрепленной на инертном твердом носителе. Компоненты анализируемой смеси в соответствии с коэффициентами распределения K_p селективно удерживаются неподвижной фазой. Коэффициент распределения — отношение концентрации вещества в неподвижной жидкой фазе к его концентрации в подвижной фазе ($C_{пф}$):

$$K_p = \frac{C_{нф}}{C_{пф}}. \quad (5.1)$$

В соответствии с K_p компоненты смеси перемещаются по колонке с различной скоростью. Чем лучше вещество растворяется в неподвижной жидкой фазе, тем выше K_p и меньше скорость движения вещества, тем дольше оно удерживается в колонке.

Известно более 100 жидких фаз. Неподвижная жидкая фаза должна отвечать следующим требованиям:

- √ обеспечивать селективность разделения за счет различной растворимости компонентов смеси;
- √ иметь небольшую вязкость;
- √ быть химически инертной;
- √ образовывать равномерную пленку на носителе.

Различают жидкие фазы трех типов: неполярные (насыщенные углеводороды), умеренно полярные (сложные эфиры, нитрилы) и полярные (полигликоли, гидроксилламины).

Большой выбор жидких фаз, позволяющий работать в широком температурном интервале (20–400°C), делает газо-жидкостную хроматографию наиболее селективным хроматографическим методом разделения не только жидких, но и некоторых твердых соединений. Низкие пределы обнаружения, экспрессность, точность и простота операций обеспечили методу ГЖХ широкое применение для анализа сложных объектов.

Устройство газового хроматографа представлено на рис. 5.5.

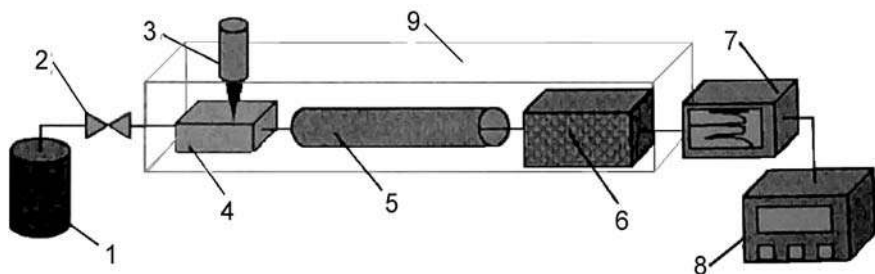


Рис. 5.5. Схема газового хроматографа:

- 1 — баллон с газом-носителем; 2 — редуктор; 3 — система ввода пробы; 4 — испаритель; 5 — хроматографическая колонка; 6 — детектор; 7 — система регистрации аналитического сигнала; 8 — вычислительный интегратор; 9 — термостат

Газ-носитель из баллона (1) непрерывно с постоянной скоростью, которую обеспечивает редуктор (2), поступает в хроматографическую колонку (5). Анализируемая проба системой ввода пробы (3) или через резиновую прокладку испарителя (4) подается в поток газа-носителя. Для мгновенного испарения пробы температура в испарителе поддерживается термостатом (9). Пары анализируемой пробы переносятся газовым потоком в хроматографическую колонку (5), которая также термостатируется в соответствии с условиями анализа. В колонке происходит разделение компонентов анализируемой смеси. Система детектирования состоит из детектора (6) с усилителем сигнала и регистрирующего устройства (7). Сигнал детектора фиксируется системой регистрации и обрабатывается вычислительным интегратором (8).

Выбор *газа-носителя* обусловлен эффективностью хроматографической колонки, чувствительностью и принципом действия детектора.

Газ-носитель должен отвечать следующим требованиям:

- ✓ обеспечивать эффективное разделение компонентов смеси;
- ✓ соответствовать чувствительности и типу детектора;

√ быть химически и адсорбционно инертным по отношению к разделяемым веществам, материалу колонки и детектора;

√ быть химически чистым.

В качестве подвижной фазы применяют гелий, азот, аргон, водород (в момент образования), углекислый газ, воздух.

Система ввода пробы должна обеспечивать высокую точность ввода, минимальный вклад в размывание пиков, хорошую воспроизводимость. Пробу вводят в *испаритель* (устройство для испарения пробы) микрошприцем через уплотняющую мембрану или специально встроенными кранами.

Хроматографические колонки изготавливают из нержавеющей стали, меди, бронзы, стекла, кварца. Материал колонки должен быть инертным по отношению к определяемым веществам. Колонки могут быть U- и W-образные, спиралевидные, прямые. Выбор формы зависит от условий анализа. Различают насадочные (диаметр $d = 3...6$ мм, длина от 1 до 10 м), микронасадочные ($d = 0,2...2$ мм, $l = 10...30$ м) и капиллярные ($d = 0,001...0,2$ мм, $l = 30...100$ м) колонки. Насадочные и микронасадочные колонки заполняют адсорбентом (ГАХ) или сорбентом, поверхность которого обработана вязкой жидкостью — неподвижной фазой (ГЖХ). *Капиллярные* колонки применяются только в газо-жидкостном варианте; носитель неподвижной фазы — стенки колонки.

Газ с разделенными компонентами на выходе из колонки называется *элюатом*. Элюат поступает в систему детектирования.

Детектор регистрирует в потоке газа-носителя разделенные компоненты смеси и преобразуют количество и качество выходящих из колонки газов в определенный аналитический сигнал. Различают интегральные и дифференциальные, потоковые и концентрационные детекторы. Наиболее распространены потоковые катарометры, детекторы пламенно-ионизационный и электронного захвата.

Катарометр — универсальный детектор, действие которого основано на сравнении теплопроводности двух газовых по-

токов: газа-носителя и смеси газа-носителя с анализируемым компонентом.

Пламенно-ионизационный детектор наиболее чувствителен; его действие основано на ионизации органических горючих веществ в воздушно-водородном пламени и измерении величины ионного тока.

Работа *детектора электронного захвата* основана на ионизации газа-носителя электронами. Определяемое соединение захватывает электроны, ионизационный ток детектора уменьшается.

Применение ИК- и масс-спектрометрических детекторов позволяет идентифицировать компоненты смеси не только по времени удерживания, но и по их спектрам. Современные газовые хроматографы могут комплектоваться двумя инжекторами и тремя детекторами на одном блоке хроматографа. Скорость подъема температуры может достигать 50 °С/мин.

Система регистрации сигнала. Электрический сигнал через усилитель поступает на регистрирующий прибор (самопишущий потенциометр). Показания детектора регистрируются в виде хроматограмм. В систему детектирования может быть включен электронный интегратор, измеряющий параметры хроматографических пиков.

Хроматограмма — графическая зависимость сигнала детектора (E) от времени. Основные характеристики хроматограммы — время удерживания, высота или площадь пика (рис. 5.6).

Идентификация. Качественной характеристикой хроматограммы является объем или время удерживания. Объем удерживания ($V_{y\partial}$) — это объем газа, прошедший через колонку с момента ввода пробы до максимального выхода компонента из колонки. Время удерживания ($\tau_{y\partial}$) — время от момента ввода пробы до максимума пика на хроматограмме. Объем удерживания рассчитывают по времени удерживания:

$$V_{y\partial} = \tau_{y\partial} \cdot V, \quad (5.2)$$

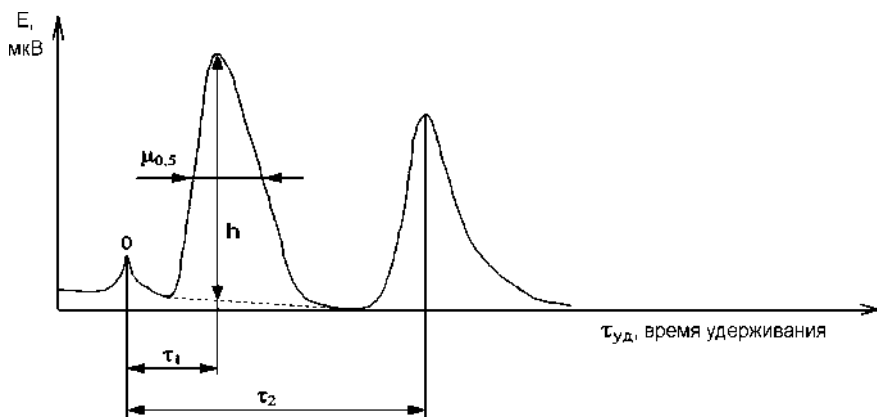


Рис. 5.6. Дифференциальная хроматограмма: $\tau_{\text{уд}}$ — время удерживания вещества; h — высота пика; $\mu_{0,5}$ — ширина пика, измеренная на середине высоты; 0 — момент ввода пробы

где V — объемная скорость газа-носителя, $\text{см}^3/\text{с}$.

Время удерживания зависит от природы вещества, природы и типа сорбента, температуры колонки и испарителя, размеров колонки, природы и скорости газа-носителя.

При идентификации веществ используются:

✓ сравнение времени удерживания определяемого компонента и стандартного вещества при условии, что анализ выполнен в строго идентичном режиме;

✓ сопоставление времени удерживания определяемого компонента с табличными данными;

✓ применение веществ-тестеров, их добавление к пробе увеличивает параметры хроматографического пика.

Количественный анализ. Количественные характеристики хроматограммы — высота и площадь пика. Площадь пика пропорциональна концентрации вещества; ее рассчитывают как произведение высоты пика (h) и ширины ($\mu_{0,5}$), измеренной на середине высоты:

$$S = h \cdot \mu_{0,5}. \quad (5.3)$$

Методы количественного определения

Метод нормировки. Рассчитывают площади всех пиков. Массовую долю каждого компонента в смеси (ω_i , %) вычисляют по формуле

$$\omega_i = \frac{S_i \cdot 100\%}{\sum_{i=1}^n S_i}, \quad (5.4)$$

где S_i — площадь пика определяемого компонента, мм²;

$\sum_{i=1}^n S_i$ — сумма площадей всех пиков, мм².

Метод абсолютной градуировки. Для серии стандартных растворов в идентичных условиях получают хроматограммы и рассчитывают площади пиков. Строят градуировочный график в координатах $S = f(C)$. По хроматограмме анализируемого вещества рассчитывают площадь пика и по градуировочному графику находят его концентрацию. Этот метод наиболее пригоден для серийных анализов.

Метод внутреннего стандарта. В анализируемую пробу вводят известное количество стандартного вещества, образующего на хроматограмме отдельный пик. Измеряют параметры пиков стандартного и анализируемого веществ, рассчитывают площади пиков. Массовую долю компонентов в пробе (ω_i , %) вычисляют по формуле:

$$\omega_i = \frac{S_i}{S_{cm}} \cdot r \cdot 100\%, \quad (5.5)$$

где S_i и S_{cm} — площади пиков анализируемого и стандартного веществ соответственно, мм²;

r — отношение массы стандарта к массе пробы.

Методы ГХ и ГЖХ широко используются для анализа воздуха, промышленных газов, различных классов органических соединений, парфюмерных изделий, лекарственных препаратов и др.

Преимущества газовой хроматографии: простота метода, идеален для анализа газовых проб, возможна автоматизация

процесса анализа и пробоподготовки, наличие программного обеспечения для качественного и количественного анализа. Недостатки метода: не используется для анализа металлов, неорганических и высокомолекулярных соединений, а также соединений, которые имеют высокую температуру плавления.

Лабораторная работа № 17

Анализ смеси спиртов методом газожидкостной хроматографии

Определение основано на непосредственном хроматографировании смеси алифатических спиртов с последующем их детектировании пламенно-ионизационным детектором. Разделение смеси спиртов происходит вследствие различной растворимости компонентов в неподвижной жидкой фазе (полиэтиленгликоль) при движении газообразной смеси в потоке газа-носителя.

Цель работы: овладеть навыками идентификации и определить содержание спиртов в смеси методом газо-жидкостной хроматографии.

Приборы, посуда и реактивы:

1. Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.
2. Хроматографическая колонка (длина 3000 мм, диаметр 4 мм).
3. Неподвижная фаза — полиэтиленгликоль Carbowax 4000 в количестве 15% от массы твердого носителя.
4. Твердый носитель неподвижной фазы — дилатомитовый кирпич с диаметром частиц 0,25–0,50 мм.
5. Газ-носитель — гелий.
6. Микрошприц вместимостью 10 мм³.
7. Металлическая линейка.
8. Анализируемая смесь спиртов.

Условия хроматографирования: температура испарителя 150 °С; температура термостата колонки — 150 °С; температура термостата детектора — 180 °С; скорость газа-носителя и водо-

рода 100 см³/мин; скорость воздуха — 500 см³/мин; скорость движения ленты-самописца — 10 мм/мин.

Порядок выполнения работы

Анализ. Перед выполнением работы необходимо изучить инструкцию к хроматографу, в соответствии с которой включают прибор. После установления на хроматограмме стабильной нулевой линии в канал испарителя микрошприцем вводят анализируемую смесь спиртов, объем пробы — 1,00 мм³. Получают хроматограмму, которая описывает зависимость аналитического сигнала от времени удерживания. Отключают прибор согласно инструкции. По хроматограмме выполняют качественный и количественный анализ. (Вариант хроматограммы представлен на рис. 5.7).

Обработка хроматограммы:

1. По полученной хроматограмме находят время удерживания для каждого компонента смеси:

$$\tau_{уд} = \frac{l}{v}, \quad (5.6)$$

где l — расстояние с момента ввода пробы до появления максимума на хроматограмме, мм;

v — скорость движения ленты-самописца, мм/мин.

2. По времени удерживания идентифицируют спирты, содержащиеся в анализируемой смеси (см. таблицу):

Спирт	$\tau_{уд}$, с	Спирт	$\tau_{уд}$, с
CH ₃ OH	75	C ₄ H ₉ OH	270
C ₂ H ₅ OH	90	Изо-C ₄ H ₉ OH	320
C ₃ H ₇ OH	130	C ₅ H ₁₁ OH	390
Изо-C ₃ H ₇ OH	200	C ₆ H ₁₃ OH	480

3. Методом нормировки находят содержание спиртов в пробе. Для этого измеряют геометрические параметры пиков и рассчитывают площади всех пиков на хроматограмме.

