

**Фарус О.А., Якушева Г.И.**

# ***Инструментальные методы анализа***

*учебно-методическое пособие*



**2021 ГОД**

УДК 540.07  
ББК 24.1 Ф 25

Печатается по разрешению кафедры химии и методики преподавания химии ИЕиЭ ФГБОУ ВО «ОГПУ»

**Рецензенты: С.В. Бахарева**, кандидат химических наук, доцент кафедры химии и методики преподавания химии ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный педагогический университет»

**О.Ю. Ширяева**, кандидат биологических наук, доцент кафедры химии и методики преподавания химии ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный педагогический университет»

Данное учебно-методическое пособие предназначено для подготовки к лабораторно-практическим занятиям по дисциплинам «Физические и физико-химические методы анализа», «Инструментальные методы исследования в химии», «Экспериментальные методы анализа в химии» и в соответствии с рабочими программами, разработано для бакалавров, обучающихся по направлению 44.03.05 Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки) профили Биология и Химия, а также Химия и Экология.

УДК 540.07  
ББК 24.1 Ф25

## Содержание

	<u>стр</u>
Введение	4
Основные правила работы в лаборатории и организация рабочего места.....	5
1. Общая характеристика методов анализа и их классификация.....	8
2. Спектроскопические методы анализа.....	13
2.1. Методы атомной спектроскопии.....	19
2.2 Общая характеристика методов молекулярного абсорбционного анализа.....	24
2.3 Оптические методы светорассеяния.....	43
2.4 Люминесцентный анализ.....	51
2.5 Метод рефрактометрии.....	57
3. Характеристика методов разделения и концентрирования.....	69
3.1 Экстракция.....	69
3.2 Хроматографический анализ.....	77
4. Потенциометрический анализа.....	85
5. Глоссарий со списком общепринятых сокращений.....	93
6. Список рекомендуемой литературы.....	103
Приложение 1. Оформление отчета.....	105
Приложение 2. Задачи для самостоятельного решения.....	109

## **Введение**

Учебно-методическое пособие «Инструментальные методы анализа» посвящено вопросам теоретической и практической организации занятий по инструментальным экспериментальным методам анализа в курсах дисциплин «Физические и физико-химические методы анализа», «Инструментальные методы исследования в химии», «Экспериментальные методы анализа в химии». В пособии представлены теория и лабораторные работы по спектрофотометрическим методам анализа, хроматографическим методам анализа, электрохимическим методам анализа. Принята единая схема изложения материала: сначала приводится общая характеристика метода, затем описание теоретических положений конкретного анализа, приборов, с помощью которых возможно проведение измерений, содержание лабораторной работы. После теоретического материала в каждом разделе даны контрольные вопросы допуска. Для самостоятельного тренинга обучающихся в конце указаний представлены задачи для самостоятельного решения. При разработке и написании учебно-методического пособия использовались методы исследования, позволяющие студентам овладеть техникой инструментального химического анализа и получить практические навыки работы. В практикуме применены методики с учетом имеющихся в лаборатории спектральных приборов. Для выполнения работ представлены инструкции к приборам, имеющимся в лаборатории.

Данное учебно-методическое пособие предназначено для подготовки к лабораторно-практическим занятиям по дисциплинам «Физические и физико-химические методы анализа», «Инструментальные методы исследования в химии», «Экспериментальные методы анализа в химии» и в соответствии с рабочими программами, разработано для бакалавров, обучающихся по направлению 44.03.05 Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки) профили Биология и Химия, а также Химия и Экология.

## **Основные правила работы в лаборатории и организация рабочего места**



Перед выполнением лабораторно-практических работ студенты проходят инструктаж по технике безопасности и расписываются в контрольных листах учета инструктажа. При работе в лаборатории студент обязан соблюдать основные правила поведения и техники безопасности:

1. В лаборатории категорически запрещается находиться в верхней одежде. Студенты должны одевать медицинские халаты, длинные волосы необходимо забрать.

2. К проведению эксперимента студент должен готовиться заранее, используя для этого инструкцию к лабораторно-практическому занятию и приборам, учебник и конспект лекций.

3. Перед выполнением лабораторно-практических работ необходимо подготовить химическую посуду и реактивы. Вся используемая посуда должна быть тщательно вымыта моющими средствами. После промывки водопроводной водой она 2 раза споласкивается дистиллированной. Для удаления капель воды внутри бюреток и пипеток их споласкивают дважды тем раствором, которым они будут наполняться.

4. Рабочее место не должно быть загромождено лишними предметами. На рабочем столе может находиться только то, что требуется для выполнения текущей работы.

5. После окончания работы студент обязан:

Разобрать установку. Содержимое пробирок и стаканов (включая и те пробирки, которые находятся в вытяжном шкафу) слить в сосуд для слива и тщательно вымыть посуду. Навести порядок и чистоту на рабочем месте (на рабочем столе и в вытяжном шкафу).

Покидать лабораторию можно только с разрешения дежурного. Перед уходом рекомендуется вымыть руки с мылом.

6. В процессе выполнения большинства работ следует готовить стандартные растворы, которые можно выливать только после проверки результатов работы преподавателем.

### **Оформление лабораторных работ и составление отчета**

По итогам лабораторно-практических занятий студенты сдают отчет. Отчеты выполняются на компьютере и сдаются в напечатанном и сброшюрованном виде.

В отчет о лабораторной работе обязательно заносят результаты всех измерений (даже неудачных) и расчеты. Это необходимо для проверки правильности выполнения работы. Также это дает возможность внести необходимые изменения и уточнения в выполнение эксперимента или расчета.

По каждой выполненной работе отчет составляется студентом индивидуально и предоставляется преподавателю для проверки. В нем обязательно отражаются:

- 1) дата выполнения работы;
- 2) название и номер лабораторной работы;
- 3) сущность метода, лежащего в основе работы;
- 4) цель лабораторной работы;
- 5) используемые реактивы и оборудование;
- 6) уравнения протекающих химических реакций;
- 7) экспериментальные данные и расчеты (очень подробно, с соблюдением правил записи результатов и единиц измерений);
- 8) на миллиметровой бумаге и с помощью компьютера строятся градуировочные графики либо кривые титрования (обязательно помещаются в отчет);
- 9) оценка погрешности определения (после проверки результата преподавателем).

При ведении рабочего журнала необходимо уделять особое внимание точности измерений и записи их результатов:

Точность измеряемых величин

Измеряемая величина	Средство измерения	Пример записи	Точность измерения
V, мл (при использовании точной мерной посуды)	Пипетка, бюретка	25,00	$\pm 0,05$
	Мерная колба	100,0	$\pm 0,1$
V, мл (при использовании мерной посуды с ориентировочными делениями)	Мерный стакан	15	$\pm 1$
m, г	Аналитические весы	0,1235	$\pm 0,0001$
	Технические весы	0,17	$\pm 0,01$
Другие аналитические сигналы: $\chi$ , мСм/см; E, мВ; pH; I, мА, мкА; A; $A_{\text{каж}}$ ; $n_D^{20}$	Приборы стрелочного типа	С точностью, не превышающей 1/2 цены деления на конкретном участке шкалы	
	Приборы с цифровым табло	С точностью, соответствующей минимально возможной дискретности показаний табло	

## 1. Общая характеристика инструментальных методов анализа и их классификация.



Инструментальный (физико-химический) анализ объединяет большое число количественных методов, основанных на измерении различных физических свойств соединений или простых веществ с использованием соответствующих приборов. К таким свойствам относятся: плотность, поверхностное натяжение, вязкость, поглощение лучистой энергии, помутнение, излучение, комбинационное рассеяние света, вращение плоскости поляризации света, показатель преломления, дисперсия, флуоресценция и фосфоресценция, дифракция рентгеновских лучей и электронов, ядерный и электронный магнитный резонанс, полуэлектродные потенциалы, потенциалы разложения, электрическая проводимость, диэлектрическая постоянная, магнитная восприимчивость, температура фазовых превращений, тепло-та реакции, теплопроводность, радиоактивность и другие физические свойства. Задача физико-химического анализа, созданного на основе трудов Д.И. Менделеева, Я.Х. Вант-Гоффа, Н.С. Курнакова и других ученых, заключается в изучении соотношений между составом и свойствами химически равновесных систем. Результаты подобных исследований выражают в диаграммах «состав – свойство», исследование которых дает возможность обнаружить образование новых стойких и нестойких химических соединений между исследуемыми компонентами, изучить влияние отдельных компонентов на свойства всей системы. Частный случай физико-химического анализа представляет использование различных свойств сложных систем для определения их состава. Эта область физико-химического анализа особенно важна в аналитической агрохимии.

В большинстве случаев зависимость свойств вещества от его состава очень сложна. Часто одно и то же свойство соответствует различным значениям состава, т.е. свойство оказывается многозначной функцией



состава, что затрудняет применение его для аналитических целей. Поэтому для прямых физико-химических методов, при которых состав определяется как функция свойства, используют только те участки полной диаграммы «состав – свойство», где состав однозначно определяет свойства. В практику аналитической агрохимии вошли и косвенные физико-химические методы, в которых то или иное физическое свойство используют как индикатор для установления точки эквивалентности титрования.

Широкое распространение физико-химических методов анализа в первую очередь связано с их значительно большей чувствительностью по сравнению с химическими методами. Если при помощи обычных химических методов можно установить концентрацию вещества порядка  $10^{-5}$  моль/л, то для некоторых физико-химических методов определяемый минимум меньше примерно на пять порядков, т.е.  $10^{-9} \dots 10^{-10}$  моль/л. Это преимущество особенно важно в связи с тем, что в агрохимическом анализе значительное место занимает определение следов веществ.

Другое преимущество физико-химических методов – их селективность. Спектральный, полярографический, масс-спектрометрический и другие методы позволяют одновременно качественно и количественно определять десятки компонентов. В производственных условиях для анализа малых навесок и установления следов примесей эти методы незаменимы.

Возможность автоматизировать аналитический процесс, а в ряде случаев выполнять его, не разрушая исследуемый объект, даже в живом растении, – еще одно несомненное преимущество физико-химических методов анализа в агрохимии перед обычными химическими методами. Существенным недостатком большинства физико-химических методов является то, что для их практического применения требуются эталоны, стандартные растворы и градуировочные графики.

Физико-химические методы анализа позволяют в производственных условиях автоматически контролировать и регулировать процессы. Такой контроль обеспечивает непрерывное наблюдение за производством и

автоматическую запись результатов наблюдений. В качестве контролирующих приборов применяют различные автоматические анализаторы.

Практически все инструментальные методы исследования основаны на предварительно изученной зависимости состав – свойство.

Первый этап разработки и применения любого инструментального метода – установление зависимости между составом исследуемой пробы и тем или иным ее свойством, выраженным обычно математически в виде формулы или графика.

Еще одна характерная черта инструментальных методов анализа – независимость показателей свойств вещества или системы в обычных условиях от его объема. Например, потенциал электрода не зависит от того, в какой объем раствора он погружен; интенсивность излучения веществом, которое вводят в пламя горелки, не зависит от общего объема введенного раствора, а определяется только скоростью его подачи и концентрацией. Это позволяет значительно упростить процедуру исследования.

Инструментальные методы анализа – это экспресс-методы. Несмотря на то, что при этом используют дорогостоящую аппаратуру, достигается большая экономия средств и сил благодаря скорости определения. Вместе с тем большая часть методов обладает и высокой чувствительностью, что значительно расширяет возможности исследования и одновременно позволяет снизить расходы реактивов. Реализация любого физико-химического метода анализа включает ряд стадий:

- 1) отбор проб (воды, почвы, растительности и т.д.);
- 2) консервация проб и их транспортировка (в образцы воды добавляют антисептик; образцы почвы и растений высушивают до воздушно-сухого состояния и упаковывают в специальные мешочки);
- 3) измерение контролируемого параметра лучше проводить параллельно с эталонными образцами, чтобы получить калибровочные графики;

4) оценка результатов измерений (рассчитываются случайные и систематические ошибки). Каждая стадия анализа сопровождается потерями и загрязнениями, которые необходимо учитывать, выполняя контрольный опыт. Так, во время анализа определяемый элемент не должен попадать в контролируемый объект из реагентов, посуды, аппаратуры, воздуха и др. Однако на практике это неосуществимо. Поэтому, очевидно, поправка на контрольный опыт должна быть меньше, чем чувствительность применяемого метода. Кроме того, контрольный опыт, по возможности, должен моделировать весь ход основного анализа.

Для получения надежных результатов анализа большое значение имеют методы отбора пробы и ее измельчения. Сильно загрязняют анализируемые растворы вещества, извлекаемые из стекла, фторопласта и полиэтилена. Форма посуды, материал, из которого она изготовлена, должны отвечать требованию минимума потерь на улетучивание и десорбцию исследуемого компонента. Поэтому посуда, реагенты и материалы, применяемые в анализе микропримесей, требуют трудоемких методов очистки. Почти во всех ФХМА применяются два основных методических приема: метод прямых измерений и метод титрования.

В прямых методах используется зависимость аналитического сигнала от природы анализируемого вещества и его концентрации.

В аналитической практике наибольшее распространение получили следующие методы прямого определения:

а) метод градуировочного графика. В этом методе измеряется интенсивность аналитического сигнала  $I$  у нескольких стандартных образцов или растворов и строится график в координатах  $I=f(c)$ , где  $c$  – концентрация определяемого компонента в образцах или растворах. Затем в тех же условиях измеряется интенсивность сигнала у исследуемой пробы и по графику находят концентрацию вещества;

б) метод молярного свойства. Здесь также измеряется интенсивность аналитического сигнала  $I$  у нескольких стандартных образцов или растворов

и рассчитывают молярное свойство  $A$ , т.е. интенсивность сигнала, пропорциональная 1 моль вещества  $A=I/c$ . Затем измеряют интенсивность сигнала у пробы и по соотношению  $c=I/A$  рассчитывают концентрацию анализируемого компонента;

в) метод добавок. В этом методе сначала измеряется интенсивность сигнала пробы ( $I_x$ ), затем в пробу вводится известный объем стандартного раствора до концентрации  $c_{ст}$  и снова измеряется интенсивность сигнала ( $I_{x+ct}$ ).

В методах титрования измеряется интенсивность аналитического сигнала и строится кривая титрования в координатах  $I-V$ , где  $V$  – объем добавленного титранта, мл. Точка эквивалентности находится по кривой титрования.

### ***Контрольные вопросы.***



1. Характеристика методов анализа. Понятие об аналитическом сигнале.
2. Классификация методов аналитической химии по принципу получения аналитического сигнала.
3. Классификация и характеристика инструментальных методов анализа.
4. Приемы определения неизвестной концентрации в инструментальных методах.
5. Метрологические характеристики инструментальных методов анализа.

## 2. Спектроскопические методы анализа.



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

Поскольку свет имеет двойственную природу – волновую и корпускулярную, для его описания используют два вида характеристик – волновые и квантовые. К волновым характеристикам относятся частота колебаний, длина волны и волновое число, к квантовым – энергия квантов. Частота колебаний показывает число колебаний в 1с, 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 цвет характеризуется частотой  $4 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$ , зеленый  $6 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$ .

Длина волны показывает наименьшее расстояние между точками, колеблющимися в одинаковых фазах. Это линейная единица, измеряется в СИ в метрах (м) и его долях – сантиметрах, миллиметрах. Например, зеленый свет представляет собой электромагнитные колебания с длиной волны 500... 550 нм, или  $5 \cdot 10^{-5}$ ...  $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ . В зависимости от длины волны в электромагнитном спектре обычно выделяют следующие участки: Интервал длин волн:

Интервал длин волн	Участок спектра
$10^{-4} \dots 0,1 \text{ нм}$ или $10^{-13} \dots 10^{-10} \text{ м}$	$\gamma$ -излучение
$10^{-2} \dots 10 \text{ нм}$ , или $10^{-11} \dots 10^{-8} \text{ м}$	Рентгеновское излучение
$10 \dots 400 \text{ нм}$ , или $10^{-8} \dots 4 \cdot 10^{-7} \text{ м}$	Ультрафиолетовое излучение
$400 \dots 760 \text{ нм}$ , или $4 \cdot 10^{-7} \dots 7,6 \cdot 10^{-7} \text{ м}$	Видимый свет
$760 \dots 10^6 \text{ нм}$ , или $7,6 \cdot 10^{-7} \dots 10^{-3} \text{ м}$	Инфракрасное излучение
$10^{-3} \dots 1 \text{ м}$	Микроволновое излучение
$> 1 \text{ м}$	Радиоволны

Методы эмиссионного спектрального анализа основаны на измерении длины волны, интенсивности и других характеристик света, излучаемого атомами и ионами вещества в газообразном состоянии.

Прибор для проведения спектрального анализа имеет следующие основные узлы: источник возбуждения, диспергирующий элемент и приемник света. Кроме этих основных узлов в любом спектральном приборе есть оптическая система, предназначенная для получения параллельного пучка света, его фокусировки, изменения хода лучей.

В источнике возбуждения вещество атомизируется и возбужденные атомы или ионы испускают свет, который диспергирующим элементом разделяется в пространстве на отдельные составляющие, а приемник света их фиксирует. Источники возбуждения. Источники возбуждения переводят пробу из конденсированной фазы в парообразную и возбуждают вещество в этой фазе. В большинстве источников возбуждения эти функции совмещаются, однако в некоторых случаях применяют два устройства: одно для получения газовой фазы, другое – для возбуждения.

Источник возбуждения должен обеспечивать необходимую яр-кость спектра по сравнению с фоном и быть достаточно стабильным, т.е. интенсивности спектральных линий должны оставаться постоянными, по крайней мере, за время измерения. Современные успехи количественного спектрального анализа в значительной степени достигнуты в связи с созданием источников возбуждения высокой стабильности. Наибольшее применение в качестве источников возбуждения получили пламя, дуга и искра.

Пламя. Это известный источник света в спектральном анализе. Пламя дает достаточно яркий и стабильный спектр. Возбуждение спектров в пламени имеет в основном термический характер. Температура пламени зависит от состава горючей смеси. Пламя обычной газовой горелки имеет температуру примерно  $900^{\circ}\text{C}$ . Смесь водорода с воздухом дает  $2100^{\circ}\text{C}$ , водорода с кислородом –  $2800^{\circ}\text{C}$ , ацетилена с кислородом – около  $3000^{\circ}\text{C}$ . С

помощью пламенных источников определяют свыше 40 элементов (Mg, Cu, Mn, Ti, щелочные элементы, щелочно-земельные и т.д.). В пламени не возбуждаются так называемые трудновозбудимые элементы и общая картина спектра является более простой, чем дугового или искрового. Анализируемое вещество вводится в пламя в виде раствора с помощью специального распылителя, обеспечивающего равномерное поступление вещества.

Дуга. Электрическая дуга – это электрический разряд при сравнительно большой силе тока (5 ... 7 А) и небольшом напряжении (50 ... 80 В). Разряд поддерживается за счет термоэлектронной эмиссии с раскаленной поверхности катода. Разряд пропускают между электродами из анализируемого образца или между образцом и электродом, не содержащим определяемых элементов. Температура дуги достигает 5000 ... 6000°C. Введение в электроды примесей, обладающих более низким, чем основной элемент пробы, потенциалом возбуждения понижает температуру дуги. Так, в присутствии солей калия температура дуги между угольными электродами падает с 7000 до 4000°C. Это открывает возможность регулировать температуру дуги и поддерживать ее постоянной путем введения в зону разряда элемента с низким потенциалом возбуждения, так называемого спектроскопического буфера.

При анализе тугоплавких металлов и сплавов электроды дуги делают из анализируемого образца. Для анализа легкоплавких металлов и сплавов, также руд, минералов, стекол, шлаков и других непроводящих материалов электродами служат обычно графитовые или угольные стержни, так называемые спектральные угли. Анализируемая проба помещается в канал одного из электродов и испаряется в плазму при работе дуги.

В дуге удастся получить спектр почти всех элементов. Используется дуга постоянного и переменного тока. Для обеспечения непрерывности горения и стабилизации процесса разряда применяют специальные дуговые генераторы. Яркость дугового спектра достаточно велика, а иногда чрезмерна, что может явиться недостатком, так как значительно увеличивает

фон. Не всегда достаточная воспроизводимость условий возбуждения в дуге ограничивает применение дуговых спектров в основном качественным и полуколичественным анализом. Существенным недостатком дуги является также значительное разрушение анализируемого образца. Повышение напряжения обычно улучшает стабильность дуги, что приводит к повышению точности анализа. Высоковольтная дуга питается напряжением в несколько тысяч вольт. Искра. Для получения искры используют специальные искровые генераторы. При горении искры развивается температура  $7000 \dots 10000^{\circ}\text{C}$  и происходит возбуждение всех элементов. При необходимости температура может быть повышена до  $12000^{\circ}\text{C}$  и выше. Для проведения локального микроспектрального анализа применяют микроискровой метод, в котором используют игольчатые электроды (например, медные) и устанавливают малое межэлектродное расстояние. Микроискровой метод дает возможность выявить локальное распределение элементов по поверхности в сталях, железе и других образцах с локальностью  $0,3 \dots 0,5 \text{ мм}^2$ .

Основное достоинство искры составляют большая стабильность условий разряда и, следовательно, необходимая в количественном анализе стабильность условий возбуждения. Работа с искрой практически не вызывает разрушения образца, что выгодно отличает искру от дуги.

Диспергирующий элемент. Диспергирующий элемент разлагает излучение в спектр. Это наиболее важная часть спектрального прибора, в значительной степени определяющая его аналитические возможности и основные характеристики: линейную дисперсию и разрешающую способность. Разрешающей способностью спектрального прибора называют его способность давать раздельное изображение двух спектральных линий с близкими длинами волн.

В качестве диспергирующего элемента используют призмы, дифракционные решетки и интерференционные устройства. Большое распространение в аналитической практике получили призмные



спектральные приборы и приборы с дифракционной решеткой.

Призмы для спектральных аппаратов изготавливают из стекла или кварца, так как эти материалы достаточно прозрачны в широкой области длин волн. Стекланные призмы имеют более высокую угловую дисперсию и более доступны по сравнению с кварцевыми, поэтому для работы в видимом и ближнем инфракрасном участках спектра обычно используют стекланные призмы. Для исследования ультрафиолетовой области спектра применяют призмы из кварца.

Дифракционные решетки в качестве диспергирующего элемента имеют существенные достоинства. Дисперсия света в дифракционной решетке не зависит от длины волны, и разрешающая способность решетки значительно выше, чем призмы. Спектральный интервал, доступный для исследования, достаточно широк (от 200 до 1000 нм). Приемники света. Приемники света характеризуются спектральной чувствительностью: способностью воспринимать излучение различной длины волны и интегральной чувствительностью, которая измеряется действием неразложенного в спектр излучения.

Фотопластинка. Светочувствительный слой фотопластинки – это мелкие кристаллы галогенидов серебра, равномерно распределенные в тонком желатиновом слое. При освещении фотопластинки в светочувствительном слое образуется скрытое изображение как результат фотолиза галогенида серебра под действием кванта света. На освещенных местах фотопластинки появляются кристаллы металлического серебра. Скрытое изображение проявляют путем обработки фотопластинки специальным проявителем, который завершает процесс восстановления серебра на освещенных участках и позволяет получить видимое изображение. Полученное изображение закрепляют (фиксируют) с помощью раствора тиосульфата натрия (закрепителя или фиксажа), который растворяют кристаллы галогенида серебра, не подвергшиеся действию света. После такой обработки на фотопластинке остается изображение спектра в

виде спектральных линий.

Другим важным свойством фотопластины является ее чувствительность. По ГОСТу чувствительность определяют как величину, обратную количеству освещения (экспозиции), необходимого для получения почернения, на 0,2 превышающего почернение вуали при освещении белым светом.

Обычные фотопластины имеют чувствительность в спектральном диапазоне от 230 до 500 нм. Эти пределы чувствительности могут быть значительно расширены сенсибилизацией пластинок.

К основным достоинствам фотопластинок как приемников излучения в спектральном анализе относят их способность интегрировать интенсивность света, высокую чувствительность, достаточно широкий спектральный интервал, документальность анализа, а также возможность длительное время сохранять информацию, заложенную в спектре. По сфотографированным спектрам, даже спустя длительное время после их получения, можно, в частности, проверить содержание различных элементов в пробе, включая и те, которые ранее не определялись.

Одним из основных недостатков фотопластинок являются неравномерность их эмульсии, представляющая дополнительный источник погрешности анализа, а также длительность и трудоемкость операций по химической обработке фотоматериалов. Фотоэлементы. Фотоэлементами называют устройства, преобразующие световую энергию в электрическую. Действие фотоэлементов основано на использовании фотоэффекта. Различают внешний и внутренний фотоэффекты. При внешнем фотоэффекте поглощение света приводит к отрыву электрона с облучаемой поверхности. Внутренний фотоэффект характеризуется увеличением электрической проводимости вещества под действием света. Если внутренний фотоэффект проявляется вблизи граничного слоя между двумя полупроводниками или полупроводником и металлом, то возникает фото ЭДС. Это явление иногда выделяют в особый вид фотоэффекта и называют фотогальваническим

эффектом или эффектом запирающего слоя. Значительно более чувствительными приемниками света являются фотоумножители, действие которых основано на внешнем фотоэффекте и вторичной электронной эмиссии. Расположение электродов и фокусирующее поле выбирают так, чтобы первичный электронный поток, попадая на первый эмиттер, вызывал вторичную электронную эмиссию, электроны вторичной эмиссии направлялись на следующий эмиттер и т.д.

Фотоумножители дают усиление в  $10^5 \dots 10^6$  раз. Они нашли широкое применение в измерительной технике, в телевидении, передачах из космоса, при исследовании ядерных и космических излучений и в других областях науки и техники.

Достоинствами фотоэлементов с запирающим слоем являются высокая чувствительность, широкий спектральный интервал и простота конструкции. Основные недостатки: нелинейность световой характеристики, инерционность и заметная температурная зависимость потока.

## ***2.1 Методы атомной спектроскопии.***



Атомная спектроскопия включает в себя изучение спектра электромагнитного излучения атомов.

Электромагнитное излучение имеет как волновые, так и корпускулярные свойства. При взаимодействии вещества с электромагнитным излучением происходит испускание (эмиссия) или поглощение (абсорбция) света.

Схема возникновения аналитических сигналов в методах атомной спектроскопии обусловлено осуществлением строго определенных энергетических переходов. При поглощении кванта света свободный атом переходит в возбужденное состояние.

По второму постулату Бора переход атому из одного стационарного состояния с энергией в другое стационарное состояние, излучается или

поглощается квант света, энергия которого равна разности энергий стационарных состояний.

Существуют различные виды спектров: полосчатые, линейные и непрерывные. Линейчатый спектр обусловлен процессами возбуждения электронов, свободных атомов, одноатомных ионов, является характеритическим спектром данного элемента. Различают также спектры поглощения и спектры испускания. Спектр поглощения отличается тем, что излучение проходит через поглощающую среду. Это темные линии на фоне непрерывного или линейчатого спектра. Вещества поглощает те дины волн, которые может излучить.

В современной технике атомно-абсорбционного анализа используются два способа атомизации – в пламени и электрических атомизаторах.

#### Атомизация в пламени

Для получения пламени используют различные комбинации горючих газов с окислителями, например водорода, пропана или ацетилен с воздухом или оксидом азота. В практике атомно-абсорбционного анализа наибольшее применение получили два пламени: воздушно-ацетиленовое и пламя оксида азота с ацетиленом. Пламя горелки можно разделить на несколько зон: первичная реакционная зона, которая не используется в анализе, т.к. температура в ней менее 1000, зона внутреннего пламени – благоприятная для измерения атомной абсорбции элементов, образующих термостойкие оксиды( алюминия, молибдена и т.п.), вторичная реакционная зона для измерения атомной абсорбции таких элементов, как цинк, медь, серебро и т.п.

Образование свободных атомов в пламени является следствием многих процессов:

- получение аэрозоля из раствора анализируемой пробы
- испарение растворителя из капелек аэрозоля
- испарение твердых частичек аэрозоля

Более дешевыми, безопасными и эффективными являются

электротермические атолизаторы.