Массовую долю каждого спирта в смеси (ω_i , %) вычисляют по формуле (5.4).

4. Результаты анализа оформляют в виде таблицы.

Спирт	Время удерживания $T_{уд}, c$	Высота пика h , мм	Ширина пика $\mu_{0.5}$, мм	Площадь пика S , мм ²	Массовая доля спирта $\omega, \%$

Полученные результаты проверить у преподавателя и определить абсолютную и относительную погрешность определений по каждому компоненту.

Контрольные вопросы и задачи

1. В чем сущность хроматографического разделения?
2. Каково назначение подвижной и неподвижной фаз?
3. По каким признакам классифицируют хроматографические методы?
4. Каков вид хроматограмм при разделении методами проывительной, фронтальной и вытеснительной хроматографии?
5. Коэффициент распределения вещества А больше, чем вещества В. Какое из веществ выйдет из колонки первым?
6. Что показывает время (объем) удерживания вещества? Это качественная или количественная характеристика вещества?
7. В чем основная причина размывания хроматографического пика?
8. Каковы разновидности метода газовой хроматографии, в чем принципиальное отличие?
9. Каковы основные требования к неподвижной фазе?
10. Каким требованиям должен удовлетворять газ-носитель?
11. Какие физические процессы лежат в основе работы детекторов газовой хроматографии?
12. При определении содержания спиртов в сивушном масле получили хроматограмму со следующими характеристиками:

Вещество	Высота пика, мм	Ширина пика на половине высоты, мм
Этанол	70	11
Н-пропанол	65	10
Н-бутанол	42	8,0

Найти массовую долю каждого спирта в анализируемой смеси.

Ответ: этанол — 43,85%; Н-пропанол — 37,01%; Н-бутанол — 19,13%.

5.3. Жидкостная хроматография

5.3.1 Классификация методов жидкостной хроматографии

Классическая жидкостная хроматография (ЖХ) — метод разделения и анализа сложных смесей, в которой подвижной фазой является жидкость. Метод ЖХ характеризуется более широким кругом анализируемых объектов, чем газовая хроматография (ГХ), поскольку большинство веществ не обладает достаточной летучестью, многие неустойчивы при высокой температуре (особенно высокомолекулярные соединения) и разлагаются при попытке перевести их в газообразное состояние.

Особенности различных вариантов ЖХ обусловлены физико-химическими свойствами жидкой подвижной фазы. Селективность ЖХ определяется двумя факторами – природой подвижной (*элюент*) и неподвижной (адсорбент или жидкость) фаз.

В классическом варианте ЖХ выполняется в стеклянной колонке, до 2 м (погонный метр) заполненной сорбентом (размер частиц $\geq 0,1$ мм). Микрошприцом в хроматограф вводят анализируемую пробу, которая перемещается в колонке под действием непрерывного потока элюента. Скорость прохождения элюента под действием силы тяжести мала, продолжительность анализа значительна, тем не менее такой вариант ЖХ до настоящего времени достаточно широко применяется в лабораторной практике, поскольку не требует дорогостоящего оборудования.

5.3.2. Высокоэффективная жидкостная хроматография

Применение сорбентов с размером зерен 0,01...0,03 мм (10...30 мкм), поверхностно- и объемно-пористых сорбентов с раз-

мерами частиц 5...10 мкм, нагнетательных насосов и высокочувствительных детекторов определило переход от классической к высокоэффективной хроматографии (ВЭЖХ).

Основным элементом ВЭЖХ является хроматографическая колонка, представляющая собой трубку, заполненную пористым адсорбентом, через которую непрерывно течет растворитель (или гомогенная смесь растворителя). Сорбент (наполнитель колонки) удерживается в колонке с двух сторон фильтрами и в ходе процесса разделения остается неподвижным (неподвижная фаза — НФ). Растворитель, перемещающийся относительно НФ (сорбента), называется подвижной фазой (ПФ), или элюентом. При введении в верхнюю часть колонки смеси различных соединений (сорбатов) происходит их движение вдоль колонки. В ходе движения эти молекулы будут диффундировать внутрь пор сорбента и в результате межмолекулярного взаимодействия того или иного типа адсорбироваться на поверхности неподвижной фазы. Интервал времени, в течение которого молекулы находятся в адсорбированном состоянии, определяется энергией межмолекулярного взаимодействия сорбатов с сорбентом. При очень слабой адсорбции молекулы почти все время находятся в растворе подвижной фазы и поэтому перемещаются вниз по колонке со скоростью, незначительно уступающей скорости движения подвижной фазы. Наоборот, при очень сильной адсорбции молекулы почти не отрываются от неподвижной фазы и скорость их перемещения вдоль колоночного пространства крайне мала. С точки зрения хроматографии наиболее оптимальны условия, при которых сила адсорбции промежуточная, а скорость перемещения молекул различного типа по колонке в 2–10 раз меньше скорости движения подвижной фазы.

Разнообразные механизмы взаимодействия молекул сорбатов с неподвижной фазой могут служить основой для классификации вариантов хроматографии.

Если молекулы сорбата связываются с неподвижной фазой (поверхностью сорбента) за счет ван-дер-ваальсовых вза-

имеющихся (дисперсионных, ориентационных, индукционных взаимодействий), координационных, донорно-акцепторных и других, в том числе и за счет реализации водородной связи, то процесс называется *адсорбционной хроматографией* (АХ) (иногда адсорбционно-жидкостной хроматографией (АЖХ), в отличие от адсорбционной газовой хроматографии (АГХ)). Вещества по сорбируемости на данном сорбенте образуют *адсорбционный ряд*, каждый из членов которого вытесняет из сорбента компонент с меньшей сорбционной способностью, и, в свою очередь, вытесняется компонентом, имеющим большую сорбционную способность. Этот вариант хроматографии используется для разделения неэлектролитов. М. С. Цвет использовал именно этот вариант хроматографии для разделения пигментов хлорофилла зеленых листьев.

Такие же типы взаимодействий имеют место и в тех случаях, когда неподвижная фаза жидкая и происходит растворение молекул сорбата в ее объеме, т. е. разделение веществ происходит вследствие их различного распределения между двумя несмешивающимися жидкостями, одна из которых неподвижна (закреплена на твердом веществе — носителе), а другая — подвижная. В качестве неподвижной фазы чаще всего используют воду. Этот вид хроматографии называется *распределительной жидкостной хроматографией* (РЖХ).

При сорбции на твердой поверхности или в жидкости может происходить обмен ионами или лигандами. В этих случаях имеет место *ионообменная или лигандообменная хроматография*. Если процесс ионного обмена сопровождается образованием осадков или комплексов, то эти варианты хроматографии называют *хемсорбционной хроматографией*, т. е. соответственно *осадочной хроматографией* — разделение веществ происходит в результате образования осадков различной растворимости и *комплексообразовательной* — разделение веществ происходит в результате образования комплексов различной устойчивости.

Если сорбция отсутствует, то причиной разделения может служить различие в эффективной скорости диффузии молекул разных размеров внутри пор неподвижной фазы. Такие варианты хроматографии называют *ситовыми* или *эксклюзионными*.

Классификация видов хроматографии по механизму взаимодействия *сорбат—сорбент* достаточно условна, так как очень часто в реальных условиях параллельно могут проходить различные процессы, причем вклад каждого из них зависит от природы разделяемых веществ и состава подвижной фазы.

Весьма распространена классификация, основанная на сравнительной полярности подвижной и неподвижной фаз. При этом различают *нормально-фазовую* хроматографию (НФХ) и *обращенно-фазовую* хроматографию (ОФХ). В НФХ используют полярный адсорбент и неполярные подвижные фазы; в ОФХ — неполярный адсорбент и полярные подвижные фазы. Основным фактор, определяющий удерживание в НФХ, это взаимодействие сорбатов непосредственно с поверхностью или объемом сорбента. В обращенно-фазовой хроматографии, наоборот, подвижная фаза более полярна, чем неподвижная, и удерживание определяется непосредственным контактом молекул сорбата с поверхностью или объемом сорбента без обмена ионами между ними.

В жидкостной хроматографии используются адсорбенты различных типов (полярные и неполярные), которые характеризуются неодинаковой селективностью по отношению к разделяемым соединениям. В качестве сорбентов применяют тонкодисперсные пористые материалы с удельной поверхностью более $50 \text{ м}^2/\text{г}$. Полярные адсорбенты (оксиды кремния и алюминия, алюмосиликаты, цеолиты, флорисил и др.) содержат на поверхности слабокислотные группы, ОН-группы, способные удерживать вещества с основными свойствами. Эти адсорбенты применяются в методе НФХ для разделения веществ со средней полярностью.

Основной недостаток полярных адсорбентов — высокая чувствительность к содержанию воды в растворителе. В методе ВЭЖХ применяют полярные сорбенты с привитыми полярными группами (амины, диолы), что позволяет изменять селективность путем подбора соответствующего элюента.

Неполярные адсорбенты (графитированная сажа, кизельгур) проявляют селективность к полярным соединениям. Применяют также сорбенты с привитыми неполярными фазами (алкилсилильные, углеводородные группы). Такие сорбенты успешно используют для определения многих органических веществ.

В жидкостной хроматографии большое внимание уделяется выбору подвижной фазы, поскольку она оказывает решающее влияние на селективность разделения компонентов, эффективность колонки и продолжительность анализа. Подвижная фаза должна растворять анализируемую пробу, иметь малую вязкость (коэффициенты диффузии компонентов анализируемой пробы должны быть достаточно большими), компоненты пробы не должны разрушаться в ходе анализа.

Растворители, входящие в состав подвижной фазы, должны быть инертными к материалам всех узлов хроматографа, безопасными для человека, применимы для данного детектора и доступны.

Элюирующая эффективность подвижной фазы определяется полярностью растворителя. В НФХ с увеличением полярности растворителя его элюирующая эффективность возрастает; в ОФХ — снижается. Для решения практических задач применяют не индивидуальные растворители, а их смеси. Незначительные добавки второго растворителя, особенно воды, существенно увеличивают элюирующую эффективность подвижной фазы.

Для идентификации компонентов анализируемой смеси необходимо точное фиксирование параметров удерживания веществ, выходящих из колонки; как правило, для этого измеряют объем или время удерживания.

Для разделения и анализа смеси веществ методом жидкостной хроматографии используется сложный аналитический прибор — жидкостный хроматограф, принципиальная схема которого приведена на рис. 5.7.

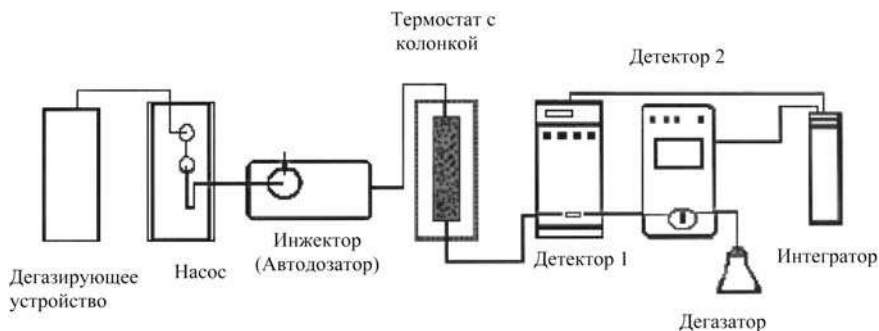


Рис. 5.7. Схема хроматографа для ВЭЖХ

К основным узлам жидкостного хроматографа относятся дегазирующее устройство (гелиевый или вакуумный дегазатор), насос для подачи элюента (изократический, бинарный изократический, бинарный градиентный или градиентный 3-, 4-компонентный), инжекторное устройство (ручной инжектор или автодозатор с широким набором функций), хроматографическая колонка, помещаемая в специальный термостат или термостатированный жакет, детекторы (УФ/вид фотометрический, УФ/вид спектрофотометрический быстросканирующий или с диодной матрицей, флуоресцентный, рефрактометрический, дифференциальный рефрактометрический, кондуктометрический, по малоугловому светорассеянию, электрохимический, масс-спектрометрический и др.), система сбора и обработки данных на базе самописца, интегратора или ПК с программным обеспечением. Кроме того, жидкостные хроматографы имеют различные вспомогательные блоки и системы (например, блок питания, систему термостатирования, блок дегазации, устройство для создания градиентов, насосы, систему для поддержания и измерения давления). Насосы обеспечивают постоянную ско-

рость потока элюента от 0,1 до 10 см³/мин при давлении \approx 400 атм. Тщательное удаление газа из применяемых растворителей необходимо для устранения пузырьков из магистралей перемещения жидкой фазы.

Система может состоять из двух и более детекторов. Идентификация и количественное определение компонентов пробы осуществляется путем калибровки относительно имеющихся стандартов.

Современные жидкостные хроматографы снабжены компьютерной системой обработки результатов определений.

Быстрый массоперенос при высокой эффективности разделения позволяет использовать ВЭЖХ для разделения и определения веществ, содержащих нейтральные молекулы (адсорбционная и распределительная хроматография), разделения и определения ионов (ионообменная хроматография); разделения по фракциям высокомолекулярных соединений (эксклюзионная хроматография). Методами аффинной и лигандообменной хроматографии разделяют биологически-активные вещества и оптические изомеры.

В реальной практике лабораторий контроля качества пищевых продуктов, продовольственного сырья, воды, окружающей среды ВЭЖХ используется очень широко.

Преимущества метода ВЭЖХ:

- ✓ простота проведения анализа;
- ✓ идеален для анализа водных проб;
- ✓ возможность проведения ионного анализа;
- ✓ возможность проведения анализа высокомолекулярных соединений и белков;
- ✓ возможность автоматизации анализа и пробоподготовки;
- ✓ имеется программное обеспечение качественного и количественного анализа.

Недостатки метода ВЭЖХ:

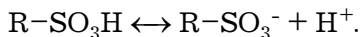
- ✓ требует тщательной пробоподготовки;
- ✓ непригоден для анализа газовых фаз;
- ✓ ограниченная эффективность разделения;

✓ ограниченное применение для ионогенных и сильнополярных соединений.

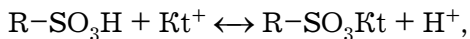
5.3.3. Ионообменная хроматография

В основе ионообменной хроматографии лежит способность высокомолекулярных полиэлектролитов в водных растворах диссоциировать и обмениваться с ионами раствора. Такие высокомолекулярные соединения называются *ионитами* (ионообменными смолами), которые в ионообменной хроматографии выполняют роль неподвижной фазы, которые в зависимости от природы функциональных групп иониты подразделяются на катиониты, аниониты и амфолиты. Их отличие состоит в том, что полимерная матрица содержит группы кислотной природы (катиониты), основной (аниониты) или обладает амфотерными свойствами (амфолиты).

Функциональные группы катионитов $-\text{SO}_3\text{H}$ (сульфокатиониты), $-\text{COOH}$ (карбоксильные катиониты), $-\text{PO}_3\text{H}_2$ (фосфорнокислые катиониты) способны в водных растворах к диссоциации с образованием отрицательно заряженной полимерной матрицы и низкомолекулярного подвижного катиона, который может вступать в реакцию обмена с катионами раствора; при этом изменяется катионный состав раствора. Например, сульфокатионит можно представить как: $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$, где R — высокомолекулярный радикал, $-\text{SO}_3\text{H}$ — функциональная (ионогенная) группа. При контакте катионита с водными растворами происходит диссоциация функциональной группы катионита:

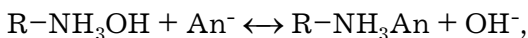


При этом полимерная матрица заряжается отрицательно, а подвижные катионы (H^+) обмениваются с катионами раствора по реакции:



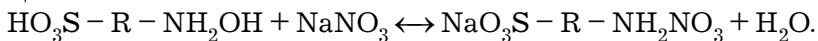
в результате чего катионный состав раствора изменяется. Этот процесс (катионный обмен) часто используется на практике для получения растворов заданного катионного состава, например для снижения жесткости (умягчения) воды.

Функциональными группами анионитов являются группы, обладающие основными свойствами (аминогруппы, пиридиновые основания и др.). При контакте с водными растворами их функциональные группы диссоциируют с образованием высокомолекулярного нерастворимого катиона и подвижных анионов $R-NH_3OH \leftrightarrow R-NH_3^+ + OH^-$, которые могут обмениваться с анионами раствора по реакции:

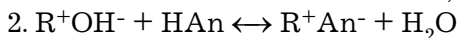
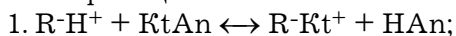


в результате чего изменяется анионный состав раствора.

Амфолиты — иониты, содержащие одновременно группы кислотного и основного характера. На амфолитах протекают реакции обмена катионами и анионами:



Комбинация установки, содержащей колонку с катионитом и анионитом, позволяет изменить как катионный, так и анионный состав раствора. Использование катионита в Н-форме, а анионита в ОН-форме позволяет получить полностью деминерализованную (обессоленную, т. е. дистиллированную) воду. В общем виде процесс получения деминерализованной воды отражается реакциями:



На практике этот способ водоподготовки (ионитный) используется для получения глубокообессоленной воды.

Селективность ионного обмена обуславливается энергией электростатического взаимодействия ионов раствора с ионогенными (функциональными) группами ионита и зависит от радиуса и заряда обменивающихся ионов. Процесс ионного обмена обратимый, и состояние динамического равновесия характеризуется константой ионного обмена. Для реакции $R\bar{A} + B \leftrightarrow R\bar{B} + A$ может быть выражен уравнением:

$$K_{A/B} = \frac{\left[\begin{matrix} B \\ \bar{A} \end{matrix} \right] \cdot \left[\begin{matrix} A \\ B \end{matrix} \right]}{\left[\begin{matrix} B \\ \bar{A} \end{matrix} \right] \cdot \left[\begin{matrix} A \\ B \end{matrix} \right]}, \quad (5.7)$$

где $\left[A \right]$ и $\left[B \right]$ — концентрация (активность) ионов A и B в растворе;

$\left[\bar{A} \right]$ и $\left[\bar{B} \right]$ — то же, но в фазе ионита (черта над символом иона обозначает твердую фазу, т. е. фазу ионита).

Чем больше константа ионного обмена, тем выше селективность сорбции иона в данном ионите. Экспериментально установлены ряды селективности (сродства) ионов к иониту. Для сульфаткатионитов (например, КУ — катионит универсальный) селективность сорбции возрастает с повышением заряда катионов: $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Ti}^{4+}$. Ряды селективности установлены и для анионообменников: $\text{F}^- < \text{OH}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^-$.

Способность ионита к ионному обмену количественно характеризуется обменной емкостью. Различают статическую и динамическую обменную емкость. *Динамическая обменная емкость (ДОЕ)* характеризует количество моль-эквивалентов иона, поглощенного 1 г сухого ионита (весовая емкость моль-эквивалентов/г) или 1 см³ набухшего ионита (объемная емкость, моль-эквивалент/1 см³) при фильтрации раствора электролита через стеклянную трубку, заполненную ионитом (ионообменная колонка — рис. 5.8).

Статическая обменная емкость (СОЕ) характеризует количество моль-эквивалентов ионов, поглощенных ионитом в статических условиях.

В качестве подвижной фазы в ионообменной хроматографии, как правило, используют водные растворы электролитов, поскольку вода обладает уникальными растворяющими и ионизирующими свойствами. В водных растворах компоненты анализируемой смеси находятся в виде ионов; ионогенные группы ионитов (неподвижной фазы) гидратируются и также переходят в частично ионизированную форму. Это обеспечивает быстрый обмен ионов раствора с подвижными ионами (противоионами) ионита. На элюирующие свойства подвижной фазы оказывают влияние рН, ионная сила, содержание органических и неорганических веществ.

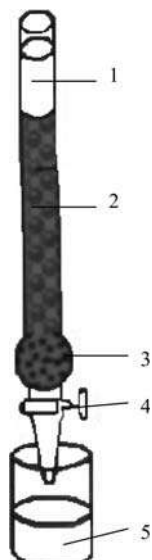


Рис. 5.8. Ионообменная колонка:

1 — стеклянная трубка; 2 — ионит; 3 — стеклянная вата или синтетическое волокно (дренаж); 4 — кран или зажим; 5 — стакан с элюатом

В зависимости от цели размеры ионообменных колонн (диаметр и высота) изменяются от нескольких сантиметров до нескольких метров. Для аналитических целей используются стеклянные трубки диаметром 0,5–2 см и высотой 10–200 см, а для технологических целей (для получения воды требуемого качества, очистки антибиотиков и других лекарственных препаратов от примесей, очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, радионуклидов, сорбции ценных компонентов из производственных растворов и т. д.) используются колонны (ионитные фильтры), размеры которых достигают нескольких метров как в диаметре, так и в высоту. Эффективность ионообменной хроматографии, как аналитической так и технологической, зависит от селективности ионного обмена (константы ионного обмена) и емкости ионита, и в каждом конкретном случае вопрос выбора ионита является очень ответственной задачей.

Для технологических целей используются как природные иониты/алюмосиликаты, цеолиты и др., так и синтетические, полученные в промышленном масштабе. Недостатком ионообменной технологии является необходимость регенерации ионитов, т. е. перевода их в исходную форму после использования ионообменной емкости, а это связано с дополнительными затратами и образованием большого объема сточных вод.

Перед использованием катионообменник переводят в активную H^+ -или Na^+ -форму, анионообменник — в OH^- - или Cl^- форму. Для этого через стеклянную трубку (см. рис. 5.9) пропускают 100–200 см³ раствора хлористоводородной кислоты (для перевода катионита в H^+ -форму) или раствора гидроксида натрия (для перевода анионита в OH^- -форму) концентрацией 1,0 моль/дм³ со скоростью 1–2 капли/с. Катионит отмывают от избытка кислоты дистиллированной водой (200–300 см³) со скоростью пропускания 2–5 капли/с. Анионообменник активируют пропусканием 150 см³ раствора хлорида аммония массовой долей 1,5%.

Готовность ионита к работе проверяют, измеряя pH раствора, вытекающего из колонки (индикатор — метиловый оранжевый или фенолфталеин). Ионит промывают до желтой окраски метилового оранжевого или до обесцвечивания фенолфталеина. Каждую последующую порцию жидкости приливают после того, как уровень предыдущей почти достигает уровня ионита. Следят за тем, чтобы над слоем ионообменника постоянно находилась жидкость. После промывания ионита закрывают кран, оставляют воду в колонке.

По окончании каждого анализа ионообменную смолу регенерируют, восстанавливая ее активную форму. Для регенерации ионообменников проводят обратную ионообменную реакцию, пропуская через катионит раствор кислоты, через анионит — раствор щелочи, после чего избыток реагента удаляют и промывают колонку водой. Таким образом, ионообменные смолы служат много циклов.

В анализе пищевых продуктов метод ионообменной хроматографии применяется для решения следующих задач:

✓ концентрирование металлов с последующим анализом элюата полярографическим, фотоколориметрическим, комплексометрическим и другими методами; эта операция заменяет трудоемкую стадию минерализации пробы;

✓ концентрирование и определение органических кислот и солей хроматографическими методами;

✓ определение суммарного содержания катионов и анионов;

✓ деминерализация (обессоливания, деионизация) воды и водных растворов, биологических жидкостей;

✓ хроматографическое разделение отдельных ионов и соединений основанное на их различном родстве к ионитам.

Характеристика ионитов, выпускаемых в промышленном масштабе приведена в табл. 8 приложения.

5.3.4. Ионная хроматография

Многие методики отделения мешающих ионов и разделения определяемых катионов или анионов с помощью ионообменной хроматографии широко используются в аналитических лабораториях. Однако эти методики имеют ряд недостатков, обусловленных применением для разделения ионитов с высокой обменной емкостью (2–5 ммоль-экв/г). Использование таких ионитов требует больших объемов элюентов высокой концентрации. Разделение проводят в колонках, диаметром 10–20 см, заполненных ионитом с размером зерна 0,1–0,2 см. Элюент через такую колонку обычно движется под действием собственной тяжести, что не позволяет осуществлять разделение быстро и эффективно. В отсутствие универсальных проточных детекторов элюат приходится собирать фракциями определенного объема и каждую из них анализировать обычными химическими и физико-химическими методами. Этих недостатков лишена ионная хроматография.

Для перевода ионообменной хроматографии в ранг высокоэффективной необходим достаточно чувствительный проточный детектор, который в сочетании с насосом высокого давления позволил бы проводить высокоэффективное разделение ионов на мелкодисперсных ионитах (диаметр зерен менее 0,2

мм с очень низкой обменной емкостью – 0,01...0,1 ммоль-экв/г). Особое строение ионита и высокое давление в системе (до 10 МПа) обеспечивают высокую эффективность разделения определяемых ионов.

Метод хроматографии, в котором реализуется ионообменный механизм разделения в сочетании с кондуктометрическим (по электропроводности) детектированием разделяемых компонентов, принято называть *ионной хроматографией* (ИХ). Принципиальная схема ионного хроматографа приведена на рис. 5.9.

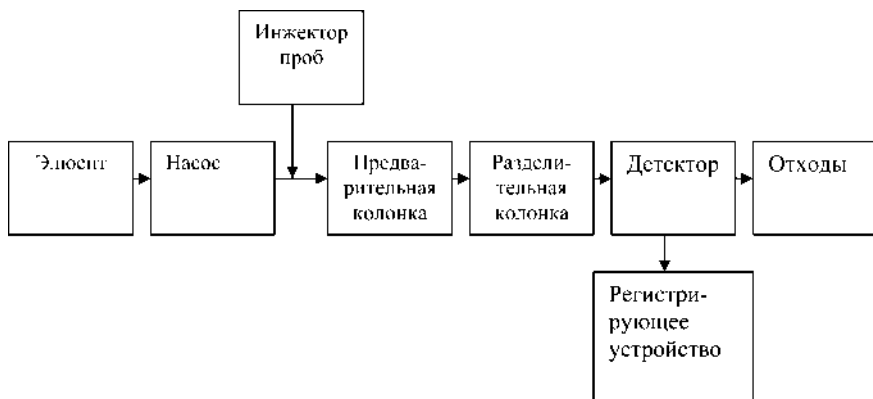


Рис. 5.9. Блок-схема ионного хроматографа

В качестве элюентов используют разбавленные растворы кислот (фосфорная, щавелевая и др) и щелочей (NaOH, KOH). Наряду с кондуктометрическим детектированием используют спектрофотометрическое детектирование в различных областях спектра.

Ионная хроматография вошла в практику в 1975 г. И с тех пор за короткое время превратилась в независимый аналитический метод определения неорганических и органических веществ. В настоящее время ионная хроматография является арбитражным методом анализа при определении содержания анионов в водных растворах. Так, определение шести основных анионов возможно за 15 мин (рис. 5.10).

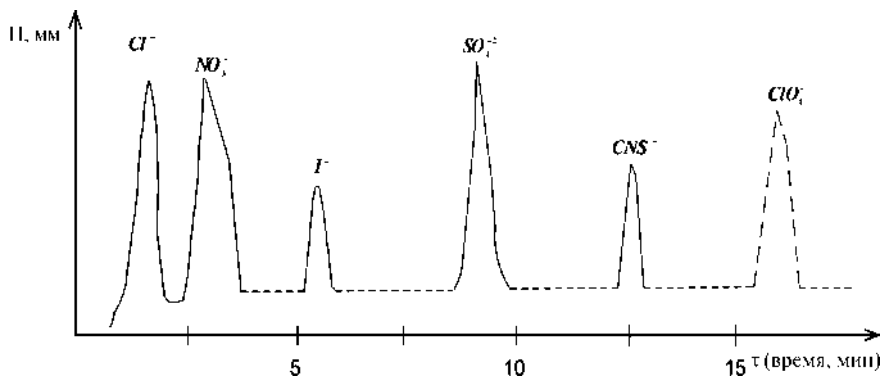


Рис. 5.10. Ионная хроматограмма анионов
(колонка-силосорб; элюент 0,3 — ммоль гидрофталата калия)

Ионная хроматография используется также для анализа щелочных, щелочно-земельных и переходных металлов. Метод характеризуется низкими пределами обнаружения, малым объемом исследуемой пробы (0,2...0,5 мл), высокой чувствительностью и в ряде случаев используется для предварительной подготовки пробы. Наиболее широко метод ионной хроматографии применяется в анализе объектов окружающей природной среды, пищевой промышленности, медицине, геологии, энергетике и т. д.