Анализируемую пробу в виде раствора вносят через центральное отверстие на стенку холодной печи. Печь обдувается потоком аргона, это предохраняет ее от обгорания и способствует удалению испаренной пробы из атомизатора. После высушивания проба атомизируется, и атомный пар заполняет всю трубку. Атомизация пробы в печи может происходить двумя путями:

- проба первоначально испаряется с нагретой поверхности, а затем диссоциирует на элементы в газовой фазе;

- проба сначала термически диссоциирует до соответствующих оксидов, которые потом восстанавливаются до металла на границе поверхностей.

Метод атомной абсорбции с применением электротермического атомизатора обеспечивает низкие пределы обнаружения по многим элементам.

#### Атомно-эмиссионный анализ

Позволяет определить до 70 элементов. Основан на получении и изучении спектров испускания. Анализируемую пробу вводят в источник возбуждения (плазма электрического дугового разряда, высоковольтная искра, газовое пламя, индуктивно связанная плазма), где она испаряется и переходит в атомарное состояние. Атомы возбуждаются и, возвращаясь в основное состояние, испускают кванты. Суммарное излучение разлагается в линейчатый спектр. Регистрируют наличие, положение и интенсивность спектральных линий.

Важнейший параметр источника возбуждения – температура. Также используются монохроматоры для разложения суммарного излучения пробы в спектр и выделения нужных спектральных линий. В современных приборах – это дифракционная решетка с особым профилем полос.

Основная область атомно-эмиссионного анализа – определение металлов в различных объектах.

Атомно-эмиссионная фотометрия пламени.

Атомно-эмиссионную фотометрию пламени в основном используют для определения щелочных и щелочно-земельных металлов, т.к. для атомизации этих элементов достаточно температуры газовой горелки. Температура газового пламени и список возбуждаемых элементов зависят от горючего газа и применяемого окислителя. Спектры атомов характеризуются меньшим числом линий, это упрощает требования к монохроматору и прощает прибор. Метод хорош для определения щелочных металлов в любых растворах, в том числе и в биологических жидкостях.

Количественные определения основаны на зависимости интенсивности спектральных линий от концентрации этого элемента в пробе. Эта зависимость выражается уравнением Ломакина

$$I = aC^b,$$

где  $I$  – интенсивность,  $a$  – коэффициент, зависящий от свойств источника или пробы,  $b$  – коэффициент, характеризующий самопоглощение.

### ***Контрольные вопросы.***



1. Представление о методах спектроскопии.
2. Явления, обусловленные корпускулярной природой света.
3. Явления, обусловленные волновой природой света.
4. Теоретические основы возникновения атомных спектров.
5. Сущность метода атомно-адсорбционной спектроскопии.
6. Сущность метода атомно-эмиссионной спектроскопии. Процессы, протекающие в пламени.
7. Характеристика атомных эмиссионных спектров.

### ***Инструкция к лабораторно-практическому занятию.***

#### **Лабораторная работа №1**

#### ***Окрашивание пламени ионами различных элементов***



*Цель работы:* изучение спектральных характеристик атомов.

*Сущность работы:* использование данной методики основано на способности атомов различных элементов окрашивать пламя в различные цвета (рис. 1).

*Необходимые реактивы, посуда и оборудование:* этанол, хлорид лития, хлорид натрия, хлорид стронция, хлорид калия, медный купорос, нитрат свинца, хлорид бария, борная кислота, металлические крышки (8 шт.).

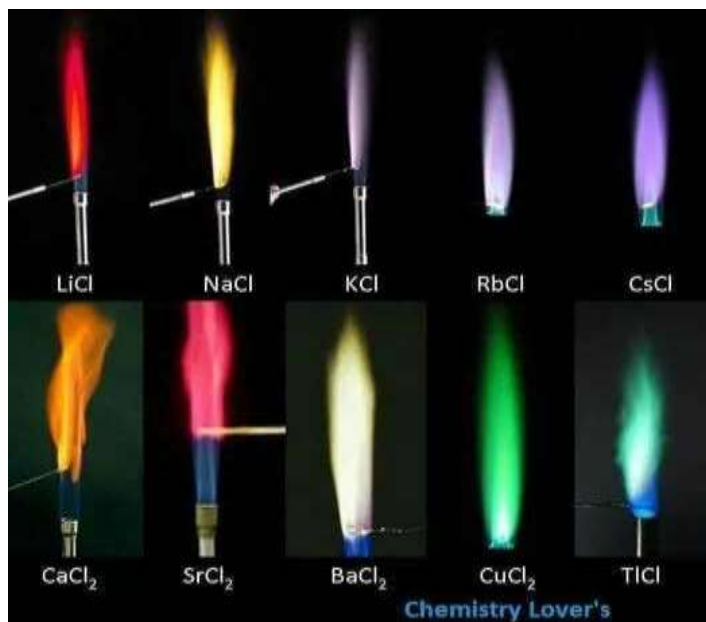


Рис. 1. Окрашивание пламени ионами различных металлов

*Необходимые реактивы, посуда и оборудование:* этанол, хлорид лития, хлорид натрия, хлорид стронция, хлорид калия, медный купорос, нитрат свинца, хлорид бария, борная кислота, металлические крышки (8 шт.).

### Методика анализа

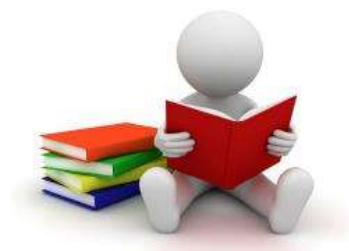
В вытяжной шкаф помещаем металлические крышки и насыпаем в соединения рассматриваемых элементов и наливаем этанол и поджигаем его. В результате мы увидим, как ионы металлов и бора окрашивают пламя в различные яркие цвета. Полученные данные поместите в таблицу.

Анализ данных по лабораторной работе №1

<i>Исследуемые ионы</i>	<i>Окраска пламени</i>	<i>Линии в спектре поглощения</i>	<i>Линии в спектре испускания</i>

Дайте объяснение наблюдаемым эффектам, в отчет необходимо включить рисунки спектров поглощения и испускания исследуемых атомов и дать объяснения полученным данным.

## **2.2 Общая характеристика методов молекулярного абсорбционного анализа.**



Данные методы основаны на поглощении света веществом в УФ- и видимой областях. Для них характерно использование электронных спектров поглощения. К фотометрическим методам анализа относится:

1. Визуальная колориметрия – она основана на сравнении окраски анализируемых и стандартных растворов визуальным способом.
2. Фотоколориметрия – основана на измерении интенсивности света прошедшего через окрашенный раствор фотоэлектроколориметрическим способом (ФЭК-ом).
3. Спектрофотометрия – основана на измерении интенсивности строгого монохроматического света, прошедшего через раствор также фотоэлектроколориметрическим способом.

При проведении анализа с использованием фотометрических методов предварительно необходимо выбрать оптимальные условия определения:

- Длина волны или светофильтр. Для этого находят область наибольшего поглощения.
- Толщина кюветы (l) – должна быть такой, чтобы измеряемое значение светопоглощения входило в определенный интервал или было



близко к оптимальным значениям светопоглощения.

- Область концентраций должна быть подобрана так, чтобы зависимость оптической плотности от концентрации была линейной.

Основные этапы проведения фотометрического анализа следующие:

1. Перевод пробы в раствор и отделение мешающих компонентов.
2. Проведение фотометрических реакций, если необходимо.
3. Измерение светопоглощения.
4. Расчет анализов результатов.

В основе фотометрических измерений и расчетов (т.е. измерений и расчетов интенсивности светового излучения) лежит два закона светопоглощения (два закона фотометрии), характеризующие зависимость поглощения монохроматического (с постоянной длиной волны) излучения от толщины поглощающего слоя и от концентрации светопоглощающих частиц.

Первый закон светопоглощения – каждый тонкий слой постоянной толщины внутри однородной среды поглощает одинаковую долю падающего на него светового потока. Другими словами, доля светового потока, поглощенного однородной средой, прямо пропорциональна толщине поглощающего слоя.

Второй закон светопоглощения – доля светового потока, поглощенного данным тонким слоем внутри однородной среды, пропорциональна числу светопоглощающих частиц в единице объема, т.е. концентрации.

Первый закон часто называют законом Бугера-Ламберта, а второй – законом Бугера-Бера. Оба закона светопоглощения объединяют в один объединенный основной закон светопоглощения – закон Бугера-Ламберта-Бера, который можно представить в логарифмической форме:

$$A = \varepsilon cl,$$

где  $A$  – оптическая плотность;  $\varepsilon$  – коэффициент погашения;  $c$  – концентрация светопоглощающих частиц;  $l$  – длина светопоглощающего слоя.

Основной закон светопоглощения справедлив только для поглощения монохроматического светового потока с постоянной длиной волны.

Величину  $\varepsilon$  называют молярным коэффициентом погашения, если концентрация  $c$  выражена в единицах моль/л, а толщина поглощающего слоя  $l$  – в см (оптическая плотность  $A$  – безразмерная величина). Молярный коэффициент погашения измеряют в единицах л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.

Если концентрацию выразить в граммах растворенного вещества, содержащегося в 100 мл раствора, и обозначить ее  $W$ , а толщину поглощающего слоя  $l$  – в см, то основной закон светопоглощения представляется в форме:

$$A = EWl, \text{ где } E - \text{удельный коэффициент погашения.}$$

Молярный и удельный коэффициенты погашения связаны между собой соотношением:

$$\varepsilon = EM/10,$$

где  $M$  – молярная масса растворенного вещества. При поглощении энергии электромагнитного излучения частицы вещества (атомы, ионы, молекулы) увеличивают свою энергию, т.е. переходят в более высоколежащее энергетическое состояние. Свет поглощается раствором избирательно: при некоторых длинах волн светопоглощение происходит интенсивно, а при некоторых свет не поглощается. Интенсивно поглощаются кванты света, энергия которых равна энергии возбуждения частицы и вероятность их поглощения больше нуля.

Распределение по частотам (или по длинам волн) значений молярного коэффициента поглощения называется спектром поглощения.

Появление полос поглощения обусловлено дискретностью энергетических состояний поглощающих частиц и квантовой природой электромагнитного излучения. При поглощении квантов света происходит увеличение внутренней энергии частицы, которая складывается из энергии вращения частицы как целого, энергии колебания атомов и движения электронов.

Каждый вид внутренней энергии молекулы, как уже отмечалось, имеет квантовый характер и может быть охарактеризован определенным набором энергетических уровней, или термов, и соответствующих квантовых чисел.

Вращательные спектры. Вращательную энергию молекул обычно рассматривают с помощью модели жесткого ротатора, который представляет собой две массы, находящиеся одна от другой на фиксированном расстоянии.

Возбуждение вращательных уровней энергии происходит уже при поглощении далекого инфракрасного и микроволнового излучения, имеющего длину волны  $\lambda \geq 102$  мкм или волновое число  $\nu' \leq 102$  см<sup>-1</sup>. Энергия квантов в этой области спектра равна 1,2 кДж/моль и меньше.

В настоящее время чисто вращательные спектры в аналитических целях почти не используют. Их применяют главным образом для исследования строения молекул, определения межъядерных расстояний и т.д.

Колебательные спектры. Полосы, связанные с возбуждением колебательных уровней энергии, расположены в области спектра примерно от 200...300 до 4000...5000 см<sup>-1</sup>, что соответствует энергии квантов от 3 до 60 кДж/моль. Поэтому при обычных температурах энергетическое состояние молекул, как правило, характеризуется основным колебательным уровнем. Простейшей моделью, которая используется при рассмотрении колебаний двухатомной молекулы, является модель гармонического осциллятора. Это система из двух масс, связанных упругой силой.

Реальные колебания молекул ангармоничны. Энергетические уровни ангармоничного осциллятора с увеличением квантового числа сближаются. Для ангармоничного осциллятора разрешенными являются переходы между любыми уровнями. Наиболее интенсивной в спектре является первая полоса, возникающая при переходе с  $V=0$  на  $V=1$ . Этой полосе соответствует основная, или фундаментальная, частота. Менее интенсивные полосы дают обертоны, т.е. частоты, характеризующие переход с уровня  $V=0$  на уровень  $V=2$  (первый обертон, или вторая гармоника); на уровень  $V=3$  (второй

обертон, или третья гармоника) и т.д.

Сравнительная простота колебательных или колебательно-вращательных спектров двухатомных молекул обусловлена тем, что колебания происходят только вдоль линии, соединяющей ядра. В многоатомной молекуле происходят колебания всех атомов. Число колебательных степеней свободы у нелинейной молекулы, состоящей из  $N$  атомов, равно  $3N - 6$ , а у линейной  $3N - 5$ , так как у них отсутствует одна вращательная степень свободы.

Сложную картину колебаний в многоатомной молекуле обычно представляют как суперпозицию так называемых нормальных колебаний. Частоты нормальных колебаний характеризуются положением полос в ИК-спектре, а амплитуда колебаний определяет интенсивность этих полос.

При классификации нормальных колебаний обычно различают валентные и невалентные колебания. Колебания называют валентными, если происходит изменение длины связи без существенного изменения углов между связями. Валентные колебания обозначают буквой  $\nu$ . Колебания с изменением углов между связями называют не-валентными и обозначают буквой  $\delta$ .

Колебательные спектры многоатомных молекул интерпретируют на основе учения о симметрии молекул и теории групп. Математический аппарат теории групп позволяет вычислить число частот и правила отбора для молекул различной симметрии. Такая информация, чрезвычайно ценная для определения молекулярных констант, изучения строения молекул и т.д., находит сравнительно малое применение для решения химико-аналитических задач. Для решения этих задач используют характеристические частоты.

Анализ ИК-спектров показал, что некоторые из наблюдаемых частот можно привести в соответствие с колебаниями отдельных атомов или групп атомов. Такие частоты называли характеристическими. Они широко используются в практической спектроскопии для определения строения

молекул и проведения качественного анализа по ИК-спектрам. Электронные спектры. Верхней энергетической границей колебательного спектра обычно считают энергию фотонов примерно в  $5000\text{ см}^{-1}$ , или около  $60\text{ кДж/моль}$ . Дальнейшее увеличение энергии облучающих квантов чаще всего будет приводить к возбуждению электронов и появлению в спектре полос, характеризующих электронные переходы, хотя, конечно, указанная граница может несколько смещаться в ту или другую сторону в зависимости от свойств изучаемого соединения.