Метод ограниченно используется для анализа органических соединений, полимеров; не используется для анализа газов.

Лабораторная работа № 18

Определение нитрата натрия в водном растворе методом ионообменной хроматографии

Цель работы: освоить метод ионообменной хроматографии и определить содержание нитрата натрия в водном растворе.

Приборы, посуда и реактивы.

1. Хроматографическая колонка, заполненная катионитом КУ-2 (см. рис. 5.9).
2. Мерная пипетка вместимостью 10 см³.

3. Колба для титрования вместимостью 100 см³.
4. Мерный цилиндр вместимостью 50 см³.
5. Химический стакан вместимостью 100 см³.
6. Покровное стекло.
7. Фиксальный раствор хлористоводородной кислоты концентрацией 0,1000 моль/дм³.
8. Раствор гидроксида натрия концентрацией 0,1 моль/дм³.
9. Раствор хлористоводородной или серной кислоты концентрацией 2,0 моль/дм³.
10. Раствор метилового оранжевого массовой долей 0,1%.

Порядок выполнения работы

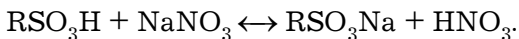
Подготовка хроматографической колонки. Взвешивают [(10...15)±0,1] г ионообменной смолы, помещают в химический стакан, приливают дистиллированную воду так, чтобы она полностью покрыла слой смолы, и оставляют для набухания на 5–6 ч. Набухшую ионообменную смолу помещают в хроматографическую колонку, предварительно заполненную на 1/3 дистиллированной водой (см. рис. 5.9).

Подготовка катионита. Для перевода катионита КУ-2 в активную Н⁺-форму через склянную трубку пропускают 30–40 см³ раствора HCl или H₂SO₄ со скоростью 1–2 капли/с. Затем отмывают дистиллированной водой (100–200 см³) от избытка кислоты. Периодически на покровное стекло отбирают несколько капель элюата и проверяют реакцию среды по метилово-оранжевому. Дистиллированную воду пропускают до нейтрализации элюата (оранжевая окраска индикатора).

Важно, чтобы воздух не попал в хроматографическую колонку и над слоем катионита постоянно находился слой жидкости высотой не менее 2–3 см! При образовании в колонке пузырьков воздуха катионит необходимо взрыхлить.

Проведение ионного обмена. Анализируемый раствор нитрата натрия количественно переводят в подготовленную хроматографическую колонку и пропускают с постоянной скоростью. Элюат собирают в коническую колбу для титрования.

В колонке на поверхности катионита протекает реакция:



Для вымывания элюата через колонку пропускают 50–60 см³ дистиллированной воды. Промывную воду собирают в ту же колбу. Полноту вымывания азотной кислоты проверяют по метиловому оранжевому и промывание заканчивают, когда окраска элюата в присутствии индикатора станет оранжевой. Колонку перекрывают, оставляют над катионитом слой воды.

Анализ. Количество выделившейся азотной кислоты эквивалентно количеству нитрата натрия. Поэтому, оттитровав кислоту раствором гидроксида натрия, можно рассчитать содержание соли в анализируемом растворе. Бюретку заполняют титрантом (NaOH), устанавливают его точную концентрацию по фиксаналу раствора HCl. Титрование выполняют не менее трех раз. Концентрацию щелочи рассчитывают по формуле

$$N(\text{NaOH}) = \frac{N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}.$$

Элюат, собранный в коническую колбу, титруют раствором гидроксида натрия в присутствии метилового оранжевого.

Расчет. По результатам титрования рассчитывают массу нитрата натрия (г) в анализируемом растворе:

$$m(\text{NaNO}_3) = \frac{N(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot \mathcal{E}(\text{NaNO}_3)}{V(\text{NaNO}_3)},$$

где $N(\text{NaOH})$ — молярная концентрация эквивалента NaOH или нормальная концентрация раствора NaOH;

$V(\text{NaOH})$ — объем титранта, см³;

$\mathcal{E}(\text{NaNO}_3)$ — молярная масса эквивалента нитрата натрия, г;

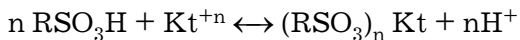
$V(\text{NaNO}_3)$ — объем анализируемого раствора, см³.

Узнав у преподавателя истинную массу NaNO₃ в водном растворе, рассчитывают относительную и абсолютную ошибки определения.

Лабораторная работа № 19

Определение общего содержания солей в жидкости методом ионного обмена

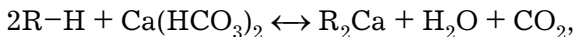
Определение основано на ионном обмене катионов раствора на ионы водорода сильнокислотного катионита КУ-2 в H^+ -форме



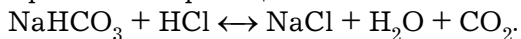
и последующего определения кислоты в растворе, содержание молей эквивалентов которой соответствует количеству эквивалентов соли.

Цель работы: определение общего содержания солей в водопроводной воде или любой другой жидкости с применением реакции ионного обмена.

В связи с тем, что при H -катионировании воды соли угольной кислоты разлагаются с образованием углекислого газа и воды по уравнению:



количество гидрокарбонат-ионов (щелочность) определяют титрованием раствором HCl по реакции:



Сумма величин кислотности и щелочности соответствует общему содержанию солей в растворе.

Приборы, посуда и реактивы:

1. Стеклянная колонка диаметром 1–2 см и высотой 15–20 см (рис. 5.9).
2. Секундомер.
3. Конические колбы, вместимостью 250 см³.
4. Колбы мерные вместимостью 100 см³ — 3 шт.
5. Цилиндры мерные на 10 и 50 см³.
6. Катионит в H^+ -форме.
7. Раствор $NaOH$, 0,1 моль/дм³.
8. Индикатор метилоранж.
9. Пипетка вместимостью 10 или 20 см³.
10. Фиксальный раствор хлористоводородной кислоты 0,100 моль/дм³.

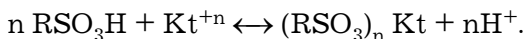
Порядок выполнения работы

Подготовка хроматографической колонки проводится алогично предыдущей работе.

Определение концентрации гидрокарбонатов в растворе. Пипеткой, вместимостью 10 или 20 см³, отбирают исследуемый раствор, переносят его в колбу для титрования, добавляют 2–3 капли метилоранжа и титруют раствором хлористоводородной кислоты до образования розового окрашивания. Титрование повторяют трижды, каждый раз фиксируя объем кислоты, пошедшей на титрование. По результатам титрования рассчитывают моль-экв гидрокарбонатов в растворе по формуле

$$N(\text{гидрокарбонатов}) = \frac{N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{раствора пипетки})}, \text{ моль-экв/дм}^3.$$

Проведение ионного обмена. Ионный обмен проводится в соответствии с методикой, описанной в лабораторной работе № 17 “Определение нитрата натрия в водном растворе методом ионообменной хроматографии”. В данном случае все катионы раствора участвуют в реакции с выделением эквивалентного количества кислоты:



Анализ. Количество моль-эквивалентов выделившейся кислоты определяют по уравнению

$$N(\text{соли в растворе}) = \frac{V(\text{HCl}) \cdot N(\text{HCl})}{V(\text{раствора})}, \text{ моль-экв/дм}^3.$$

Общее солесодержание будет равно:

$$N(\text{гидрокарбонатов}) + N(\text{соли в растворе}).$$

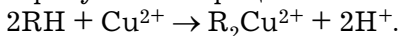
Узнав у преподавателя значение истинного солесодержания в водном растворе, рассчитывают относительную и абсолютную ошибки определения.

Лабораторная работа № 20

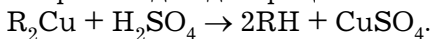
Концентрирование ионов меди (II) методом ионного обмена

С целью концентрирования ионов меди (II) из очень разбавленных растворов исходный раствор пропускают через силь-

нокислотный катионит КУ-2 в H^+ -форме. При этом происходит сорбция ионов Cu^{2+} в результате процесса:



При последующем промывании колонки небольшим объемом серной кислоты происходит десорбция ионов меди (II):



В элюате концентрация ионов Cu^{2+} значительно больше их концентрации в исходном растворе.

Цель работы: познакомить студентов с методикой концентрирования растворенных ионов с использованием ионообменной технологии.

Приборы, посуда и реактивы.

1. Ионообменная колонка диаметром 1–2 см и высотой 20–25 см (см. рис. 5.9).
2. Фотоэлектроколориметр.
3. Мерные колбы вместимостью 50 и 100 $см^3$.
4. Сульфат меди (II), с титром по $Cu^{2+} = 2 \text{ мг/см}^3$.
5. Сульфокатионит KI-2 в H^+ -форме.
6. 1 М раствор H_2SO_4 .
7. 20%-ный раствор аммиака.
8. Конические колбы вместимостью 100 $см^3$.

Порядок выполнения работы

Анализируемый раствор $CuSO_4$ (1 $дм^3$) пропускают через ионообменную колонку, заполненную набухшим катионитом, со скоростью 2 капли/с. Для десорбции ионов Cu^{2+} через колонку пропускают 100 мл 1 М раствора H_2SO_4 в мерную колбу (100 $см^3$) и тщательно перемешивают. Концентрацию ионов Cu^{2+} в элюате определяют по градуировочному графику с использованием фотоэлектроколориметра ФЭК-М (см. лабораторную работу № 2). Рассчитывают степень концентрирования n :

$$n = \frac{C(Cu^{2+}) \text{ (в элюате)}}{C(Cu^{2+}) \text{ (в исходном растворе)}}.$$

Контрольные вопросы и задачи

1. На чем основан метод ионообменной хроматографии?

2. Какие типы ионитов вы знаете?
3. В чем сущность регенерации ионитов и как она проводится?
4. Что характеризует константа ионного обмена? Раскройте понятие “обменная емкость ионита”.

5. Как получить водородную, гидроксильную и другие формы ионитов?

6. Какова методика концентрирования катионов из разбавленных растворов с использованием катионитов?

7. Какова методика: а) умягчения воды; б) деминерализации воды с использованием ионитов?

8. Какова статическая обменная емкость сульфакатионита, если навеску воздушно-сухого катионита (влажность катионита 10%) в количестве 1,2500 г поместили в 100 см³ 0,1000 М раствора CaCl₂. После установления равновесия на титрование 25 мл раствора было израсходовано 6,0 см³ 0,1 М раствора NaOH.

Ответ: 5,12 ммоль-экв/г.

9. Через колонку, заполненную сульфакатионитом в H⁺-форме, пропустили раствор хлорида калия. На титрование элюата затратили 3,9 см³ 0,100 М раствора NaOH. Напишите уравнение ионного обмена и вычислите массу KCl в растворе.

Ответ: m(KCl) = 0,0275 г.

10. Какую навеску сульфакатионита в H⁺-форме следует взять, чтобы снизить жесткость 1 дм³ воды с 10 ммоль-экв/дм³ до 6,8 ммоль-экв/дм³, если емкость воздушно-сухого катионита (10% влаги) равна 3,5 ммоль-экв/г. Написать реакцию ионного обмена.

Ответ: 2,2 г.

5.3.5. Распределительная хроматография

Распределительная хроматография — это жидкостно-жидкостная хроматография, суть которой в том, что на твердый носитель наносится пленка жидкой фазы и через колонку, наполненную таким сорбентом, пропускают жидкий раствор. Жидкость, нанесенную на носитель, называют *неподвижной жидкой фазой*, а растворитель, передвигающийся через носитель — *подвижной фазой*. Распределительная хроматография может проводиться в колонке (колоночный вариант) и на бумаге (бумажная хроматография, или хроматография на бумаге) или в

тонком слое сорбента, нанесенного на твердую пластинку (тонкослойная хроматография). Разделение смеси веществ в распределительной хроматографии основывается на различии коэффициентов распределения вещества между несмешивающимися растворителями. Коэффициент распределения вещества K равен:

$$K = \frac{C_n}{C_n}, \quad (5.8)$$

где C_n и C_n — концентрация вещества в подвижной и неподвижной фазах.

Поиск несмешивающихся фаз, обеспечивающих разделение, обычно производится эмпирически на основе экспериментальных данных. Чтобы предотвратить процессы взаимного растворения жидкостей в процессе хроматографирования, подвижную жидкую фазу предварительно насыщают неподвижной.

Носитель неподвижной фазы должен обладать достаточно развитой поверхностью, быть химически инертным, прочно удерживать на своей поверхности жидкую фазу и не растворяться в применяемых растворителях. В качестве носителей используют вещества различной химической природы: гидрофильные носители (силикагель, целлюлоза и др.) и гидрофобные (фторопласт, тефлон и другие полимеры).

Распределительная хроматография на бумаге (бумажная распределительная хроматография)

В качестве носителя в бумажной распределительной хроматографии используется специальная хроматографическая бумага. Метод основанный на ее применении, получил название *распределительной хроматографии на бумаге, или распределительной бумажной хроматографии (БХ)*. Бумажная хроматография во многом сходна с хроматографией в тонком слое — тонкослойная хроматография (ТСХ).

Сорбционные свойства системы характеризуются *подвижностью* R_f , которая рассчитывается из экспериментальных данных по уравнению (рис. 5.11):

$$R_f = \frac{l_i}{l_p}, \quad (5.9)$$

где l_i — расстояние от стартовой линии до центра пятна;
 l_p — расстояние, пройденное за то же время растворителем.