Интерпретация электронных спектров может быть сделана на основе квантово-механических представлений, например, метода молекулярных орбиталей (МО). Существенное значение в электронной спектроскопии имеет принцип Франка-Кондона. При взаимодействии молекулы с квантом света электронная оболочка столь быстро переходит в возбужденное состояние, что положение ядер измениться не успевает. Таким образом, за время перехода молекулы в возбужденное состояние межъядерное расстояние меняться не будет. Однако в новом электронном состоянии равновесное межъядерное расстояние обычно отличается от того, которым обладала молекула в основном состоянии, и колебательные уровни возбужденного состояния также будут другими.

### ***Контрольные вопросы.***



1. Общие сведения о спектрах поглощения. Возникновение спектров поглощения.
2. Вид и характеристики полос поглощения закон светопоглощения.
3. Закон Бугера –Ламберта – Бера.
4. Классификация методов молекулярного абсорбционного анализа.
5. Электронные спектры молекул. Виды электронных переходов.
6. Основные этапы и выбор условий фотометрического определения.
7. Фотометрический анализ двухкомпонентных смесей.

8. Спектрофотометрический анализ двухкомпонентных смесей.
9. Приемы нахождения концентрации в фотометрических анализах.
10. Принцип работы приборов абсорбционной спектроскопии.

### ***Инструкции к лабораторно-практическим занятиям.***

#### **Характеристика прибора и правила работы на нем.**



Для проведения спектрофотометрического анализа используют фотоэлектрориметр «КФК-2» (рис. 1). Данный прибор используется для определения содержания веществ в окрашенных растворах по их оптической плотности или коэффициенту светопропускания в диапазоне волн 315-980 Нм.

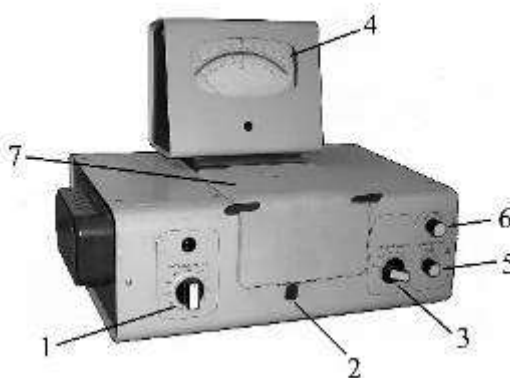


Рис.1. Внешний вид фотоэлектрориметра «КФК-2»: 1 – рукоятка установки светофильтра (около рукоятки маркировка по длине волны); 2 – ручка перемещения кювет в кюветном отделении; 3 – ручка включения чувствительности фотоприемников (обозначена цифрами 1, 2 и 3 черного цвета при работе в диапазоне волн от 315 до 540 Нм и красного цвета – в диапазоне от 590 до 980 Нм); 4 – микроамперметр (по верхней шкале измеряют коэффициент светопропускания (от 0 до 100%), а по нижней – оптическую плотность раствора (от 0 до 1,5); 5 – ручка «грубой» настройки микроамперметра; 6 – установка «точной» настройки микроамперметра; 7 – крышка кюветного отделения.

Источником возбуждения в колориметре служит галогенная лампа. Приемниками излучения являются фотоэлемент Ф-26 (диапазон волн 315-540

Нм) и фотодиод ФД-24К (диапазон 590-980 Нм). Световой поток лампы конденсируется, усиливается и проходит через светофильтр, кювету с исследуемым раствором и падает на приемник излучения. При этом световое излучение преобразуется в электрические сигналы, которые подаются на измерительный прибор. Показания микроамперметра пропорциональны световому потоку, проходящему через исследуемый раствор.

### *Выбор светофильтра*

Метод фотоэлектроколориметрии основан на использовании монохроматического света различных длин волн. Поэтому для преобразования полихроматического света в монохроматический используются светофильтры. В КФК-2 имеется набор из 11 светофильтров. Использование конкретного светофильтра позволяет пропускать через раствор лучи определенной длины, поглощение которых наиболее характерно для исследуемого вещества. Обычно эффективная длина волны и цвет светофильтра указаны в применяемом методе. Если же такой ссылки нет, то выбрать нужный светофильтр можно с помощью таблицы:

<b>Окраска исследуемого раствора</b>	<b>Цвет нужного светофильтра</b>	<b>Длина волны пропускаемого света, Нм</b>
<b>Желтая</b>	Синий	420 – 450
<b>Оранжевая</b>	Синий	430 – 460
<b>Красная</b>	Зеленый	460 – 500
<b>Пурпурная</b>	Зеленый	490 – 530
<b>Синяя</b>	Оранжевый	590
<b>Сине-зеленая</b>	Красный	600 – 650
<b>Голубая</b>	Красный	750
<b>Сине-фиолетовая</b>	Красный	750

*\*Примечание.* Некоторые растворы одинакового цвета могут избирательно поглощать лучи с различной длиной волны. Поэтому при подборе светофильтра желательно знать спектр поглощения исследуемого вещества, причем выбор его осуществляют таким образом, чтобы он пропускал лучи с длиной волны, максимально поглощаемой исследуемым раствором. Таким

образом, при выборе светофильтра оптимальной длиной волны окажется та, при прохождении которой через исследуемый раствор оптическая плотность будет максимальной.

### *Подбор кювет*

В соответствие с законом Бугера-Ламберта-Бера, чем толще слой жидкости, через который проходит свет, тем больше поглощение светового пучка и тем выше показание оптической плотности исследуемого раствора. К колориметру прилагается набор кювет, отличающихся расстоянием между рабочими гранями, через которые проходит световой поток. Это расстояние (в мм) указано на одной из рабочих граней. На боковой стенке кювет имеется метка, до которой необходимо наливать жидкость. При работе с летучими растворами кюветы закрывают специальными крышками.

К каждому прибору прилагается набор кювет с толщиной слоя исследуемого раствора от 1 до 50 мм. Подбор кювет осуществляется таким образом, чтобы оптическая плотность исследуемого раствора не была ниже величины 0,15 и выше 0,7. Именно в этих пределах наиболее точно выполняется закон Бугера–Ламберта–Бера. Следовательно, при интенсивной окраске раствора необходимо взять кюветы с меньшим расстоянием между рабочими гранями, а при слабой окраске – с бóльшим расстоянием.

### ***Правила работы на КФК-2***

#### *1. Подготовка прибора к работе*

1. Установить нужный светофильтр (рукояткой 1).
2. Рукоятку 3 (чувствительность фотоэлемента) установить на цифру 1 соответствующего цвета: при работе в диапазоне волн от 315 до 540 нм чувствительность обозначена цифрами черного цвета и в диапазоне от 590 до 980 нм – красного цвета.
3. Проверить, выключен ли микроамперметр (рукоятки 5 и 6 должны быть повернуты до отказа влево).
4. Прибор включить (вилку в сеть; тумблер, расположенный на задней стенке в нижнем левом углу, переключить в положение «вкл»). При этом



загорается лампочка накаливания.

5. Прибор прогреть в течение 15-20 минут.

## *II. Измерение оптической плотности раствора*

1. Кювету с контролем или растворителем поставить в дальнее (от исследователя) гнездо кюветодержателя; кювету с исследуемым раствором (опытом) – в ближнее гнездо кюветодержателя.

2. Кювету с контролем (или растворителем) поместить в световой поток поворотом ручки 2 до отказа влево.

3. Закрыть крышку кюветного отделения (7).

4. Установить стрелку микроамперметра на 0 по нижней шкале поворотом ручки 5 («грубой» настройки). В случае необходимости воспользоваться ручкой 6 («точной» настройки).

**\*Примечание.** Если не удастся вывести стрелку микроамперметра на 0, то необходимо повысить чувствительность фотоэлемента. Для этого необходимо:

а) микроамперметр выключить (рукоятки 5 и 6 до отказа влево);

б) рукоятку переключения чувствительности фотоэлемента (3) поставить на цифру 2 соответствующего цвета;

в) вывести стрелку микроамперметра на 0 по нижней шкале (то есть повторить действия, указанные в пункте

4). Если и в этом случае стрелка микроамперметра не выводится на 0, необходимо еще раз повысить чувствительность фотоэлемента, повторяя все действия, перечисленные в пунктах «а», «б» и «в», но установив рукоятку 3 на цифру 3 соответствующего цвета.

5. Заменить в световом потоке кювету с контролем на кювету с исследуемым раствором (опытом), поворачивая рукоятку 2 до отказа вправо.

6. Записать величину оптической плотности исследуемого раствора по нижней шкале микроамперметра.

7. Микроамперметр выключить (рукоятки 5 и 6 до отказа влево).

## *III. Завершение работы на приборе*

1. Реактивы из кювет вылить.
2. Кюветы сполоснуть дистиллированной водой и поставить в чашку Петри вверх дном (кюветы необходимо полоскать только после полного завершения работы или методики, в промежутках между отдельными измерениями этого делать не следует!).
3. Прибор выключить (тумблер, расположенный на задней стенке в левом углу, переключить в положение «выкл.»; вилку вынуть из розетки).
4. Крышку кюветного отделения закрыть.

**Примечание.** При работе на КФК-2 необходимо соблюдать следующие правила:

1. До включения прибора в сеть проверить заземление.
2. Не оставлять прибор включенным без надобности.
3. Следить за чистотой прибора, не проливать реактивы.
4. Не хлопать крышкой кюветного отделения.
5. Особенно осторожно обращаться с кюветами – не царапать, протирать только мягкой и чистой тряпочкой (марлей).
6. При смене светофильтра работу продолжать не ранее чем через 5 минут.
7. При переключении светофильтров и замене кювет в кюветодержателе микроамперметр должен быть выключен (рукоятки 5 и 6 должны находиться в крайнем левом положении!).

После ознакомления с принципом действия фотоколориметра и инструкцией по его эксплуатации можно приступить к выполнению работы.

## **Лабораторная работа №2**

### ***Фотометрическое определение меди в растворе***

**Цель работы:** ознакомление с методом фотометрического определения меди при помощи градуировочной кривой.



**Сущность работы:** использование данной методики основано на образовании интенсивно окрашенного комплексного соединения ионов меди (II) с аммиаком.

*Необходимые реактивы, посуда и оборудование:* медный купорос; аммиак, раствор (1:3); серная кислота, концентрированный раствор; мерные колбы вместимостью 50 мл — 6 шт., 1000 мл — 1 шт; мерные пробирки; бюретка на 25 мл; фотоэлектроколориметр, кюветы с толщиной 1 см; аналитические весы.

*Ход определения:*

Для определения концентрации меди в исследуемом растворе необходимо построение градуировочного графика для исследуемого вещества. Для этого готовят ряд растворов с известными концентрациями исследуемого вещества, охватывающими область возможных изменений концентраций этого вещества в анализируемом растворе.

Измеряют оптические плотности всех растворов и строят градуировочный график, откладывая по горизонтальной оси известные концентрации, а по вертикальной — соответствующие им значения оптической плотности.

Так как раствор сульфата меди (II) имеет слабо голубую окраску, интенсивность которой недостаточна для колориметрического определения, ионы  $\text{Cu}^{2+}$  определяют с помощью комплексного соединения  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  василькового цвета.

*Приготовление растворителя для построения градуировочной кривой:* 10 мл разбавленного (1:3)  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют одну каплю концентрированной серной кислоты ( $\rho=1,84\text{г/см}^3$ ) и доводят дистиллированной водой до метки.

*Приготовление стандартного раствора соли меди:* исходным веществом для приготовления серий стандартных растворов служит перекристаллизованный сульфат меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . 3,927 г химически чистого сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  переносят в мерную колбу емкостью 1000 мл, растворяют, приливают 5 мл концентрированной серной кислоты ( $\rho=1,84\text{ г/см}^3$ ) и доводят водой до метки.

**Методика анализа**

### *Построение градуировочного графика.*

Для построения градуировочной кривой готовят серию растворов с известной концентрацией. В шесть мерных колб емкостью по 50 мл отмеряют с помощью бюретки соответственно 25, 20, 15, 10, 5 и 3 мл стандартного раствора меди. В каждую колбу прибавляют по 10 мл разбавленного (1:3) аммиака  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и доводят объемы жидкостей в колбах дистиллированной водой до метки.

Для измерения оптической плотности из колбы наливают в кювету ( $l = 1$  см) и измеряют оптическую плотность раствора (как описано выше) при красном светофильтре.

Измерив оптическую плотность всех растворов, строят градуировочный график. При этом по горизонтальной оси отмечают известные концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , а по вертикальной – соответствующие им оптические плотности раствора.

Затем в мерную колбу емкостью 50 мл помещают аликвоту исследуемого раствора (содержание ионов меди (II) от 0,01 до 0,5 мг), добавляют 1 каплю концентрированной серной кислоты, приливают 10 мл разбавленного раствора (1:3) аммиака и доводят объем жидкости в колбе дистиллированной водой до метки. Раствор тщательно перемешивают, наполняют им в кювету с той же длиной волны, закрывают крышкой и измеряют оптическую плотность раствора при тех же условиях, при каких была получена градуировочная кривая. Зная величину оптической плотности, находят по градуировочной кривой концентрацию иона  $\text{Cu}^{2+}$  в миллиграммах на 1 мл раствора, умножив ее на объем всего анализируемого раствора (50 мл), вычисляют общее количество меди.

Для удобства все полученные данные необходимо занести в таблицу.

#### Результаты эксперимента к лабораторной работе №2

№ градуировочного раствора	1	2	3	4	5	6	Исследуемый раствор
V(p-ра сульфата							-

меди), мл							
Содержание меди, мг/мл							
Оптическая плотность							

### Лабораторная работа №3

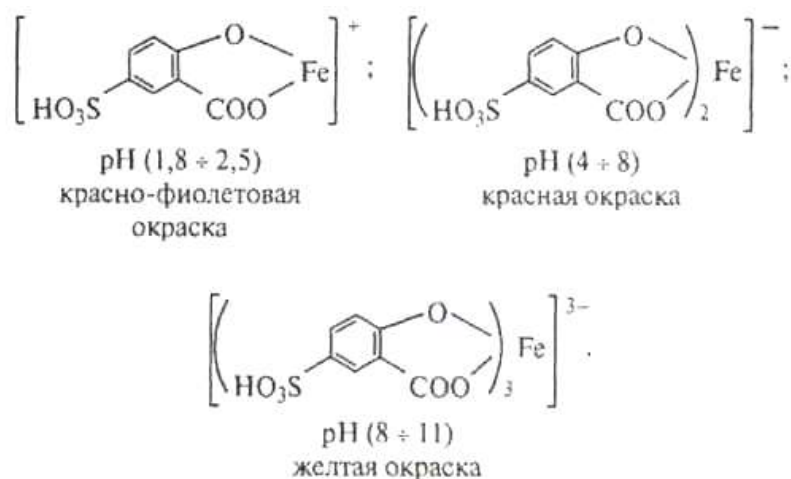
#### Фотометрическое определение железа (III) в питьевой воде



*Цель работы:* ознакомление с методом фотометрического анализа и оценка возможности его использования для анализа природных объектов.