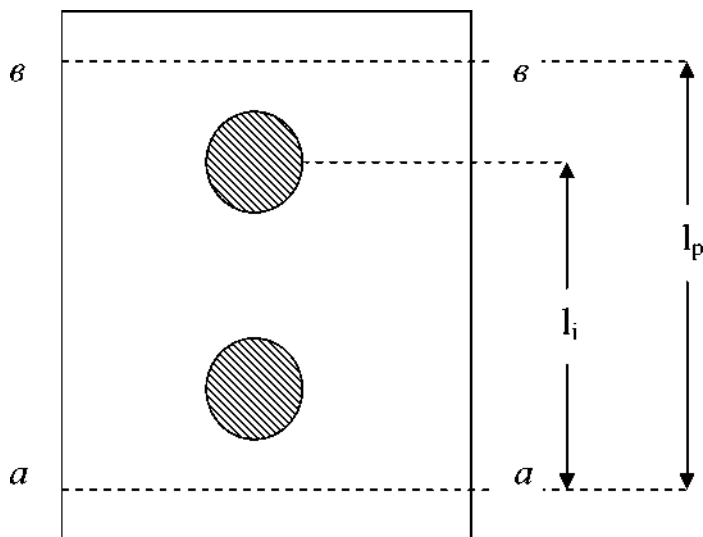


Рис. 5.11. Схема определения R_f :

$a - a$ — стартовая линия; $в - в$ — граница фронта

Заштрихованные пятна характеризуют положение компонентов на бумаге в конце опыта

Если компоненты окрашены, через некоторое время на хроматограмме можно видеть цветные пятна. В идеальных условиях коэффициент R_f определяется только природой вещества, свойствами растворителей и параметрами бумаги, но не зависит от концентрации вещества и присутствия других компонентов.

Виды хроматографической бумаги:

1) гидрофильная бумага удерживает в порах до 22% воды; неподвижная фаза — вода, подвижная — органический раство-

ритель; такая бумага применяется для определения водорастворимых веществ;

2) гидрофобная бумага отталкивает воду, поэтому ее пропитывают неполярным органическим растворителем (неподвижная фаза); подвижная фаза – вода; такая бумага применяется для определения нерастворимых в воде соединений (жирорастворимые кислоты, витамины).

К хроматографической бумаге предъявляются следующие требования:

- √ химическая чистота;
- √ химическая и адсорбционная нейтральность по отношению к анализируемым веществам и подвижной фазе;
- √ однородность по плотности;
- √ одинаковая направленность волокон.

Для получения хроматограммы на бумагу наносят каплю анализируемой смеси. Бумагу помещают в хроматографическую камеру, ее конец погружают в сосуд с элюентом. Растворитель продвигается по бумаге, смесь анализируемых веществ распределяется между подвижной и неподвижной фазами и разделяется на бумаге в виде пятен и полос. Положение зон компонентов определяют проявлением хроматографической бумаги соответствующими реагентами, которые с компонентами разделяемой смеси образуют окрашенные соединения.

Коэффициент R_f изменяется в пределах 0–1,0. Величина R_f зависит от природы определяемого вещества, вида хроматографической бумаги, качества и природы растворителя, способа нанесения пробы, техники эксперимента и температуры.

Идентификацию по хроматограмме выполняют следующими способами:

- √ визуальным сравнением характерной окраски зон веществ на исследуемой и стандартной хроматограммах;
- √ измерением коэффициентов подвижности R_f для стандартного и анализируемого вещества в определенном растворителе. Хроматографирование и установление R_f для исследуемой и стандартной смесей проводят на одинаковой бумаге и в одной камере в строго идентичных условиях. Сопоставляя коэффици-

енты R_f , делают заключение о присутствии в анализируемой смеси тех или иных компонентов.

В анализируемых растворителях компоненты исследуемой пробы должны иметь различную растворимость, иначе разделение вообще не произойдет. В растворителе, являющемся подвижной фазой, растворимость каждого компонента должна быть меньшей, чем в растворителе неподвижной фазы, но все же составлять заметное значение. Если растворимость вещества в подвижной фазе будет очень велика, вещество будет двигаться вместе с фронтом растворителя, а если растворимость в подвижной фазе будет очень мала, то вещество останется на стартовой линии.

Для разделения водорастворимых веществ в качестве подвижной фазы используется органический растворитель, а в качестве неподвижной — вода. Если вещества анализируемой смеси растворимы в органических растворителях, то неподвижной фазой будет органический растворитель, а в качестве подвижной — вода. Этот метод называется методом *обращенных фаз*.

К растворителям обычно предъявляются следующие требования:

- √ растворители подвижной и неподвижной фаз не должны смешиваться;
- √ состав растворителя в процессе хроматографирования не должен изменяться;
- √ растворители должны легко удаляться из бумаги;
- √ растворители должны быть доступными и безвредными для человека;

Индивидуальные растворители в хроматографии используются редко. Чаще для этой цели используют смеси веществ, например, бутиловый спирт, уксусная кислота и вода и др. Применение смеси растворителей позволяет плавно изменять R_f и тем самым создавать наиболее благоприятные условия разделения.

По технике выполнения различают следующие виды бумажной хроматографии:

- √ одномерная;

- √ двухмерная;
- √ круговая;
- √ электрофоретическая.

Для получения *двухмерной* хроматограммы хроматографирование производят дважды во взаимнопротивоположенных направлениях: после обработки пробы одним растворителем хроматограмму поворачивают на 90° и хроматографируют вторично уже другим растворителем. Двухмерная хроматография позволяет производить более тонкое разделение компонентов смеси.

Весьма эффективным оказалось сочетание хроматографии и электрофореза, т. е. получение *электрофоретической хроматограммы* на бумаге. Воздействие электрического тока можно использовать или одновременно с хроматографированием, или последовательно, т. е. сначала провести электрофорез, а затем хроматографирование.

Количественное определение выполняют непосредственно по хроматограмме или при вымывании (элюировании) анализируемого вещества с бумаги.

Способы количественного анализа:

√ визуальное сравнение интенсивности окраски пятен на исследуемой и стандартной хроматограммах (полуколичественное определение, точность 15–20%);

√ измерение площади пятна, образованного данным компонентом, и нахождение концентрации вещества по градуировочному графику, построенному для серии стандартных растворов в координатах: площадь пятна – концентрация вещества; точность определения 5–10%.

√ элюирование определяемого вещества с поверхности хроматограммы и спектрофотометрическое или флуориметрическое измерение оптической плотности элюата (A); концентрацию вещества в растворе рассчитывают по формуле

$$C = K \cdot S \cdot A, \quad (5.10)$$

где K — коэффициент пропорциональности;

S — площадь пятна, измеренная планиметром, мм².

Точность определения 1%.

Метод хроматографии на бумаге широко применяется для определения неорганических соединений, аминокислот, аминов, белков, углеводов, жирных кислот, фенолов, витаминов в химической, пищевой, фармацевтической областях промышленности, медицине, биохимии. Этот метод нашел применение в анализе практически всех пищевых продуктов: в сахарном производстве — для определения углеводов; в хлебопекарном и кондитерском производстве — аминокислот, органических кислот, углеводов, полисахаридов и карбонильных соединений; в виноделии — органических кислот и аминокислот; в производстве молока и молочных продуктов — аминокислот; в мясоперерабатывающей промышленности — фенолов, жирных и летучих кислот, аминокислот и карбонильных соединений. Анализ пищевых продуктов достаточно трудоемок, включает сложную пробоподготовку, поэтому в данном пособии приведены лабораторные работы, реально выполняемые в течение одного занятия и позволяющие освоить приемы хроматографирования на бумаге.

Тонкослойная хроматография

Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) был разработан Н. А. Измайловым и М. С. Шрайбером в 1938 году и получил в настоящее время широкое распространение.

В данном методе неподвижная твердая фаза тонким слоем наносится на стеклянную, металлическую или пластмассовую пластинку. На расстоянии 2–3 см от края пластинки на стартовую линию вносят пробу исследуемого раствора и край пластинки погружают в растворитель, который действует как подвижная фаза жидкостной адсорбционной хроматографии. Продвижение подвижной фазы (*элюента*) по неподвижной фазе (*сорбенту*) обеспечивается капиллярными силами. Вследствие неодинаковой растворимости компонентов анализируемой смеси в подвижном растворителе их перемещение по пластине происходит с различной скоростью, что приводит к пространственному разделению компонентов. Диффузия в тонком слое происходит в продольном и поперечном направлениях, т. е. про-

цесс следует рассматривать как двухмерный. Преимущества ТСХ по сравнению с колоночным вариантом — легкость обнаружения компонентов смеси путем опрыскивания пластинок различными реактивами.

Сорбционные свойства тонкого слоя по отношению к компонентам системы определяются как и в бумажной хроматографии, по R_f (см. рис. 5.12).

На R_f помимо природы компонента влияют качество и активность сорбента, состав растворителя и другие факторы, которые не всегда поддаются контролю. Поэтому для идентификации компонентов смеси в ТСХ часто используют наборы *стандартных веществ — свидетелей*. Стандартные вещества (свидетели) в том же растворителе наносятся на стартовую линию рядом с анализируемой пробой и хроматографируют в тех же условиях. По значениям R_f (положению пятен на пластинке) компонентов смеси и свидетелей делают заключение о качественном составе анализируемой смеси.

Количественный состав смеси определяют по площади пятна, интенсивности окраски или экстрагируют компоненты в приемники и количественно определяют наиболее подходящим для конкретных условий методом. Во всех случаях предварительно строят градуировочный график в координатах: $m - f$ (интенсивность аналитического сигнала).

В качестве сорбентов в ТСХ используют силикагель, оксид алюминия, крахмал, целлюлозу и другие вещества с высокой адсорбционной способностью.

Выбор растворителя зависит от природы сорбента и свойств анализируемых соединений. Часто применяют смеси растворителей из двух или трех компонентов.

В ТСХ используют несколько способов получения хроматограмм:

✓ в *восходящей хроматографии* растворитель поднимается снизу вверх под действием капиллярных сил;

✓ в *нисходящей хроматографии* растворитель передвигается по слою вниз под действием капиллярных и гравитационных сил;

√ в *круговой хроматографии* в центр горизонтально установленной пластинки вносят каплю анализируемой смеси и непрерывно подают растворитель, который под действием капиллярных сил движется в радиальном направлении от центра. Компоненты смеси располагаются в слое в виде концентрических колец.

По окончании хроматографирования непроточным методом зоны на хроматограмме проявляют химическим или физическим способом. При химическом способе пластинку опрыскивают раствором реактива, образующего окрашенные соединения с компонентами анализируемой смеси. При физических способах для проявления используется способность некоторых веществ флуоресцировать под действием ультрафиолетового излучения.

Преимущества ТСХ по сравнению с другими видами хроматографии:

- √ простота эксперимента;
- √ высокая производительность;
- √ широкий выбор носителей и методов элюирования;
- √ возможность автоматизации всех стадий процесса от нанесения пробы до детектирования.

Метод ограниченно используется для анализа, полимеров; не используется для анализа металлов и газов. Он широко применяется для контроля сырья и готовых продуктов в пищевой промышленности на содержание компонентов по рецептуре (сахаров, витаминов и т. п.), определения разрешенных пищевых добавок (красителей, стабилизаторов и антиоксидантов), токсичных органических веществ (пестицидов, гербицидов и гормонов); в фармацевтической промышленности — на содержание основных компонентов, примесей, побочных веществ; для экспертизы.

Гель-хроматография

Гель-хроматография основана на использовании различия в размерах молекул. Этот метод называется также *гель-фильтрацией*, так как разделение происходит благодаря различным

размерам разделяемых частиц и размерам, пор самого геля, или *ситовой хроматографией*. Неподвижной фазой в гель-хроматографии является растворитель, находящийся в порах геля, а подвижной — сам растворитель, т. е. одно и то же вещество или одна и та же смесь веществ. Гели всех видов представляют собой нерастворимые трехмерные структуры; их готовят на природных или синтетических веществах (декстрины, полиакриламид). Они должны удовлетворять следующим требованиям: иметь определенную проницаемость, содержать минимальное количество ионогенных групп, в данном растворителе обладать наименьшим сродством к анализируемому веществу, частицы геля должны иметь сферическую форму (для обеспечения четкого фракционирования и минимального сопротивления колонки) и узкий фракционный состав, обладать механической прочностью.

В процессе гель-хроматографирования отделяются крупные молекулы (они не сорбируются, поскольку диаметр пор геля меньше размера молекул), а мелкие молекулы проникают в поры и затем могут быть элюированы. Гель-хроматография может быть выполнена как в колоночном, так и в тонкослойном вариантах.

Практическое применение гель-хроматографии связано главным образом с разделением высокомолекулярных соединений, хотя иногда используется и для разделения низкомолекулярных соединений. Гель-хроматография используется в химии высокомолекулярных соединений и биохимии. С ее помощью обессоливают и концентрируют растворы, устанавливают структуру полимеров и сополимеров.

Лабораторная работа № 21

Качественный анализ смеси катионов методом круговой бумажной хроматографии

Смесь нескольких катионов разделяют методом одномерной хроматографии на бумаге. Подбирают подходящую подвижную фазу, для проявления — соответствующий проявитель. По

окраске каждой зоны, полученной после хроматографирования и проявления, устанавливают качественный состав смеси катионов.

Цель работы: научиться разделять и идентифицировать катионы методом круговой бумажной хроматографии.

Приборы, посуда и реактивы:

1. Чашки Петри — 2 шт.
2. Пульверизаторы — 3 шт.
3. Микропипетка вместимостью 0,1 см³.
4. Гидрофильная хроматографическая бумага или обеззоленные фильтры (синяя или красная лента).
5. Ножницы.
6. Растворитель — смесь ацетона, концентрированной HCl и воды в объемном соотношении 87:8:5.
7. Проявители — спиртовой раствор рубеоноводородной кислоты массовой долей 0,1%; аммиачный раствор диметилглиоксима массовой долей 1,0%; водный раствор гексацианоферрата (II) калия концентрацией 1,0 моль/дм³.
8. Концентрированный раствор аммиака.
9. Стандартная смесь хлоридов Fe³⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, содержащая по 2,0 мг соответствующего металла в 1 см³.

Порядок выполнения работы

Работу следует выполнять в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.