*Сущность работы:* Определение основано на образовании интенсивно окрашенного соединения при взаимодействии  $\text{Fe}^{3+}$  с сульфосалициловой кислотой. В

зависимости от pH раствора образуются продукты,



*Необходимые реактивы, посуда и оборудование:* сульфосалициловая кислота, раствор с концентрацией 10% (мас.); железоаммонийные квасцы; серная кислота, 0,5 моль/л раствор; аммиак, раствор с концентрацией 10 % (мас); мерные колбы вместимостью 50 мл —7 шт., 1000 мл —1 шт; пипетка Мора вместимостью 25 мл; бюретка на 25 мл; универсальная индикаторная бумага; фотоэлектроколориметр, кюветы с толщиной 1 см; аналитические весы.

*Приготовление стандартного раствора.*

Изначально необходимо приготовить стандартный раствор, содержащий ионы железа (II). Для этого  $0,8636 \pm 0,0002$  г железоаммонийных квасцов, помещая в мерную колбу вместимостью  $1000 \text{ см}^3$  растворяют в небольшом количестве дистиллированной воде. Полученный раствор квасцов, подкисляют серной кислотой до  $\text{pH}=2$  (контроль по универсальной индикаторной бумаге), затем доводят водой до метки, перемешивают.

### **Методика анализа**

#### *Построение градуировочного графика.*

Для построения градуировочного графика готовят градуировочные растворы. Для этого в 6 мерных колб на 50 мл с помощью бюретки помещают последовательно 0; 2; 4; 6; 8 и 10 мл стандартного раствора железоаммонийных квасцов. В каждую колбу добавляют по 3,0 мл раствора сульфосалициловой кислоты и 1,0 мл серной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. Получают серию окрашенных в красно-фиолетовый цвет растворов.

Оптическую плотность растворов измеряют на спектрофотометре при длине волны 510 нм или на фотоэлектроколориметре при светофильтре № 5; контроль — раствор, содержащий все указанные реактивы, кроме  $\text{Fe}^{3+}$ .

По полученным данным строят градуировочный график в координатах: содержание  $\text{Fe}^{3+}$ , мг/50 мл — оптическая плотность раствора.

Для анализа воды в мерную колбу на 50 мл помещают 25 мл анализируемой питьевой воды, добавляют 3,0 мл раствора сульфосалициловой кислоты и 1,0 мл серной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. Измеряют оптическую плотность полученного раствора в приведенных выше условиях, по градуировочному графику находят содержание  $\text{Fe}^{3+}$  в 50 мл раствора, т.е. в 25 мл анализируемой питьевой воды.

Содержание  $\text{Fe}^{3+}$  (С, мг/л) рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{мг/л}} = \frac{m \times 1000}{25}$$

где  $m$  — масса  $\text{Fe}^{3+}$  в 25 мл анализируемой питьевой воды, мг.

Методика применима для определения  $\text{Fe}^{3+}$  в присутствии  $\text{Cu}^{2+}$ .

Аналогично определяют  $\text{Fe}^{3+}$  в аммонийной среде, при этом вместо серной кислоты добавляют раствор аммиака. Оптическую плотность окрашенных в желтый цвет растворов измеряют на спектрофотометре при длине волны 425 нм или на фотоэлектроколориметре при светофильтре № 3.

Полученные результаты заносятся в таблицу.

Результаты эксперимента к лабораторной работе №3

№ градуировочного раствора	1	2	3	4	5	6	Анализируемая вода
V(р-ра квасцов), мл							-
Содержание $\text{Fe}^{3+}$ , мг/мл							
Оптическая плотность							

#### Лабораторная работа №4

##### *Фотометрическое определение марганца и хрома при их совместном присутствии*



*Цель работы:* определение возможности использования фотометрического метода анализа для определения элементов при их совместном присутствии различными методами.

*Сущность работы:* одновременное определение концентрации двух веществ при их совместном присутствии возможно только в том случае, если спектры поглощения исследуемых растворов отличаются частично или вообще не совпадают. Спектры поглощения дихромат и перманганат-ионов частично накладываются друг на друга (рис. 2).

В этом случае при фотометрировании с разными светофильтрами можно пренебречь светопоглощением лишь одного из компонентов

окрашенной смеси. При  $550 \pm 20$  Нм поглощает преимущественно перманганат-ион и оптическая плотность  $A_{550}$  обусловлена только перманганат-ионом (незначительным светопоглощением дихромат-иона пренебрегаем). При  $430 \pm 20$  Нм поглощают оба аниона и оптическая плотность раствора  $A_{430}$  аддитивно складывается из оптической плотности, обусловленной перманганат-ионом, и оптической плотности, обусловленной дихромат-ионом.

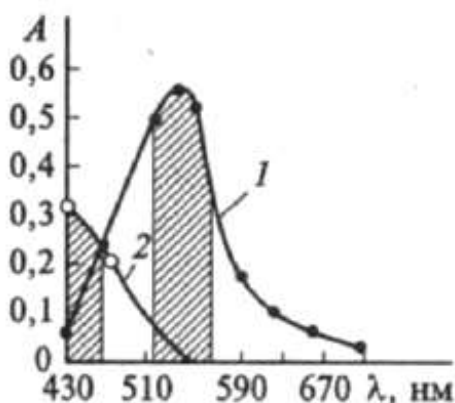


Рис.2. Спектры поглощения перманганата калия (1) и дихромата калия (2), частично накладывающиеся друг на друга

Измеряют оптическую плотность стандартных растворов  $\text{KMnO}_4$  при 550 и 430 Нм и оптическую плотность стандартных растворов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  при 430 Нм. Определение неизвестной концентрации проводится методом двух стандартов.

*Необходимые реактивы, посуда и оборудование:* фотоэлектроколориметр «КФК-2»; кюветы; пипетка вместимостью 1 мл; пипетка вместимостью 10 мл; мерная колба вместимостью 100 мл; мерная колба вместимостью 1 л; мерные колбы вместимостью 50 мл; полумикробюретка вместимостью 5 мл; раствор серной кислоты (1:1); 0,1 Н. раствор  $\text{KMnO}_4$ .

#### *Приготовление стандартных растворов*

Стандартный раствор перманганата калия готовят из 0,1 Н раствора  $\text{KMnO}_4$  для этого 9,1 мл данного раствора помещают в мерную колбу



вместимостью 100 мл и доводят раствор дистиллированной водой до метки. Данный раствор содержит 0,1 мг марганца в 1 мл.

Для приготовления стандартного раствора  $K_2Cr_2O_7$  необходимо навеску данного вещества массой 0,5636 г поместить в мерную колбу вместимостью 1 л и довести раствор дистиллированной водой до метки. Данный раствор содержит 0,2 мг хрома в 1 мл.

#### *Приготовление градуировочных растворов*

Для выполнения определения необходимо приготовить градуировочные растворы. Для этого в мерные колбы объемом 50,0 мл с помощью бюретки помещают 5,00, 7,50; 10,00; 12,00 и 15,00 мл стандартного раствора перманганата калия  $KMnO_4$ . В эту же колбу добавляют 5 мл раствора серной кислоты  $H_2SO_4$  (1:1), которую отмеряют мерным цилиндром. Раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Аналогично готовят градуировочные растворы дихромата калия.

#### *Приготовление раствора сравнения*

В качестве раствора сравнения используют разбавленную серную кислоту. Для приготовления этого раствора в мерную колбу (50,0 мл) мерным цилиндром отбирают 5 мл раствора серной кислоты (1:1). Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

### **Методика анализа**

Далее рассчитывают концентрацию марганца или хрома в каждом из полученных градуировочных растворов  $C_x(Mn)$  или  $C_x(Cr)$ , мг/мл.

В качестве раствора сравнения используют разбавленную серную кислоту. Для приготовления этого раствора в мерную колбу (50,0 мл) мерным цилиндром отбирают 5 мл раствора серной кислоты (1:1). Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Измеряют оптическую плотность полученной серии в кювете толщиной 1 см при длинах волн 550 Нм (для раствора перманганата калия) и

430 Нм (для раствора дихромата калия). Полученные данные помещают в таблицу.

Данные для построения градуировочного графика

№ р-ра	1	2	3	4	5
С(иона), мг/мл					
А					

По полученным данным строят градуировочный график в координатах А – С(иона), мг/мл. Если график линеен, то для определения концентрации анализируемого раствора может быть использован метод двух стандартов.

*Анализ исследуемого раствора.*

К анализируемому раствору, помещенному в мерную колбу на 50,0 мл, добавляют 5 мл раствора серной кислоты и доводят объем раствора до метки колбы дистиллированной водой.

Определяют оптическую плотность анализируемого раствора  $A_x(\text{иона})$ , а затем по расчетной формуле метода двух стандартов находят концентрацию марганца или хрома  $C_x(\text{иона})$ , мг/мл.

Для этого из использованных градуировочных растворов необходимо выбрать два ограничивающих раствора. Это делается по полученным величинам оптических плотностей градуировочных растворов в соответствии с неравенством:

$$A_1 < A_x(\text{иона}) < A_2.$$

Концентрация иона в растворе  $C_x(\text{иона})$  рассчитывают по формуле:

$$C_x(\text{иона}), \frac{\text{мг}}{\text{л}} = C_1 + \frac{(C_2 - C_1) \cdot (A_x(\text{иона}) - A_1)}{A_2 - A_1}$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – концентрации марганца или хрома в ограничивающих растворах, мг/мл;

$A_1$  и  $A_2$  – измеренные оптические плотности ограничивающих растворов.

Далее находят массу марганца  $m(\text{Mn})$ , мг, или хрома  $m(\text{Cr})$ , мг, в анализируемом растворе:

$$m(\text{Me}) = C_x(\text{иона}) \cdot V_{\text{мерн. колбы}},$$

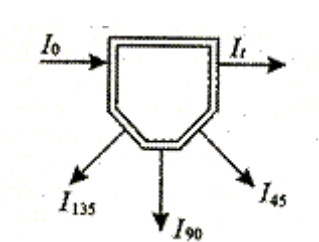
где  $V_{\text{мерн. колбы}}$  – объем мерной колбы, мл.

## 2.3 Оптические методы светорассеяния



В нефелометрическом и турбидиметрическом анализе используется явление рассеяния света твердыми частицами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии.

Пробу освещают потоком света с интенсивностью  $I_0$ , а затем, так же как в молекулярной абсорбционной спектроскопии, измеряют интенсивность прошедшего излучения  $I_t$  или определяют интенсивность излучения, рассеянного под определенным углом (например,



$I_{90}$  при  $90^\circ$ ). С ростом числа частиц суспензии отношение  $I_t/I_0$  уменьшается, а отношения вида  $I_{90}/I_0$  увеличиваются, во всяком случае, до умеренных концентраций. Для очень разбавленных суспензий

измерение под углом гораздо чувствительнее, чем измерения, когда источник и приемник излучения находятся на одной линии, поскольку при этом можно наблюдать слабый рассеянный свет на темном фоне.

Метод, в котором используют интенсивность прошедшего света  $I_t$ , называют турбидиметрией, а метод с измерением под углом  $90^\circ$  (или каким-либо другим) – нефелометрией. При турбидиметрических измерениях величина, называемая мутностью, соответствует оптической плотности и может быть определена из соотношения, аналогичного основному закону светопоглощения:

$$S = \lg(I_0/I) = k b N,$$

где  $S$  – мутность;  $k$  – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом мутности;  $b$  – длина пути;  $N$  – число рассеивающих частиц в единице объема.

Для турбидиметрических измерений можно использовать любой

фотометр или спектрофотометр. Если растворитель и рассеивающие частицы бесцветны, максимальная чувствительность достигается при использовании излучения голубой или ближней ультрафиолетовой области. Для окрашенных систем оптимальную длину волны необходимо подбирать экспериментально.

Используемое в нефелометрии расчетное соотношение следующее:

$$I=K_a c I_0,$$

где  $K_a$  - эмпирическая константа системы ( $a$  - угол, под которым проводят измерения);  $c$  – концентрация.

Конструкции приборов для нефелометрических и люминесцентных измерений идентичны, поэтому любой флуориметр можно использовать в качестве нефелометра. Поскольку длина волны при рассеянии не изменяется, необходимость во втором монохроматоре или светофильтре отпадает, но если они имеются в приборе, то их следует настроить на длину волны падающего света. Многие серийные флуориметры снабжены специальными приспособлениями для нефелометрических измерений.

Нефелометрия и турбидиметрия - методы количественного химического анализа, основанные на измерении интенсивности света, соответственно рассеянного исследуемой дисперсной системой (суспензия или аэрозоль) и прошедшего через нее.

Нефелометрический и турбидиметрический методы применяют для анализа суспензий, эмульсий, различных взвесей и других мутных сред. Интенсивность пучка света, проходящего через такую среду, уменьшается за счет рассеивания и других процессов взаимодействия света с взвешенными частицами. Фотометрическое исследование оптически неоднородных мутных жидкостей, состоящих из раствора (дисперсионной среды), в котором взвешены мельчайшие твердые частицы (дисперсионная фаза), можно выполнять двумя методами – нефелометрии и турбидиметрии.

*Нефелометрия.* Метод основан на использовании зависимости между интенсивностью света, рассеиваемого частицами дисперсной системы, и

числом этих частиц. При прохождении светового потока через светорассеивающую среду частицы этой среды рассеивают свет в различных направлениях с той же длиной волны, что и длина волны падающего светового потока. Если размеры  $R$  светорассеивающих частиц меньше длины волны  $\lambda$  рассеиваемого света ( $R < 0,1\lambda$ ), то такое светорассеивание называют рэлеевским рассеянием (в отличие от комбинационного рассеяния света, когда длины волн падающего и рассеянного излучения неодинаковы, или от эффекта Тиндаля, когда свет той же длины волны рассеивается более крупными частицами, чем при рэлеевском рассеянии света).

В нефелометрии интенсивность рассеянного света наблюдают (измеряют) в направлении, либо перпендикулярном, либо под каким-то углом по отношению к направлению падающего светового потока. Обычно наблюдения и измерения ведут в направлении, перпендикулярном к направлению распространения падающего света.

Интенсивность рэлеевского рассеяния света зависит от природы рассеивающей среды, размеров частиц и их числа, показателей светопреломления частиц и среды, длины волны и интенсивности падающего света, угла рассеивания. При размерах частиц, существенно меньше длины волны падающего света, интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны.

Измерения проводят с использованием специальных приборов – нефелометров или же флуориметров. Концентрацию определяемого вещества находят либо методом градуировочного графика, построенного на основании измерения интенсивности рассеяния эталонных проб с точно известной концентрацией определяемого вещества, либо с использованием стандарта.

*Турбидиметрия.* Метод основан на использовании зависимости между ослаблением интенсивности светового потока, проходящего через светорассеивающую среду, за счет рассеивания света частицами этой среды, и их концентрацией. При турбидиметрических измерениях через светорассеивающую среду пропускают световой поток с интенсивностью  $I_0$ ,

измеряют его интенсивность  $I$  после прохождения им светорассеивающей среды. При наличии частиц, рассеивающих свет (рэлеевское рассеяние), очевидно, что  $I < I_0$ . Приборы для нефелометрических и турбидиметрических определений. Пучок света интенсивностью  $I_0$  от электрической лампы накаливания падает на кювету с анализируемой суспензией или эмульсией и частично рассеивается взвешенными частицами. Интенсивность рассеянного света равна  $I$ , интенсивность света, прошедшего через кювету,  $I_t$ . Рассеянный свет наблюдается обычно под прямым углом к направлению падающего света. Интенсивность рассеянного света и света, прошедшего через анализируемую смесь, может быть измерена с помощью фотоэлементов или визуально. В выпускаемом промышленностью нефелометре НФМ интенсивность рассеянного света измеряется визуально. Для измерения интенсивности света, прошедшего через взвесь, успешно используются фотоэлектроколориметры. Количественные определения обычно проводятся методом градуировочного графика. В случае нефелометрических измерений график строится в координатах  $I/I_0$  –  $c$ , а при турбидиметрических определениях – в координатах  $A$  –  $c$ . Известны также методики турбидиметрического титрования, основанные на реакциях образования осадков малорастворимых соединений. При титровании, например, магния фосфатом оптическая плотность в ходе титрования возрастает, так как увеличивается концентрация взвешенных частиц фосфата магния, а по достижении точки эквивалентности остается постоянной. Основным достоинством нефелометрических и турбидиметрических методов является их высокая чувствительность, что особенно ценно по отношению к элементам или ионам, для которых отсутствуют цветные реакции и не разработаны колориметрические методы. В практике широко применяют нефелометрическое определение хлорида и сульфата в природных водах и аналогичных объектах. По точности турбидиметрия и нефелометрия уступают фотометрическим методам, что связано, главным образом, с трудностями получения суспензий, обладающих одинаковыми размерами

частиц, стабильностью во времени и т.д. К обычным сравнительно небольшим погрешностям фотометрического определения добавляются ошибки, связанные с недостаточной воспроизводимостью химико-аналитических свойств суспензий. Ошибки определения концентраций нефелометрическим методом составляют 2...5%, турбидиметрическим методом – 5%.

### ***Контрольные вопросы.***



1. Теория рассеяния света. Взаимодействие света со взвешенными частицами.

2. Сущность метода нефелометрии и турбидиметрии

3. Зависимости аналитического сигнала от концентрации. Условия проведения измерений.

4. Приемы нахождения неизвестной концентрации в нефелометрии и турбидиметрии.

5. Приборы для нефелометрических и турбидиметрических измерений.

### ***Инструкции к лабораторно-практическим занятиям.***

#### **Лабораторная работа №5**

#### **Определение концентрации хлорид-ионов турбидиметрическим методом**



*Цель работы:* изучение основ практического применения метода турбидиметрии для определения хлорид-ионов

*Сущность работы:* количественный анализ содержания хлорид-ионов с помощью турбидиметрического метода анализа основан на осаждении хлорид-ионов нитратом серебра и образовании суспензии хлорида серебра. Так как суспензии относятся к нестабильным системам, для повышения устойчивости таких систем необходимо добавлять стабилизатор. В качестве стабилизатора в рассматриваемой работе используется раствор желатина. Помимо агрегации и осаждения частицы хлорида серебра могут

подвергаться гидролизу, для его предотвращения в суспензию добавляют азотную кислоту. Определение концентрации хлорид-иона проводят методом градуировочного графика.

*Необходимые реактивы, посуда и оборудование:* фотоэлектроколориметр «КФК-2»; кюветы; аналитические весы; градуированная пипетка вместимостью 10 мл; мерная колба вместимостью 500 мл; мерные колбы вместимостью 50 мл; мерный цилиндр; 0,5%-ный раствор желатина, не содержащий  $\text{Cl}^-$ ; 0,1М раствор азотной кислоты; 0,005М раствор нитрата серебра; стандартный раствор хлорида калия; анализируемый раствор хлорида калия.

*Приготовление раствора желатина.* Для приготовления раствора стабилизатора необходимо 0,5 г желатина растворить при нагревании в 100 мл воды, полученный раствор отфильтровывают и охлаждают до комнатной температуры.

*Приготовление стандартных растворов.* В работе используют два стандартных раствора: раствор нитрата серебра и раствор хлорида калия. Для приготовления раствора нитрата серебра берут 0,8495 г  $\text{AgNO}_3$  (х.ч.) и растворяют в 1 л дистиллированной воды (раствор хранят в темной склянке). Стандартный раствор хлорида калия готовят путем растворения навески 0,1 г  $\text{KCl}$  (х. ч.), взвешенную на аналитических весах, в мерной колбе вместимостью 500 мл. Затем доводят объем до метки дистиллированной водой.

### **Методика анализа**

Сначала необходимо рассчитать действительную концентрацию хлора в растворе, исходя из массы навески. Затем в мерные колбы вместимостью 50 мл с помощью бюретки последовательно добавляют 2, 4, 5, 6, 7 мл стандартного раствора  $\text{KCl}$ . В каждую колбу необходимо добавить по 10 мл азотной кислоты, 2 мл раствора желатина и 10 мл раствора  $\text{AgNO}_3$  и довести объем раствора до метки дистиллированной водой. Приготовленную суспензию тщательно перемешивают.



Через 5 мин (время образования суспензии  $\text{AgCl}$ ) растворы поочередно переносят в кювету фотоэлектроколориметра и не менее трех раз измеряют оптическую плотность.

Находят среднее значение оптической плотности каждой суспензии. По полученным данным строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрацию хлорид-ионов (в мг/мл), а по оси ординат — соответствующее среднее значение оптической плотности суспензии.

Аналогично готовят суспензию хлорида серебра из анализируемого раствора  $\text{KCl}$ . Для этого определенное количество анализируемого раствора  $\text{KCl}$  (например, 5 мл) помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и выполняют аналогичные операции как для стандартного раствора. Оптическую плотность полученной суспензии измеряют после перемешивания через 5 мин. По градуировочному графику определяют содержание хлорид-иона в исследуемом растворе.

Полученные данные помещают в таблицу.

#### Результаты эксперимента к лабораторной работе №5

№ градуировочного раствора	1	2	3	4	5	Исследуемый раствор
V(р-ра хлорида калия), мл						-
Содержание хлорид-ионов, мг/мл						
Оптическая плотность						

#### Лабораторная работа №6

#### Определение концентрации ионов-кальция методом турбидиметрии

*Цель работы:* количественное определение ионов-кальция методом турбидиметрии.



*Сущность работы:* Возможность использования данной методики основана на осаждении ионов-

кальция в виде оксалата и измерении интенсивности света, прошедшего через раствор, содержащий суспензию оксалата кальция.

*Необходимые реактивы, посуда и оборудование:* карбонат кальция кристаллический, высушенный при 110 °С; оксалат аммония раствор 0,3 М; соляная кислота раствор 2М; мерные колбы на 100 и 50 мл – 5 шт.; мерная пробирка на 10 мл; бюретка вместимостью 25 мл; стакан химический на 50 мл; фотоэлектроколориметр.

#### *Приготовление стандартного раствора.*

Рассчитывают навеску карбоната кальция, необходимую для приготовления 100 мл исходного стандартного раствора с содержанием ионов кальция  $1 \cdot 10^{-3}$  г/мл (раствор 1). Рассчитанную навеску карбоната кальция, взвешивают на аналитических весах в стакане 50 мл и осторожно растворяют в 10 мл раствора соляной кислоты, добавляя кислоту постепенно, малыми порциями. Количественно переносят полученный раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки водой.

Разбавленный стандартный раствор кальция с содержанием ионов кальция  $1 \cdot 10^{-4}$  г/мл (раствор 2) готовят разбавлением исходного раствора водой в 10 раз.

#### *Приготовление градуировочных растворов.*

В пять мерных колб вместимостью 50 мл приливают по 10 мл раствора оксалата аммония. С помощью бюретки добавляют 0, 2, 4, 6, 8 и 10 мл разбавленного стандартного раствора 2 и доводят содержимое колб до метки водой.

Растворы рекомендуется готовить с интервалом в 5 мин. Для повышения чувствительности определения можно добавить в каждую колбу 10 мл этилового спирта.

#### **Методика анализа**

Полученные градуировочные растворы перемешивают, поочередно наливают в кювету оптического прибора ( $l = 3$  см при работе на ФЭК) и через 5 мин после приготовления измеряют оптическую плотность относительно

воды при зеленом светофилтре. По полученным данным строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – концентрация кальция», г/мл.

#### *Анализ исследуемого раствора.*

Исследуемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

В мерную колбу вместимостью 50 мл пипеткой переносят 10 мл полученного раствора, добавляют из бюретки 10 мл раствора оксалата аммония, этиловый спирт (если его добавляли при построении градуировочного графика) и доводят раствор до метки водой. Через 5 мин после приготовления измеряют оптическую плотность и по графику находят концентрацию кальция в исследуемом растворе. Рассчитывают массу кальция в пробе в миллиграммах. Полученные данные помещают в таблицу.

#### Результаты эксперимента к лабораторной работе №6

№ градуировочного раствора	1	2	3	4	5	6	Исследуемый раствор
V(р-ра хлорида кальция), мл							-
Содержание кальция, мг/мл							
Оптическая плотность							

## **2.4 Люминесцентный анализ**



Люминесцентный анализ – совокупность оптических методов анализа, основанных на явлении люминесценции. Согласно определению С.И. Вавилова люминесценцией называют свечение, избыточное над температурным и обладающее длительностью не менее чем  $10^{-10}$  с, что превышает период световых колебаний, т.е. свечение вещества, возникающее при его возбуждении различными источниками энергии. От излучения нагретых тел она

отличается своей неравновесностью: люминесценция практически не использует тепловую энергию излучающей системы, поэтому ее часто называют холодным светом.

Люминесценция возникает в результате электронного перехода при возвращении частиц из возбужденного состояния в нормальное. Поглощение молекулой кванта света осуществляется за очень короткое время, затем происходит переход электрона на нижний колебательный подуровень возбужденного состояния. Таким образом, молекула преобразует поглощенную энергию в собственное излучение. Возвращение молекулы из нижнего колебательного состояния в невозбужденное состояние может произойти тремя путями:

1. Потеря молекулой энергии в виде теплоты в результате столкновений с другими частицами (процесс внутренней конверсии).

2. Возвращение молекулы на любой колебательный подуровень основного состояния с испусканием энергии в виде кванта света без изменения спина электрона (флуоресценция).

3. Переход молекулы из возбужденного состояния в метастабильное состояние, а затем в основное либо в результате внутренней конверсии с выделением теплоты, либо с выделением кванта света (фосфоресценция). Происхождение люминесцентного излучения поясняется схемой на рисунке 1. Здесь схематически изображены основной и возбужденные (синглетный и триплетный) электронные уровни молекулы. Одним из основных методов оптической спектроскопии является метод молекулярной люминесценции.

Люминесценция – излучение, представляющее собой избыток над тепловым и продолжающееся в течение времени, значительно превышающего период тепловых колебаний.

Люминесцентный анализ — это исследование свечения атомов, молекул и других частиц, возникающее в результате электронного перехода при возвращении из возбужденного состояния в основное.

Люминесценция возникает в результате электронного перехода при

возвращении частиц из возбужденного состояния в нормальное. Таким образом, молекула преобразует поглощенную энергию в собственное излучение. Люминесцирующие вещества могут находиться в любом агрегатном состоянии.

Метод молекулярной люминесценции подразделяется на методы флуоресцентной, фосфоресцентной и хемилюминесцентной спектроскопии. Методы флуоресцентной и фосфоресцентной спектроскопии основаны на измерении интенсивности излучения, испускаемого в результате поглощения фотонов (фотолюминесценция). Хемилюминесценция – это процесс, связанный с испусканием света молекулами, возбужденными в ходе химической реакции.

Вещества, способные люминесцировать, называются кристаллофосфорами. К ним относятся, например, кристаллы на основе сульфидов кальция, стронция и их смесей, сульфата или вольфрамата кальция, бромида, иодида натрия и других соединений.

Некоторые неорганические кристаллы приобретают способность люминесцировать при внедрении в их решетку посторонних элементов, активаторов.

В практике люминесцентного анализа исследуемое вещество обычно освещают ультрафиолетовыми лучами. Наибольшее распространение среди различных источников освещения, вызывающих люминесценцию, получили газоразрядные лампы, чаще всего ртутно–кварцевые и ксеноновые. Приемником люминесцентного излучения может служить глаз человека.

Важнейшей особенностью люминесцентного метода анализа является его применяемость к определению микропримесей. Погрешность метода составляет 5 – 7 %. Применимость люминесцентного анализа очень широка. Он может быть использован для определения почти любого элемента, многих органических, биологически активных и других веществ.

Методы люминесцентного анализа классифицируют различным образом.