Подготовка хроматографической бумаги. Готовят два круга хроматографической бумаги, диаметр которых на 0,2 см больше диаметра чашки Петри. Отмечают карандашом центр круга и вырезают “фитиль” шириной 0,5 см и длиной 1–1,5 см (рис. 5.12)

Хроматографирование. В две чашки Петри помещают растворитель на S высоты. В центр одного круга микропипеткой наносят каплю анализируемого раствора, в центр другого – каплю стандартной смеси хлоридов Fe³⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺. Диаметр пятна после нанесения пробы не должен превышать 1 см. Бумагу подсушивают на воздухе и помещают на чашки Петри так, чтобы “фитили” касались растворителя (рис. 5.13).

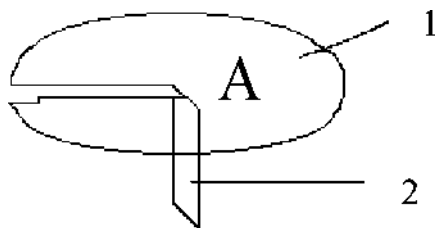


Рис. 5.12. Подготовка хроматограммы:

А — место нанесения пробы; 1 — хроматографическая бумага;
2 — фитиль для подачи растворителя

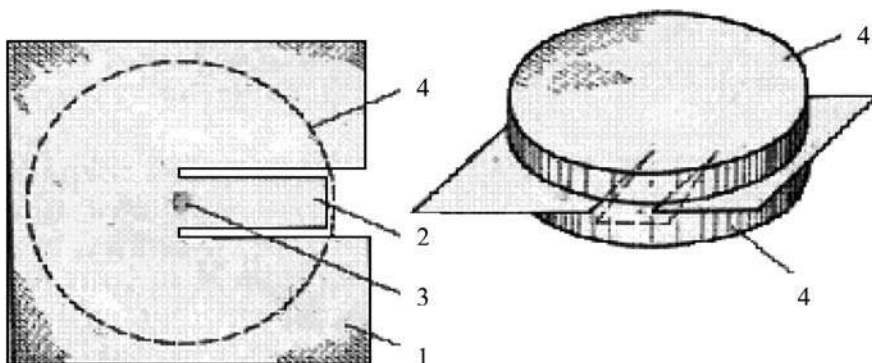


Рис. 5.13. Разделение веществ методом круговой хроматографии:

1 — хроматографическая бумага; 2 — часть бумаги,
опускаемая в растворитель; 3 — проба; 4 — чашки Петри

Чашки Петри плотно закрывают крышками во избежание испарения растворителя и оставляют до тех пор, пока под действием капиллярных сил растворитель пройдет почти до конца (0,5 см до края) хроматографической бумаги.

Полученные хроматограммы извлекают из чашек Петри и отмечают карандашом фронт растворителя. Хроматограммы сушат на воздухе, разрезают каждую на 6–8 секторов, помечают карандашом стандартную и исследуемую хроматограммы. Каждый из подготовленных секторов проявляют соответству-

ющими реактивами и высушивают. Окрашенные зоны указывают на присутствие тех или иных ионов:

Определяемый катион	Проявитель	Окраска зоны
Ni^{2+}	Диметилглиоксим	Розовая
Co^{2+}	Диметилглиоксим Спиртовой раствор рубеоново- родной кислоты (пары аммиака)	Голубая Серо-желтая
Cu^{2+}	Гексацианоферрат (II) калия	Буро-красная
Fe^{3+}	Гексацианоферрат (II) калия	Сине-зеленая

По цвету и расположению окрашенных концентрических колец идентифицируют катионы. Пользуясь значением коэффициентов распределения ионов, делают заключение о порядке расположения $K_{\text{Ni}^{2+}} > K_{\text{Co}^{2+}} > K_{\text{Cu}^{2+}} > K_{\text{Fe}^{3+}}$ и окраске зон каждого катиона на стандартной хроматограмме. Сравнивают стандартную и исследуемую хроматограммы и идентифицируют катионы анализируемой смеси.

Измеряют на стандартной и исследуемой хроматограммах смещение катионов X , т. е. расстояние от центра хроматограммы до середины соответствующей зоны, и величину смещения фронта растворителя (X_f) — расстояние от центра хроматограммы до границы распространения растворителя. Рассчитывают коэффициент R_f для каждого катиона по формуле

$$R_f = \frac{X}{X_f}. \quad (5.11)$$

Полученные результаты заносят в таблицу:

Катион	Хроматограмма					
	стандартная			исследуемая		
	X	X_f	R_f	X	X_f	R_f

Сравнивают коэффициент R_f для катионов по стандартной и исследуемой хроматограммам и делают вывод о составе анализируемого раствора.

Растворитель из чашек Петри после хроматографирования необходимо слить в склянку и хранить в вытяжном шкафу.

Лабораторная работа № 22

Качественный и количественный анализ простейших аминокислот методом нисходящей бумажной хроматографии

Простейшие аминокислоты (аланин, аспарагиновая кислота, лизин, аргинин) входят в состав белковых веществ растительного и животного происхождения. Они необходимы для жизнедеятельности любых организмов, образуются при гидролизе белков и применяются как ценные пищевые добавки.

Аминокислоты в пищевых продуктах (молоке, мясе, вине, хлебе и хлебобулочных изделиях) определяют методом бумажной (нисходящей или восходящей) хроматографии.

Цель работы: овладеть приемами определения компонентов смеси аминокислот методом восходящей хроматографии на бумаге.

Приборы, посуда и реактивы:

1. Хроматографическая камера для восходящей хроматографии.
2. Сушильный шкаф.
3. Пульверизатор.
4. Вибросмеситель.
5. Микропипетки вместимостью 0,1 см³.
6. Гидрофильная хроматографическая бумага.
7. Растворитель — смесь н-бутилового спирта, ледяной уксусной кислоты и воды в объемном соотношении 4:1:1.
8. Проявитель — раствор нингидрина в насыщенном водородным спиртом.
9. Стандартные растворы аминокислот (лизин, аланин, аспарагиновая кислота, аргинин) концентрацией 0,01000 моль/дм³.
10. Раствор комплексона III (трилон-Б) массовой долей 1,0%.

Порядок выполнения работы

Работу следует выполнять в вытяжном шкафу при включенной вентиляции!

Подготовка хроматографической бумаги. Для удаления следов катионов металлов бумагу обрабатывают раствором ком-

плексона III. Для этого бумагу помещают в раствор комплексона III на 1–2 мин, затем тщательно промывают дистиллированной водой, так как комплексон III мешает определению аминокислот, и сушат на воздухе.

Если бумага химически чистая и не содержит ионов тяжелых металлов, предварительная обработка не требуется.

Вырезают полоски бумаги по размеру хроматографической камеры. На дно камеры наливают подвижный растворитель. На расстоянии 4 см от нижнего края бумаги карандашом проводят стартовую линию. В 2 см от левого края отмечают первую точку, расстояние между точками нанесения пробы на хроматограмму должно составлять 3 см.

Следует помнить, что при выполнении работ с хроматографической бумагой, начиная с ее разметки и заканчивая проявлением, нельзя прикасаться к ней руками, так как на них всегда есть следы аминокислот. Бумагу необходимо брать только за край, противоположный стартовой линии, или боковые края.

Хроматографическое разделение аминокислот. Анализируемую смесь аминокислот микропипеткой наносят на линию старта хроматографической бумаги. Бумагу подсушивают на воздухе и помещают в камеру для нисходящей хроматографии (рис. 5.14). Проводят хроматографирование с 2–3-кратным пропусканием растворителя.

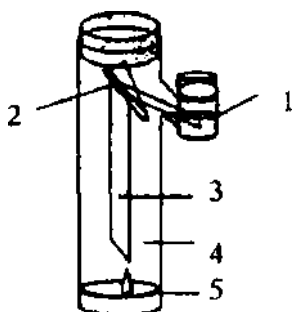


Рис. 5.14. Хроматографическая камера для нисходящей хроматографии:

- 1 — растворитель; 2 — перекладина для бумаги; 3 — полоска бумаги;
4 — стеклянный сосуд; 5 — стекающий растворитель

После разделения проявляют аминокислоты раствором нингидрина. В кристаллизатор тонким слоем наливают раствор проявителя, бумагу погружают в проявитель на 10 мин при 70 °С. Сушат хроматограмму на воздухе 3–5 мин и в сушильном шкафу 15 мин при 60–70 °С. Аминокислоты закрепляют спиртовым раствором сульфата меди, опрыскивая хроматограмму из пульверизатора. После высушивания бумаги пятна аминокислот становятся алыми.

Идентификация. Получают относительно устойчивую хроматограмму. По ней идентифицируют аминокислоты, рассчитывая коэффициенты R_f и сравнивая их с данными, приведенными в таблице.

Коэффициенты подвижности аминокислот, разделенных смесью н.бутилового спирта, уксусной кислоты и воды (4:1:1)			
Аминокислота	R_f	Аминокислота	R_f
Цистин	0,08	Треонин	0,44
Лизин	0,13	Аланин	0,52
Гистидин	0,15	Пролин	0,57
Аргинин	0,17	Тирозин	0,59
Аспарагиновая кислота	0,23	Метионин	0,74
Серин	0,27	Валин	0,78
Глицин	0,31	Фенилаланин	0,81
Глютаминовая кислота	0,38	Лейцин	0,87

Количественный анализ. Готовят серии стандартных растворов идентифицированных компонентов концентрацией 2,50–10,00 мг/см³. Аминокислоты (2,50–10,00 мм³) микропипеткой наносят на полоски бумаги, расстояние между каплями — 3 см. Последовательно проводят весь цикл хроматографирования.

Пятна аминокислот на исследуемой хроматограмме аккуратно вырезают, каждое отдельно измельчают и помещают в пробирку с пробкой. Для элюирования аминокислот в каждую пробирку добавляют 5,00 см³ этилового спирта. Одновременно готовят раствор сравнения, помещая в пробирки чистые участки исследуемой хроматограммы, вырезанные с боковых сторон хроматограммы и равные по площади пятнам аминокислот, и добавляя такой же объем этилового спирта. Пробирки помещают на вибросмеситель и экстрагируют 40 мин (жела-

тельно в затемненном месте). При этом раствор приобретает алую окраску.

Измеряют оптическую плотность (D) стандартных растворов аминокислот на фотоэлектроколориметре в кювете толщиной 1 см при зеленом светофильтре ($\lambda = 530$ нм) относительно приготовленных растворов. Результаты измерений записывают в таблицу.

Аминокислота	Объем пробы, мм ³	C, мг/см ³	D

По полученным данным строят градуировочный график в координатах: оптическая плотность — концентрация раствора.

Измеряют оптическую плотность исследуемых растворов в тех же условиях, что и стандартных. По градуировочному графику находят содержание аминокислот в анализируемой смеси.

Хроматографирование можно проводить и методом восходящей хроматографии (рис. 5.15).

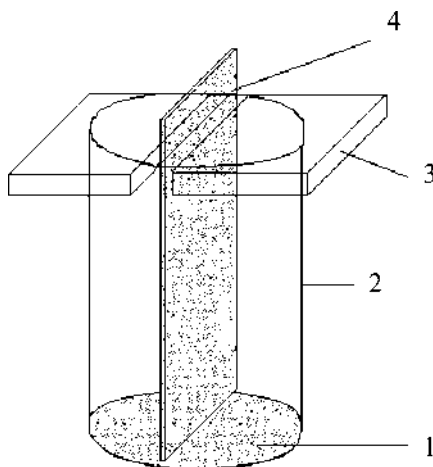


Рис. 5.15. Хроматографическая камера для восходящей хроматографии:

- 1 — растворитель; 2 — химический стакан; 3 — покровное стекло;
4 — хроматографическая бумага с нанесенной анализируемой смесью аминокислот

Результаты анализа проверяют у преподавателя и рассчитывают относительную и абсолютную ошибки эксперимента.

Контрольные вопросы и задачи

1. На чем основано разделение веществ методом хроматографии на бумаге?

2. К каким видам хроматографии относится хроматография на бумаге по агрегатному состоянию фаз, механизму разделения и форме проведения процесса?

3. Что является подвижной и неподвижной фазами в бумажной хроматографии?

4. Что служит количественной характеристикой распределения веществ на бумаге?

5. Что такое коэффициент R_f и как его рассчитывают?

6. Какие факторы влияют на коэффициент R_f ?

7. Какие требования предъявляются к хроматографической бумаге?

8. Как осуществляется нисходящая, восходящая, радиальная, одномерная и двухмерная хроматография на бумаге?

9. Каковы преимущества двухмерной хроматографии перед одномерной?

10. Как идентифицируют отдельные компоненты смеси?

11. Как выполняют количественные определения?

12. Какие задачи решаются методом хроматографии на бумаге?

13. При хроматографировании на бумаге раствора смеси хлоридов (подвижный растворитель — ацетон, насыщенный HCl) фронт растворителя переместился на 200 мм, а центры пятен Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} соответственно на 142, 68, 186 мм. Определить коэффициенты R_f для каждого катиона.

Ответ: $R_f(\text{Fe}^{3+}) = 0,93$; $R_f(\text{Mn}^{2+}) = 0,34$; $R_f(\text{Cu}^{2+}) = 71$.

14. Для определения концентрации лизина в растворе методом восходящей бумажной хроматографии на стартовую линию нанесли по 5,00 мм³ свежеприготовленных стандартных растворов лизина концентрациями 10; 8,0; 6,0; 4,0; 2,0 мг/см³ и анализируемый раствор. После элюирования раствором этано-

ла в воде (в присутствии нитрата меди) бумагу обработали проявителем (раствор нингидрина), фиолетовые пятна вырезали, измельчили, краситель экстрагировали и определили оптическую плотность растворов, которая составила 0,48; 0,37; 0,26; 0,11 и 0,33 (исследуемый раствор). Рассчитать массовую концентрацию лизина в растворе.

Ответ: C (лизина) = 7,5 мг/см³.

6. Техника безопасности, основные правила и приемы работы в лаборатории

Работа в химической лаборатории сопряжена с опасными и вреднодействующими факторами. Основа безопасной работы — строгое соблюдение правил техники безопасности. Самые подробные инструкции не могут предусмотреть все конкретные ситуации, возникающие в учебной лаборатории, поэтому важно не только знать правила техники безопасности, но и уметь применять их в повседневной работе.