1. По способу (источнику) возбуждения: Фотолюминесценция – свечение вещества, возникающее под воздействием излучения в УФ и видимой области спектра. Хемилюминесценция – свечение вещества за счет энергии химических реакций. Рентгенолюминесценция – свечение вещества под воздействием рентгеновских лучей. Като�олюминесценция – свечение вещества в газовой фазе при бомбардировке его потоком электронов (катодными лучами). Термолюминесценция – свечение вещества вследствие его возбуждения при нагревании. Другие виды люминесценции, имеющие меньшее значение в аналитике, например, сонолюминесценция (возбуждение ультразвуком), ионолюминесценция (возбуждение потоком ионов щелочных металлов в вакууме), атомная флуоресценция (возбуждение атомов в пламени), триболюминесценция (механическое возбуждение), радиолюминесценция (возбуждение радиоактивным излучением).

2. По длительности послесвечения: Флуоресценция (спонтанная люминесценция) – свечение, прекращающееся сразу после прекращения действия источника возбуждения. Длительность послесвечения составляет  $\sim 10^{-6} \dots 10^{-9}$  с. Фосфоресценция – свечение, продолжающееся некоторое время после прекращения действия источника возбуждения. Длительность послесвечения составляет  $\sim 10^{-2} \dots 10^{-3}$  с.

В аналитике из всех видов люминесценции наибольшее распространение получила флуоресценция, возникающая под воздействием излучения в УФ и видимой области спектра.



### ***Контрольные вопросы.***

1. Теоретические основы молекулярной люминесценции. Виды переходов.
2. Количественный анализ.
3. Аппаратура люминесцентного анализа.
4. Практическое применение люминесцентного анализа.

## ***Инструкции к лабораторно-практическим занятиям.***

### **Лабораторная работа №7**

#### **Синтез люминофоров и исследование их свойств.**



*Цель работы:* синтез люминофоров различных типов и анализ их фосфоресцирующей способности.

*Сущность работы:* люминесценция — это нетепловое свечение вещества, связанное с испусканием излучения и имеющее длительность, значительно превышающую период световых волн. Под воздействием различных источников энергии молекулы переходят из основного энергетического состояния в возбуждённое. При этом молекула может испускать свет. Этот свет - люминесцентное излучение самого вещества.

*Необходимые реактивы, посуда и оборудование:* тигли, аналитические весы, сушильный шкаф, муфельная печь, борная кислота, салициловая кислота, флюоресцеин, карбонат кальция, карбонат магния, сульфат натрия, сульфат калия, сера, сахароза, нитрат висмута растворы 0,5% и 5%, тетраборат натрия.

#### **Методики синтеза**

##### *Синтез борных люминофоров*

Для приготовления борных люминофоров необходимо на аналитических весах взвесить 20 г порошка борной кислоты в предварительно взвешенном тигле. Затем рассчитать необходимые объёмы активатора: масса активатора должна составлять 2% от навески  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Добавить раствор люминофора с борной кислотой. Тщательно перемешать смесь стеклянной палочкой до получения однородной сметанообразной массы. Последнюю поставить нагреваться на открытый огонь спиртовки до момента кипения. После закипания тигель поставили в сушильный шкаф при  $T = 250-300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Через каждые 10 минут вынуть тигель и перемешать массу стеклянной палочкой, затем растереть пестиком в ступке и снова

перенести в фарфоровый тигель, уплотняя каждую перенесенную порцию легким постукиванием тигля о стол. В результате получится спекшийся королек.

В качестве активаторов могут быть использованы: салициловая кислота ( $\text{HBO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ ); флуоресцеин ( $\text{HBO}_2 \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$ ).

#### *Синтез люминофоров на основе сульфидов щелочных металлов*

Синтез люминофора  $\text{CaS/MgS} \cdot \text{Bi}^{3+}, \text{Na}^+$ . Для синтеза данного люминофора необходимо взвесить: карбонат кальция (20 г), карбонат магния (1,2 г), сульфат натрия (1,0 г), сульфат калия (1,0 г), сера (6,0 г), сахароза (1,0 г), нитрат висмута(III) (1 мл 0,5%-ного раствора). Полученную смесь растерают в фарфоровой ступке и прокаливают при 750-800 °С в течение 45 минут. В результате получают спекшийся королек белого цвета.

Синтез люминофора  $\text{CaS} \cdot \text{Bi}^{3+}, \text{Na}^+$ . Сначала взвешивают навески следующих веществ: карбонат кальция (20 г), сульфат натрия (1,0 г), тетраборат натрия (0,8 г), сера (6,0 г), сахароза (0,8 г), нитрат висмута(III) (1 мл 5%-ного раствора). Полученную смесь растирают в фарфоровой ступке и прокалить при 800-900 °С в течение 15 минут. В результате получают королёк серого цвета.

#### *Анализ полученных данных*

Проанализировать люминесцирующую способность синтезированных люминофоров в зависимости от времени и источника возбуждения. Полученные данные занести в таблицу.

#### **Характеристика полученных образцов люминофоров**

Люминофор	Цвет при дневном освещении	Координаты цветности (источник возбуждения) цвет свечения на разных этапах наблюдения	Значение для образца
		<i>Источник возбуждения</i>	<i>УФ-излучение</i>
		послесвечение через 1 сек	
		послесвечение через 30 сек	



## 2.5 Метод рефрактометрии



Рефрактометрический анализ основан на определении концентрации веществ по показателю преломления света. Когда луч света переходит из одной прозрачной среды в другую, на границе сред направление его меняется, т.е. луч преломляется.

Поляризметрический анализ основан на изменении угла вращения плоскости поляризации света оптически активных веществ. Рефрактометрия. При падении луча света на границу раздела двух прозрачных сред происходят частичное отражение света от поверхности раздела и частичное распространение света в другой среде. Направление луча во второй среде изменяется в соответствии с законом преломления:

$$n_{2(\text{отн})} = \sin \alpha_1 / \sin \alpha_2$$

Величину  $n_{2(\text{отн})}$  называют относительным показателем (коэффициентом) преломления второй среды по отношению к первой. Показатель преломления по отношению к вакууму называют абсолютным показателем преломления:

$$n_{2(\text{абс})} = \sin \alpha_{\text{вакуум}} / \sin \alpha_2.$$

Но так как для первой среды также можно записать

$$n_{1(\text{абс})} = \sin \alpha_{\text{вакуум}} / \sin \alpha_1,$$

то очевидно, что

$$n_{2(\text{отн})} = \sin \alpha_1 / \sin \alpha_2 = \sin \alpha_{\text{вакуум}}.$$

$$n_{2(\text{абс})} / \sin \alpha_{\text{вакуум}} \cdot n_{1(\text{абс})} = n_{2(\text{абс})} / n_{1(\text{абс})},$$

т.е. относительный показатель преломления равен отношению абсолютных показателей преломления. Из уравнения получаем другую форму записи закона преломления:

$$n_{1(\text{абс})} / \sin \alpha_1 = n_{2(\text{абс})} \cdot \sin \alpha_2.$$

Относительный показатель преломления по отношению к воздуху называют просто показателем преломления

$$n_{\text{абс}} = n_{\text{абс(воздух)}} n.$$

При атмосферном давлении и комнатной температуре  $n_{\text{абс(воздух)}}=1,00027$ , поэтому

$$n_{\text{абс}} = 1,00027n.$$

Опыт показывает, что если свет переходит, например, из воздуха в какую-то конденсированную, более преломляющую среду, то угол падения всегда больше угла преломления. При переходе из среды, более преломляющей, в среду, менее преломляющую, угол преломления  $\alpha_2$  оказывается больше угла падения  $\alpha_1$ . Если угол преломления  $\alpha_2=90^\circ$ , то, очевидно, преломления вообще не произойдет, и поскольку  $\sin 90^\circ=1$ , формула переходит в

$n_{1(\text{отн})} = \sin \alpha_1$ . Угол  $\alpha_1$ , при котором преломление не происходит, называют углом полного внутреннего отражения, а также предельным или критическим углом. Уравнение показывает, что по условию полного внутреннего отражения можно рассчитать показатель преломления. Это соотношение часто используют в практике рефрактометрии.

Показатель преломления и плотность вещества изменяются симбатно, т.е. с ростом плотности происходит увеличение показателя преломления. Теоретическими и экспериментальными исследованиями было установлено, что некоторая функция показателя преломления  $f(n)$  прямо пропорциональна плотности вещества  $g$ :

$$f(n) = rg.$$

Коэффициент пропорциональности  $r$  назвали удельной рефракцией. При умножении  $r$  на молярную массу  $M$  получают молярную рефракцию  $R$ :

$$R = Mr.$$

Для выражения функции  $f(n)$  и, следовательно, для расчета рефракции было предложено несколько уравнений. Наибольшее распространение получила теоретически обоснованная формула Лоренц-Лорентца:

$$R = (n_2^2 - 1/n_2^2 + 2) \cdot (M/g).$$

Величина рефракции, найденная по этой формуле, практически не зависит от внешних условий (температуры, давления и т.д.).

В органической химии широко применяется правило аддитивности молярных рефракций, в соответствии с которым молярная рефракция соединения равна сумме атомных рефракций элементов, образующих это соединение, а рефракция смеси равна сумме молярных рефракций ее составных частей. Молярную рефракцию растворов можно поэтому рассматривать как линейную функцию их состава, выраженного в молярных долях.

### **Контрольные вопросы.**



1. Сущность метода рефрактометрии.
2. Факторы, влияющие на аналитический сигнал.
3. Удельная и молярная рефракция.
4. Приемы нахождения неизвестной концентрации.
5. Приборы для рефрактометрических измерений

### **Инструкции к лабораторно-практическим занятиям.**

#### **Характеристика прибора и правила работы на нем.**

В основе рефрактометрического метода анализа лежит определение показателя преломления света на границе раздела различных сред.

Преломление света на границе двух сред – это изменение направления и скорости распространения светового луча при переходе из одной среды в другую (рис.4).



Рис. 4. Преломление светового луча на границе раздела сред

Показатель преломления  $n$  среды 2 по отношению к среде 1 можно выразить как отношение синуса угла падения ( $\alpha$ ) к синусу угла преломления

(β) светового луча. Также относительный показатель преломления может быть выражен как отношение скоростей света  $v$  в средах 1 и 2:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2}$$

Показатель преломления измеряют с помощью рефрактометра. Сначала необходимо установить рефрактометр на рабочем месте. Затем открывают заслонку верхней (осветительной) призмы рефрактометра. При этом окошко нижней (измерительной) призмы должно быть закрыто. Поднимают верхнюю призму рефрактометра и проверяют, чтобы на призмах рефрактометра отсутствовали пылинки и возможные загрязнения.

Для предварительного промывания призм рефрактометра следует чистой капельной пипеткой равномерно нанести на нижнюю призму несколько капель дистиллированной воды и аккуратно распределить ее по поверхности, не касаясь пипеткой. Опустить и снова поднять верхнюю призму, аккуратно осушить обе призмы фильтровальной бумагой или ватой. Не следует интенсивно протирать призмы, чтобы не поцарапать их поверхность. Достаточно аккуратно промокнуть.

Для измерения показателя преломления следует равномерно нанести на нижнюю призму рефрактометра несколько капель анализируемой жидкости и аккуратно распределить их по поверхности. Опустить верхнюю призму и прижать специальным зажимом.

Осветительное окошко на левой стенке рефрактометра открывают. Наблюдая в окуляр рефрактометра, поворачивают зеркало осветительного окошка таким образом, чтобы добиться наилучшей освещенности шкалы. При наблюдении в окуляре должны быть видны: внизу поля зрения – шкала для измерения показателя преломления, выше шкалы – полукруглое поле с перекрестием в центре и с границей света и тени (рис. 3).

Вращением окуляра необходимо добиться отчетливой видимости перекрестия. Если граница светотени не видна в поле зрения, найти ее путем поворота нижнего маховика на правой стенке рефрактометра. Вследствие

рассеивания света граница светотени может быть радужной или расплывчатой. Вращая верхний маховик, необходимо добиться исчезновения окраски границы светотени, при этом граница будет видна наиболее четко.

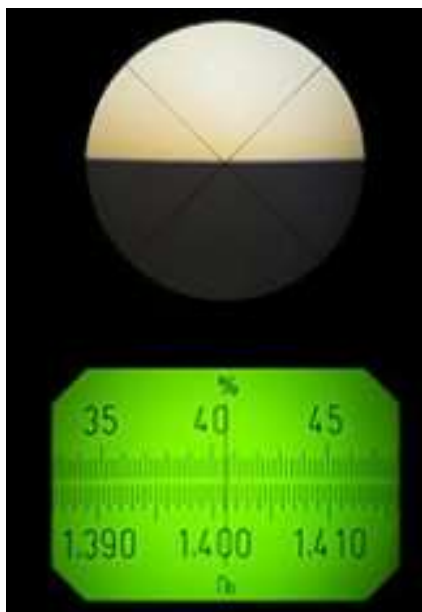
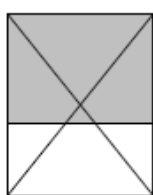
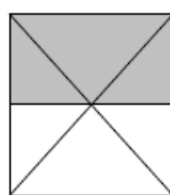


Рис. 3. Схема поля зрения в рефрактометре

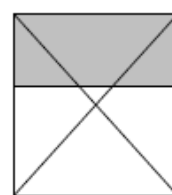
При этом значении наблюдаемая граница светлой части и темной части не должна быть размыта и окрашена. Это может быть достигнуто вращением ручки находящейся с левой стороны рефрактометра (убрать явление дисперсии света). После выполнения этой операции на наблюдаемой в окуляре картине может быть три варианта А, Б, В.