Правила техники безопасности

1. К работе в лаборатории допускаются студенты, прошедшие инструктаж по охране труда и технике безопасности, о чем делается соответствующая запись в специальном журнале. Преподаватель и лаборант должны продемонстрировать студентам порядок организации рабочего места, безопасные приемы работы, способы обнаружения неисправностей в оборудовании лаборатории.

2. Все студенты, прошедшие инструктаж, должны строго придерживаться правил техники безопасности. За несоблюдение правил установлена ответственность в административном порядке.

3. Работа студента в лаборатории разрешается в часы, отведенные по расписанию, а также в дополнительное время, согласованное с лаборантом под его наблюдением.

Запрещается принимать пищу в лаборатории, пробовать на вкус химические реактивы, оставлять какие-либо реактивы в посуде без соответствующей надписи.

4. Каждый студент, работающий в лаборатории, должен иметь специальную защитную одежду — халат и косынку.

5. Все растворы, не подлежащие сливу в канализацию (органические растворители, соли ртути и серебра, легковоспламеняющиеся жидкости, концентрированные кислоты и щелочи и т. д.), следует выливать в особые банки для слива, получив указание от лаборанта.

6. Концентрированные кислоты и щелочи, сильнодействующие реактивы надо хранить в вытяжном шкафу под тягой на подносе и всю работу с вышеперечисленными соединениями проводить также в вытяжном шкафу.

7. При всех работах с едкими веществами необходимо соблюдать максимальную осторожность, имея в виду, что несчастные случаи всегда происходят в результате неосведомленности, невнимательности или небрежности работающего.

8. Беря вещество для опыта, следует внимательно прочесть этикетку и проверить содержимое по качественным признакам (цвет, запах, консистенция и др.).

9. При попадании едкого вещества на стол или на пол следует это место сразу же засыпать песком, затем песок собрать и вынести из помещения. Облитое кислотой место промыть раствором соды.

10. Реакции, которые могут сопровождаться сильным разогревом, следует проводить только в посуде из химического стекла, а не в толстостенной посуде. При этом реакционный сосуд помещают в кристаллизатор. При разбавлении кислот и щелочей обязательны защитные очки, резиновые перчатки и поливиниловый фартук.

11. Засасывать едкие жидкости в пипетку необходимо только с помощью груши или пневмонасоса, а не ртом.

12. Нагревать растворы на плитке следует только в посуде из химического стекла без пробки. При этом посуда должна быть сухой снаружи. Брать нагретые предметы необходимо с помощью полотенца или специальных напальчников.

Требования к рабочему месту

Рабочее место аналитика — лабораторный стол, оборудованный полками и ящиками для хранения реактивов и посуды

и оснащенный подводкой электричества, газа, воды и т. д. При выполнении анализа важно рационально строить свою работу по принципу: аппаратура стоит — человек движется.

Приступая к выполнению работы, студент должен внимательно прочитать ее описание и в соответствии с ним подготовить необходимую посуду и реактивы, расположив их так, чтобы было удобно ими пользоваться. Все лишнее следует убрать на полки или в ящики стола.

Одно из условий получения правильных результатов — чистота рабочего места, так как даже небольшие загрязнения посуды или реактивов могут значительно исказить полученные результаты. Случайно разлитое на стол вещество нужно немедленно убрать, а стол хорошо вымыть.

По окончании работы следует привести в порядок рабочее место (растворы убрать в ящик, приборы выключить, посуду помыть), после чего сдать рабочее место дежурному по подгруппе или лаборанту.

Правила ведения лабораторного журнала

Форма записи экспериментальных и других данных должна содержать ряд обязательных сведений и быть в какой-то мере стандартной. Ниже даны общие рекомендации по ведению лабораторного журнала.

1. Для ведения журнала берут общую тетрадь или выделяют место в блочной тетради (отдельно от лекций), в которой сразу же нумеруют все страницы. Первые одну-две страницы оставляют для оглавления, которое составляют по ходу лабораторных занятий.

2. В журнале обязательно указывают дату выполнения эксперимента. Работа должна иметь название — заголовок, а каждый ее этап — название, поясняющее выполняемую операцию и цель работы. Кратко описывают ход работы и приводят использованные литературные источники.

3. Результаты определений сводят в таблицы, в которых должны быть не только итоговые, но и все исходные и справочные величины. Графики строят на миллиметровой бумаге с точ-

ными обозначениями величин на осях координат, и приводят их единицы измерения; графики снабжают заголовком, проставляют дату эксперимента и вклеивают в рабочую тетрадь.

4. Перед таблицами указывают тип и марку прибора, на котором проводились измерения, условия опыта, а в самом отчете приводят принципиальную схему прибора с указанием его основных узлов.

5. Все записи сразу же вносят в журнал чернилами, не надеясь на память. В случае ошибки ее зачеркивают, проставив исправленное над зачеркнутым или рядом с ним.

Работа с химической посудой

В химической лаборатории наиболее часто пользуются стеклянной посудой. Иногда также применяют посуду из фарфора, кварца, платины, полиэтилена, реже — из других материалов.

Стеклянная и кварцевая посуда очень хрупка, при работе с ней необходима крайняя осторожность. Химическая посуда, как правило, тонкостенна, при небрежном отношении ее легко разбить и повредиться осколками. Особенно опасны порезы осколками посуды, загрязненной химическими реактивами. Тяжелые травмы вызывает попадание осколков стекла в глаза, а также глубокие порезы.

Чистота посуды, особенно мерной, имеет большое значение в анализе. Посуду можно считать чистой в том случае, если при выливании из нее воды на внутренних стенках не остается капель (абсолютная стекаемость). Мытье химической посуды сводится не только к удалению загрязнений, но и к обезжириванию ее внутренних стенок. Для мытья стеклянной и фарфоровой посуды известно несколько моющих смесей: перманганат калия, карбонат натрия и хромовая смесь. Хромовая смесь представляет собой растворы солей хромовых кислот в серной кислоте. Обработку посуды хромовой смесью следует проводить под тягой, в защитных перчатках и очках, поверх халата надеть резиновый фартук. Для очистки тиглей (фарфоровых, платиновых) используют обычно горячую хлорово-

дородную или азотную кислоту. Новую или малозагрязненную посуду иногда достаточно вымыть водой с добавлением мыла или СМС, не применяя специальных смесей. При пользовании “ершами” следует соблюдать осторожность, так как ими легко пробить дно или стенки. Для предотвращения этого на металлический конец “ерша” надевают кусочек резиновой трубки. Сушить посуду после мытья следует далеко не всегда. Вымытую посуду надо перевернуть вверх дном, дать стечь воде, а затем вытереть снаружи чистым полотенцем. Сушат посуду в сушильном шкафу.

Основные правила работы с химической посудой:

1. При работе с посудой нельзя прилагать физические усилия.
2. Химическую посуду нельзя резко ставить на стол, особенно если стол металлический или покрыт керамической плиткой.
3. Категорически запрещается работа с посудой, имеющей трещины и отбитые края.
4. Нагревать можно химическую посуду из термостойкого стекла с соответствующей маркировкой. Раствор в стеклянной посуде следует нагревать на асбестовой сетке, нагревание на открытом огне допускается только для специальной посуды (например, колбы Кьельдаля). Категорически запрещается нагревать растворы в герметически закрытых сосудах или с плотно закрытыми пробками.
5. Для проведения экзотермических реакций применяют термостойкую посуду, чаще всего изготовленную из фарфора.
6. Озоление пробы проводят в кварцевых или фарфоровых тиглях.
7. После окончания работы посуду необходимо тщательно вымыть и ополоснуть дистиллированной водой.

Работа с химическими реактивами

Работа в химической лаборатории связана с применением различных реактивов, поэтому в лаборатории необходим определенный их запас.

Большинство лабораторных работ связано с применением растворов кислот и щелочей. Эти растворы оказывают раздра-

жающее действие на слизистые оболочки верхних дыхательных путей, поражают легкие. При попадании на кожу растворы кислот и щелочей вызывают ожоги, при попадании в желудок — отравление.

При работе с химическими реактивами необходимо соблюдать следующие правила:

1. Работу с кислотами и щелочами следует проводить только в специальной защитной одежде с использованием при необходимости защитных очков, респираторов.

2. При переливании растворов кислот и щелочей необходимо пользоваться воронками.

3. При разбавлении кислот следует медленно небольшими порциями приливать к воде (а не наоборот!), выделение большого количества тепловой энергии может привести к выбросу раствора и ожогу.

4. Пролитые на пол растворы кислот или щелочей необходимо присыпать песком, после удаления песка это место следует нейтрализовать раствором уксусной кислоты или соды, затем промыть водой.

5. Взвешивать реактивы разрешается только в сухом стаканчике или часовом стекле.

6. Реактив берут из банки фарфоровыми или стеклянными шпателями. Металлический шпатель применять не рекомендуется.

Работа с органическими растворителями

Работа с органическими растворителями и другими огнеопасными веществами требует особой осторожности, так как их пары способны распространяться на значительные расстояния и воспламеняться.

При работе с органическими растворителями следует соблюдать следующие правила:

1. Количество хранящихся в лаборатории (в вытяжном шкафу) органических растворителей не должно превышать суточную потребность.

2. Работу с органическими растворителями следует проводить в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.

3. При проливе органических растворителей необходимо немедленно засыпать место пролива песком, затем сгрести его на деревянную лопату.

4. Запрещается сливать в канализацию отходы органических растворителей, для этого имеются специальные сосуды.

Пожарная безопасность

Учебная лаборатория должна быть оснащена средствами тушения пожара (огнетушитель, асбестовое одеяло или войлок, ящик с песком).

При работе с огнеопасными веществами необходимо выполнять следующие правила:

1. Все работы выполняются в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.

2. Не допускается попадание горючих паров в атмосферу лаборатории.

3. Исключается возможность воспламенения при пожароопасной концентрации паров.

4. Заранее принимаются меры, уменьшающие последствия возможного возгорания.

О пожарах в лаборатории следует помнить следующее:

1. Огнеопасные и взрывчатые вещества должны находиться в безопасном месте.

2. Средства пожаротушения должны быть немедленно использованы и одновременно вызвана пожарная охрана.

3. Горящие не растворимые в воде вещества, особенно жидкости (бензол, бензин и т. п.), тушить водой нельзя.

4. Горящую электропроводку нельзя тушить водой и пенным огнетушителем, для этого служат порошковые или углекислотные огнетушители.

5. Песок для тушения пожара всегда должен быть чистым и сухим.

Электробезопасность

Приборы подключаются к сети переменного тока с напряжением 220 или 380 В и представляют определенную опасность при нарушении правил электробезопасности.

Основные правила электробезопасности:

1. Относительная влажность воздуха в лаборатории с электроприборами не должна превышать 70%.

2. Все приборы должны иметь контур заземления. Расстояние электроприборов от заземленных вспомогательных коммуникаций должно быть в пределах 1,5...3 м.

3. Нельзя работать на приборах с поврежденной электроизоляцией и заземлением.

4. К выполнению лабораторной работы следует приступать только после изучения инструкции к прибору.

5. Работа должна производиться с исправным электрооборудованием. Неисправности может устранять только специалист-электрик. Студентам категорически запрещается самостоятельно производить ремонт электрооборудования.

6. Любой прибор необходимо включать в сеть за 10...15 мин до начала работы.

7. Нельзя переносить с места на место включенные в электросеть приборы.

8. После окончания занятия необходимо выключить прибор в соответствии с инструкцией, отключить вентиляцию и электричество (осветительную и силовую сеть), закрыть водопроводные краны.

Первая медицинская помощь в лаборатории

В учебной лаборатории иногда требуется неотложная медицинская помощь: при порезах рук стеклом, при ожогах горячими предметами, кислотами, щелочами, парами некоторых веществ. При особо серьезных травмах необходимо немедленно вызвать скорую помощь.

В лаборатории на видном месте должна находиться аптечка, в состав которой входят: стерильный бинт, гигроскопическая вата, резиновый жгут, спиртовой раствор йода, растворы борной и лимонной кислот, раствор гидрокарбоната натрия, перманганат калия, этиловый спирт, раствор аммиака, настойка или таблетки валерианы, анальгин, димедрол, стрептоцид, мазь от ожогов.

Первая помощь при ожогах. Ожоги получают от огня и нагревательных приборов, при работе с кислотами и щелочами. Тепловые ожоги подразделяют на три степени: 1-я степень —

покраснение кожи; на обожженный участок накладывают вату, пропитанную этиловым спиртом (90–96%) или раствором перманганата калия (3–5 %); 2-я степень — появление пузырей; оказание первой помощи такое же, что и при ожогах 1-й степени; 3-я степень — разрушение тканей; рану покрывают стерильной повязкой и немедленно обращаются к врачу.

При ожогах кислотами необходимо немедленно промыть обожженное место большим объемом воды, затем раствором гидрокарбоната натрия с массовой долей 2%. При сильном ожоге следует обратиться к врачу.

При ожогах щелочами обожженное место промывают большим объемом воды и обрабатывают раствором борной или лимонной кислоты с массовой долей 2%.

При повреждении глаз следует немедленно промыть их большим объемом воды, при ожоге кислотой — раствором пищевой соды, затем раствором борной кислоты и обратиться к врачу. При попадании кислоты в рот для полоскания применяют водную суспензию мела или оксида магния; при попадании щелочи — раствор уксусной или лимонной кислот с массовой долей 1%, затем следует выпить молоко.

Первая помощь при ранениях. Нельзя промывать рану водой. Рану необходимо очистить (удалить стекло и т. д.), пользуясь стерильной марлей или пинцетом. Смазать кожу вокруг раны спиртовым раствором йода с массовой долей 3% (не допускать попадание йода в рану!). При порезе присыпать рану порошком стрептоцида и наложить повязку. При сильном кровотечении наложить жгут, покрыть рану стерильной повязкой и обратиться к врачу.

Первая помощь при отравлениях. Если отравление произошло через пищевод, необходимо выпить 4–6 стаканов теплой воды и вызвать рвоту. При отравлении газами и парами летучих веществ следует перенести пострадавшего на воздух, не допуская охлаждения тела, предоставить полный покой и давать вдыхать кислород. Если дыхание прекратилось, необходимо делать искусственное дыхание.

При отравлениях кислотами необходимо многократно полоскать рот раствором соды с массовой долей 5%. При всех отравлениях следует срочно обратиться к врачу.

Первая помощь при поражении электрическим током. В первую очередь необходимо отключить ток (пересечь провод, отвести его от пострадавшего сухой палкой, веревкой или другим предметом), переместить пострадавшего дальше от провода, взяв его за сухие части одежды. Оказывающий помощь должен оградить себя от действия электрического тока, надев резиновые перчатки, резиновую обувь, встав на сухую доску или асбест.

Если пострадавший не приходит в сознание, следует проверить его пульс и дыхание, обрызгать лицо холодной водой, дать вдохнуть пары аммиака. Когда сознание вернется к пострадавшему, нужно дать выпить 15–20 капель настойки валерианы и горячий чай. Если дыхание и пульс отсутствует, необходимо немедленно приступить к искусственному дыханию “изо рта в рот” с одновременным массажем сердца.

Контрольные вопросы

1. Каковы правила работы с сильнодействующими и ядовитыми веществами в лаборатории?
2. Как нейтрализуют растворы агрессивных веществ, если они случайно разлиты на пол или на стол?
3. Каким образом проводят растворение веществ, сопровождающееся сильным разогревом?
4. Какие сведения должны быть занесены в рабочий журнал непосредственно при выполнении эксперимента?
5. Каковы общие правила приготовления и хранения растворов в лаборатории?
6. Какие правила следует выполнять при работе с огнеопасными веществами?
7. Каковы основные правила электробезопасности?
8. Каков состав лабораторной аптечки?
9. Какова первая медицинская помощь при ожогах термических и химических?
10. Какова первая медицинская помощь при ранениях?
11. Какова первая медицинская помощь при отравлениях?
12. Первая помощь при поражениях электрическим током.

Приложение

Таблица 1

**Плотность (ρ , г/см³) и показатели преломления n_D^{20}
некоторых органических соединений**

Соединение	n_D^{20}	ρ	Соединение	n_D^{20}	ρ
Ацетон	1,3558	0,7910	Винилалетат	1,3958	0,9320
Ацетифенол	1,5342	1,0280	Глицерин	1,4730	1,2610
Бензиламин	1,5441	0,9826	Нитробензол	1,5526	1,2230
Бензиловый спирт	1,5390	1,0450	Пиридин	1,5090	0,9820
Борноэтиловый спирт	1,3808	0,8640	Толуол	1,4963	0,8670
Бромистый этил	1,4248	1,4606	Хлорбензол	1,5248	1,1070
α -бромнафталин	1,5609	1,4875	Хлороформ	1,4456	1,4892
бромифенол	1,5924	1,5977	Циклогексанол	1,4650	0,9490
н.бутиламин	1,4010	0,7400	Этилацетат	1,3720	0,9010
трет.бутиловый спирт	1,3878	0,7890	Этиловый спирт	1,3620	0,7890

Таблица 2

**Атомные рефракции некоторых элементов
и инкременты кратных связей (20 °С, 589 нм)**

Элемент	Рефракция	Элемент	Рефракция
Углерод	2,418	Бром	6,865
Водород	1,100	Иод	13,91
Кислород (в группах):		Азот (первичные алифатические амины)	2,322
–ОН	1,525	Инкременты связей:	
О	1,643	–C=C–	1,733
C=O	2,211	C≡C	2,389
Хлор	5,967		

Таблица 3

Показатели преломления водных растворов

n_D^{20}	Массовая доля растворов, %		
	глюкозы	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaCl
1,3340	0,70	0,85	0,60
1,3350	1,40	1,71	1,20
1,3360	2,10	2,56	1,76
1,3370	2,80	3,42	2,32
1,3380	3,50	4,28	2,91
1,3390	4,20	5,15	3,52
1,3400	4,90	6,00	4,15
1,3410	5,60	6,90	4,77
1,3420	6,30	7,79	5,37
1,3430	7,00	8,65	6,00
1,3440	7,70	9,50	6,63
1,3450	8,40	10,40	7,20
1,3460	9,10	11,20	7,82
1,3470	9,80	12,10	8,45
1,3480	10,50	13,00	10,00
1,3490	11,20	13,90	9,67
1,3500	11,90	14,78	10,30
1,3510	12,60	15,67	11,00
1,3520	13,30	16,57	11,65
1,3530	14,00	17,45	12,30
1,3540	14,70	18,36	13,00

Таблица 4

Показатели преломления водных растворов сахарозы

Массовая доля сахарозы, %	n_D^{20}	Массовая доля сахарозы, %	n_D^{20}	Массовая доля сахарозы, %	n_D^{20}
0	1,3330	28	1,3775	56	1,4329
2	1,3359	30	1,3811	58	1,4373
4	1,3388	32	1,3847	60	1,4418
6	1,3417	34	1,3883	62	1,4464
8	1,3448	36	1,3920	64	1,4509
10	1,3478	38	1,3958	66	1,4555
12	1,3509	40	1,3997	68	1,4608
14	1,3541	42	1,4036	70	1,4651
16	1,3573	44	1,4076	72	1,4700
18	1,3605	46	1,4117	74	1,4749
20	1,3638	48	1,4151	76	1,4799
22	1,3672	50	1,4200	78	1,4850
24	1,3706	52	1,4242	80	1,4901
26	1,3740	54	1,4285	82	1,4954

Таблица 5

**Удельное вращение некоторых органических веществ
(водные растворы, 20 °С)**

Оптически активное вещество	$[\alpha]^{20}_D$	Оптически активное вещество	$[\alpha]^{20}_D$
Раффиноза	+104,0	Сахароза	+66,8
d-глюкоза	+112,2 → +52,5	d-фруктоза	-133,5 → -91,5
d-винная кислота	+12,0	l-морфин (в метаноле)	-134,8
l-винная кислота	-12,0	Хинин	-172,0
аскорбиновая кислота	+21,0	α-аспарагиновая кислота	-25,5
α-молочная кислота	+1,7	Никотин	+162,0
β-лактоза	+85,0 → +55,4	l-метанол	-50,6

Таблица 6

Подвижность некоторых ионов (t = 18 °С)

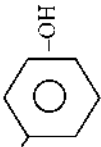

Катионы	I_k	Анионы	I_a
H ⁺	315	OH ⁻	174,0
Na ⁺	43,6	Cl ⁻	66,3
K ⁺	63,7	B ⁻	68,2
NH ₄ ⁺	63,6	NO ₃ ⁻	62,6
Ag ⁺	53,2	CH ₃ COO ⁻	35,0
1/2Ca ⁺	50,4	1/2SO ₄ ⁻	68,7

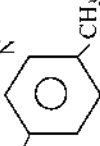
Таблица 7

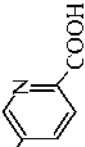

Стандартные электродные потенциалы E°₂₉₈ некоторых металлов

Окисленная форма	Количество принятых электронов	Восстановленная форма	E° ₂₉₈ , В
Li	- 1ē	Li ¹⁺	-3,01
Ca	- 2ē	Ca ²⁺	-2,87
Na	- 1ē	Na ¹⁺	-2,71
Al	- 3ē	Al ³⁺	-1,66
Mn	- 2ē	Mn ²⁺	-1,18
Zn	- 2ē	Zn ²⁺	-0,76
Fe	- 2ē	Fe ²⁺	-0,44
Cd	- 2ē	Cd ²⁺	-0,40
Sn	- 2ē	Sn ²⁺	-0,14
Pb	- 2ē	Pb ²⁺	-0,13
H ₂	- 2ē	2H ¹⁺	0,00
Cu	- 2ē	Cu ²⁺	+0,34
Ag	- 1ē	Ag ⁺	+0,86
Hg	- 2ē	Hg ²⁺	+0,84

Физико-химические свойства некоторых ионитов

Тип ионизации	Ионит	Функциональные группы	Способ получения	Исходные вещества	Полная статическая объемная емкость, моль-экв/дм ³	Размер зерен, мм	Условное обозначение В РФ	Зарубежные аналоги
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Кислотные катиониты								
Сильнокислотный	Сульфобифункциональный	$-\text{SO}_3\text{H}$ 	Поликонденсация	п-фенолсульфокислота и формальдегид	1,35	0,4–2,0	KУ-1 КУ-5 КУ-6	Амберлит IR-100 Вофатин (К; КС)
Сильнокислотный	Сульфокатионит	$-\text{SO}_3\text{H}$	Полимеризация	Сульфированный сополимер стирола и ДВБ	1,8–2,2	0,4–1,25	KУ-2 КУ-23	Дауэкс-50
Среднекислотный	Фосфорнокислый катионит		Полимеризация	Фосфорилированный сополимер стирола и ДВБ	2,0	0,315–1,2	КФ-1 КФ-7 КФ-11 СФ	Амберлит IRC-50 Цеокارب-226
Слабокислотный	Карбоксильный катионит	$-\text{COOH}$	Полимеризация	Омыленный сополимер эфиров метакриловой (акриловой) кислоты с ДВБ	2,5–3,5	0,315–1,6	КБ-2 КБ-4	Амберлит IRC-50 Цеокارب-226

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Основные анионы								
Высокоосновный	Высокоосновный монофункциональный	$\equiv \text{N}^-$	Полимеризация	Аминированный триметиламинохлорметилированный сополимер (ХМС) стирола и ДВБ	1,1 1,25	0,355 1,25	АВ-17	Дауэкс-1 Амберлит IRA-400 IRA-100
Среднеосновный	Среднеосновный полифункциональный	$= \text{NH}, -\text{NH}_2$ $\equiv \text{N}^-$	Поликонденсация	Пиридин, ПЭПА, эпихлоргидрин	1,7-2,6	0,4-2,0	ЭДЭ-10	
Низкоосновный	Низкоосновный полифункциональный	$-\text{NH}_2$ $= \text{NH}$ $\equiv \text{N}$	Поликонденсация	ПЭПА, фенолформальдегид и др.	1,7-2,6	0,4-2,0	АН-2ф АН-31	
Низкоосновный	Низкоосновный монофункциональный		Полимеризация	2-метил-5-винилпиридин и ДВБ	3,0-3,5	0,2-1,0	АН-25 АН-40 АН-23	

1	2	3	4	5	6	7	8	9
				Амфолиты				
Аминокислоты, карбоксильный, низкомолекулярный, слабощелочный	Кислотно-основный	$\text{=N-CH}_2\text{-C(=O)OH}$	Поликонденсация	Низкомолекулярный анионит (ЭДЭ-10, АН-31, АВ-16), модифицированный монохлоруксусной кислотой	0,5–2	0,63–1,25	АНКБ-1 АНКБ-7	
			Сополимеризация	Окислительный анионит АН-25	0,5–2,5	0,315–1,25	АНКБ-2	
Низкомолекулярный, среднелегкий, щелочной	Аминофосфорнокислотный	=NH 	Полимеризация	Аминированный ХМС стирола и ДВБ, производимый аминифосфорной кислотой	0,5–1,5	0,315–1,25	АНКФ-1	

Условные обозначения:

ПЭПА — полиэтиленполиамин;

ХМС — хлорметилированный сополимер;

ДВБ — дивинилбензол

Литература

1. *Васильев В. П.* Аналитическая химия. В 2 кн. — М.: Высшая школа, 1989.
2. *Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеев В. Н.* Основы аналитической химии. В 2 кн. — М.: Высшая школа, 1999.
3. *Янсон Э. Ю.* Теоретические основы аналитической химии. — М.: Высшая школа, 1987.
4. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О. М. Петрухина. — М.: Химия, 1987.
5. *Жванко Ю. Н., Панкратова Г. В., Мамедова З. И.* Аналитическая химия и технохимический контроль в общественном питании. — М.: Высшая школа, 1989.
6. *Коренман Я. И., Лисицкая Р. П.* Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов. — Воронеж: Гос. технологическая академия, 2003.
7. *Коренман Я. И.* Практикум по аналитической химии. Хроматографические методы анализа. — Воронеж: Гос. технологическая академия, 2000.
8. *Маринченко А. В.* Экология: Учебное пособие. — М.: ИТК «Дашков и К°», 2010.
9. Хроматография. Практическое применение метода / Под ред. Э. Хертмана. — М.: МИР, 1986.
10. Химический состав пищевых продуктов. Справочные таблицы содержания основных пищевых веществ и энергетической ценности пищевых продуктов / Под ред. М. Н. Вохгарева, М. Н. Скурихина. В 2 кн. — М.: Агропромиздат, 1987.
11. Современные методы анализа и оборудование в санитарно-гигиенических исследованиях. — М.: ФГУП «Интерсен», 1999.

Главный редактор — *А. Е. Илларионова*

Редактор — *Н. Л. Юдина*

Художник — *В. А. Антипов*

Верстка — *К. Б. Ушаков*

Корректор — *В. Ш. Мерзлякова*

Ответственный за выпуск — *А. Ф. Пилунова*

Учебное издание

**Валова (Копылова) Валентина Дмитриевна,
Абесадзе Лия Таймуразовна**

Физико-химические методы анализа

Санитарно-эпидемиологическое заключение
№ 77.99.60.953.Д.007399.06.09 от 26.06.2009 г.

Подписано в печать 02.10.2009. Формат 60×84 1/16.
Печать офсетная. Бумага газетная. Печ. л. 14,0.
Тираж 1500 экз. Заказ №

Издательско-торговая корпорация «Дашков и К°»
129347, Москва, Ярославское шоссе, д. 142, к. 732.

Для писем: 129347, Москва, п/о И-347.

Тел./факс: 8 (499) 182-01-58, 182-11-79, 183-93-01.

E-mail: sales@dashkov.ru — отдел продаж;

office@dashkov.ru — офис;

<http://www.dashkov.ru>

Отпечатано в соответствии с качеством предоставленных диапозитивов
в ФГУП «Производственно-издательский комбинат ВИНТИ»,
140010, г. Люберцы Московской обл., Октябрьский пр-т, 403. Тел.: 554-21-86