А



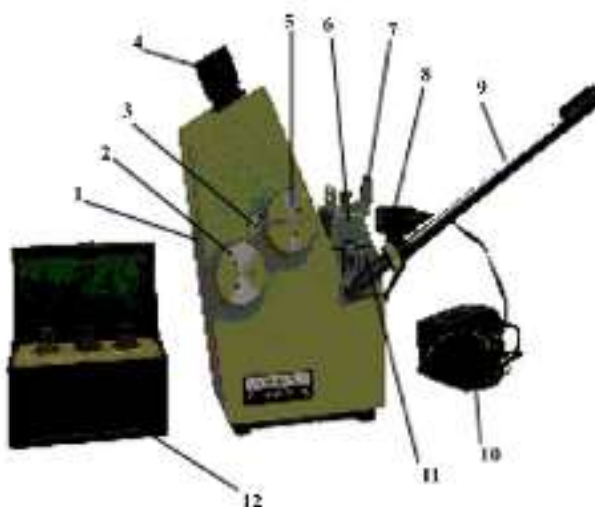
Б



В

Вариант Б показывает, что прибор настроен и готов к работе, варианты А и В требуют дополнительных операций по настройке. Для этого необходим специальный ключ (прилагается к прибору). В верхней части прибора имеется заглушка, которую необходимо отвернуть вставить ключ и, поворачивая влево и ли вправо добиться, чтобы граница света и тени проходила по пересечению полос (как варианте Б).

В лаборатории используется рефрактометр марки ИРФ-454 Б2М. Внешний вид данного рефрактометра изображен на рисунке.



1 – корпус, 2 – маховик, 3 – заглушка, 4 – окуляр, 5 – маховик, 6 – застежка, 7 – заслонка, 8 – зеркало, 9 – термометр, 10 – блок питания, 11 – измерительная призма, 12 – упаковка.

*Рис. 4 Внешний вид рефрактометра ИРФ-454 Б2М*

Чтобы измерить показатель преломления, следует с помощью нижнего маховика переместить границу светотени до совпадения с перекрестием. По совпадению вертикального штриха с одним из делений шкалы рефрактометра определяют показатель преломления  $n$  исследуемой жидкости, который записывают в лабораторный журнал. После определения показателя преломления необходимо очистить призмы рефрактометра. Для этого верхнюю призму рефрактометра поднимают и аккуратно промачивают обе призмы фильтровальной бумагой или марлей.

### **Лабораторная работа №8**

#### **Идентификация органических веществ методом рефрактометрии**



*Цель работы:* освоить навыки работы с рефрактометром и провести идентификацию жидких веществ методом рефрактометрии.

*Сущность работы:* Если вещество существует в жидком агрегатном состоянии, то его можно

идентифицировать по величине показателя преломления.

Анализ основан на том, что различные по природе жидкости имеют различные величины показателя преломления. Сравнив измеренный показатель преломления жидкого вещества с рассчитанными по формуле теоретическим значением, можно сделать вывод о том, какая жидкость подвергается анализу.

*Необходимые реактивы, посуда и оборудование:* рефрактометр; весы аналитические; мерная колба вместимостью 25 мл; стакан химический; мерная пробирка на 10 мл; пипетка медицинская; пикнометры 2шт; груша резиновая; глюкоза, фруктоза.

#### *Приготовление исследуемого раствора*

Готовят 20%-ный раствор исследуемого вещества. Рассчитанную навеску вещества взвешивают на аналитических весах и растворяют в мерной колбе объемом 25 мл дистиллированной водой.

#### **Методика анализа**

Изначально необходимо определить плотность раствора пикнометрическим методом. Для этого взвешивают пустой пикнометр, затем в него наливают до метки приготовленный раствор и взвешивают пикнометр с раствором.

Определяют массу раствора  $m_{p-ра}$ , после чего рассчитывают плотность раствора по формуле:

$$\rho_{p-ра} = m_{p-ра} / V_{p-ра},$$

Поскольку плотность жидкости зависит от температуры, перед взвешиванием раствор и воду термостатируют. Для этого пустой пикнометр, а также пикнометр с раствором и с водой выдерживают в термостате 5–7 мин при 20 °С.

После проделанных операций измеряют показатель преломления воды и раствора глюкозы. Зная показатель преломления раствора и воды, а также плотность раствора и воды, рассчитывают удельную рефракцию глюкозы:

$$r = \left[ \frac{(n_{Dp-pa}^2 - 1) \cdot 100}{(n_{Dp-pa}^2 + 2) \cdot \rho_{p-pa}} - \frac{(n_{D_{H_2O}}^2 - 1) \cdot (100 - a)}{(n_{D_{H_2O}}^2 + 2) \cdot \rho_{H_2O}} \right] \cdot \frac{1}{\omega}$$

где  $\omega$  – массовая доля вещества в растворе в процентах.

Опытное значение молярной рефракции глюкозы  $R_n$  рассчитывают, как произведение удельной

$$R_n = r \cdot M$$

Для сравнения вычисляют теоретическое значение молярной рефракции  $R_n$  глюкозы по сумме атомных рефракций и рефракций связей:

Атомные рефракции.

Атомы, атомные группы и особенности структуры	$R_D^{20}$	Атомы, атомные группы и особенности структуры	$R_D^{20}$
Углерод С	2,418	Йод	13,900
Группы $CH_2$	4,618	Тройная связь $C \equiv C$	2,398
Водород Н	1,100	Двойная связь $C=C$	1,733
Кислород в ОН	1,525	Азот в аминах первичных	2,322
Кислород в эфирах	1,643	Азот в аминах вторичных	2,502
Кислород в $C=O$	2,211	Азот в аминах третичных	2,840
Хлор	5,967	Азот в имидах третичных	3,776
Бром	8,865	Азот в нитрилах $C \equiv N$	3,118

Рефракция связей.

Связь	$R_D^{20}$	Связь	$R_D^{20}$	Связь	$R_D^{20}$
– Н	1,676	С – Br	9,39	S – H	4,80
С – С	1,296	С – I	14,61	S – S	8,11
$C \equiv C$ (концевая)	5,820	С – О в эфирах	1,54	S – О	4,49
$C \equiv C$ (неконцевая)	6,240	С = О	3,32	N – Н	1,76
С – С в циклопропановом кольце	1,490	С = О в метилкетонах	3,49	N – О	1,95
С – С в циклобутановом кольце	1,370	С – S	4,61	N = О	4,00



С – С в циклопентановом кольце	1,260	C = S	11,91	N – N	1,99
С – С в циклогексановом кольце	1,270	С – N кроме амидов	1,57	N = N	4,12
Сар – Сар	2,688	C = N	3,76	С – О в ацеталях	1,45
С – F	1,440	C≡N	4,82	О – Н в кислотах	1,80
С – Cl	6,510	C = C	4,170	О – Н в спиртах	1,66

Полученные данные заносят в таблицу.

Вещество	C, %	$n_{H_2O}$	$n_{p-ра}$	$\rho_{H_2O}$	$\rho_{p-ра}$	R	M	R <sub>n</sub>	R <sub>T</sub>	ΔR

## Лабораторная работа №9

### Рефрактометрическое определение водорастворимых веществ.



*Цель работы:* определение концентрации органических веществ в растворе методом рефрактометрии.

*Сущность работы:* Для водных растворов некоторых органических веществ (сахара, мочевины, глицерин и т. д.) показатель преломления линейно зависит от концентрации. Выполнив измерение показателя

преломления для серии эталонных растворов и показателя преломления для анализируемого раствора, можно найти содержание органического вещества в растворе. При использовании стандартных растворов с концентрациями вещества 1–20% могут быть применены метод градуировочного графика и расчетный.

В лабораторной работе используется расчетный метод. Определение основано на применении линейного уравнения, которое связывает показатель преломления и концентрацию анализируемого вещества.

При этом вначале необходимо определить величину  $F$  для анализируемого вещества. Рефрактометрический фактор равен увеличению показателя преломления при увеличении концентрации на 1%.

*Необходимые реактивы, посуда и оборудование:* рефрактометр, технические весы, мерные пипетки, стеклянные стаканчики, стеклянная палочка, капельная пипетка, марлевая салфетка или фильтровальная бумага, концентрированные стандартные растворы или кристаллические водорастворимые органические соединения (сахара, мочевины, глицерин).

### Методика анализа

1. Подготовка рефрактометра к работе.
2. Определение рефрактометрического фактора  $F$ .

Для установления величины  $F$  необходимо приготовить серию эталонных растворов анализируемого вещества с концентрацией 2–20% (по указанию преподавателя). Далее измеряют показатель преломления приготовленных растворов и растворителя. Для каждого раствора рассчитывают величину  $F$ :

$$F = \frac{n_{p-p} - n_0}{\omega}$$

где  $n_{p-p}$  – показатель преломления раствора;  $n_0$  – показатель преломления растворителя;  $\omega$  – массовая доля растворенного вещества, %.

Полученные данные записывают в таблицу. Рассчитанные значения рефрактометрического фактора  $F$  усредняют.

### Результаты измерений стандартных растворов

Концентрация эталонного р-ра	$\omega_{\text{эт. р-р}}, \%$	2	4	6	8	и т.д.
$n_{p-p}$						
$n_{p-p} - n_0$						
$F$						

Приготовление эталонных растворов может быть осуществлено как с использованием твердого органического вещества (взвешиванием

необходимой навески), так и разбавлением концентрированного стандартного раствора.

Использование твердого органического вещества.

Рассчитывают по формуле массу навески вещества  $m_{\text{нав}}$ , г, которую необходимо взвесить для приготовления 10 г эталонного раствора с заданной концентрацией  $\omega_{\text{эт. р-р}}$ , %:

$$m_{\text{нав}} = \frac{\omega_{\text{эт. р-р}}}{10}$$

Необходимую навеску взвешивают на весах в стеклянном стаканчике или бюксе. Затем мерной пипеткой или цилиндром добавляют воду, объем которой, мл, рассчитывают по формуле:

$$V_{H_2O} = 10 - \frac{\omega_{\text{эт. р-р}}}{10}$$

Полученную смесь перемешивают для растворения стеклянной палочкой и измеряют показатель преломления.

Использование концентрированного стандартного раствора органического вещества.

Рассчитывают объем концентрированного раствора органического вещества ( $V_{\text{конц. р-р}}$ , мл), который необходим для приготовления 10 г эталонного раствора с заданной концентрацией  $\omega_{\text{эт. р-р}}$ , %:

$$V_{\text{конц. р-р}} = \frac{10 \cdot \omega_{\text{эт. р-р}}}{\omega_{\text{конц. р-р}} \cdot \rho_{\text{конц. р-р}}}$$

где  $\omega_{\text{конц. р-р}}$  – массовая доля вещества в концентрированном растворе, %;  $\rho_{\text{конц. р-р}}$  – плотность концентрированного раствора, г/мл.

Необходимый объем концентрированного раствора отмеряют мерной пипеткой или бюреткой в стеклянный стаканчик. Затем мерной пипеткой или цилиндром добавляют воду, объем которой ( $V(H_2O)$ , мл) рассчитывают по следующей формуле:

$$V_{H_2O} = 10 - \frac{\omega_{\text{эт. р-р}}}{\omega_{\text{конц. р-р}}}$$

Полученную смесь перемешивают для получения однородного

раствора стеклянной палочкой и измеряют показатель преломления.

### 3. Проведение анализа.

Получают анализируемый раствор, измеряют его показатель преломления  $n_x$  и, используя усредненную величину  $F$ , рассчитывают процентную концентрацию органического вещества в растворе:

$$\omega = \frac{n_x - n_0}{F}$$

### 3. Характеристика методов разделения и концентрирования

#### 3.1 Экстракция



Многие органические жидкости не смешиваются с водой. При добавлении такой жидкости к воде образуется два слоя. Если плотность органической жидкости больше плотности воды, органический слой находится внизу, а если плотность органической жидкости меньше плотности воды, эта жидкость располагается сверху. Предположим, что водный раствор, содержащий два растворимых вещества А и В, энергично встряхивают с несмешивающейся органической жидкостью и оставляют смесь до полного расслаивания. Если сродство органического растворителя к одному из растворенных веществ намного больше, чем сродство воды к нему, это вещество полностью перейдет из водной фазы в органическую или, другими словами, это вещество экстрагируется. Вещество, которое остается в водной фазе, не экстрагируется. Если экстракцию ведут в делительной воронке, нижний слой жидкости можно аккуратно слить и таким образом разделить физическим методом два вещества. Экстрагирующееся вещество должно хорошо растворяться в органической жидкости, используемой для экстракции. Органический растворитель подбирают таким образом, чтобы после встряхивания с водным раствором капли этого растворителя быстро соединялись между собой и образовывали отдельный слой. Такое быстрое разделение возможно при условии, что отношение плотности органической жидкости к плотности воды, или относительная плотность, должно быть значительно больше или меньше единицы. Для экстракции органических веществ и соединений металлов в качестве тяжелого растворителя широко используют хлороформ  $\text{CHCl}_3$ . Этому растворителю отдают предпочтение перед четырех-хлористым углеродом  $\text{CCl}_4$ . Типичными легкими растворителями служат бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$  и

диэтиловый эфир  $C_2H_5OC_2H_5$ . Хорошим растворителем для многих экстракционных разделений считают метили-зобутилкетон. Несмотря на то, что плотность трибутилфосфата  $(C_4H_9)_3PO_4$  близка к плотности воды, этот растворитель часто используют для экстракции многих комплексных соединений металлов, причем с большим успехом, чем другие растворители. Для лучшего разделения фаз и повышения селективности экстракции трибутил-фосфат иногда предварительно смешивают с бензолом или керосином. При встряхивании растворенного в воде вещества с не смешивающимся с водой растворителем первое может оказаться как в водной, так и в органической фазе. При равновесии между водой и таким растворителем, как бензол, молекулярные органические вещества переходят в бензол, а ионизированные органические соединения и неорганические соли остаются в основном в водной фазе. Иногда экстракция зависит от pH водного раствора. Экстрагирование (экстракция) – процесс разделения смеси жидких или твердых веществ с помощью избирательных (селективных) растворителей (экстрагентов). Физическая сущность экстракции заключается в переходе извлекаемого экстрагируемого вещества из жидкой или твердой фазы в фазу жидкого экстрагента при их взаимном соприкосновении.

Экстракция включает следующие основные операции: смешение исходной смеси веществ с экстрагентом; разделение образующихся двух фаз; удаление и регенерация экстрагента. Применяемый экстракт и исходный раствор должны быть нерастворимы один в другом. Кроме того, экстрагент должен обладать селективностью, возможно большим отличием от исходного раствора по плотности и низкой вязкостью (для облегчения расслаивания фаз), легкой регенерируемостью, химической инертностью, нетоксичностью и доступностью.

Распределение вещества между фазами является результатом многих физико-химических процессов, протекающих в обеих фазах и на границе между ними. Скорость экстракции определяется главным образом скоростью образования экстрагирующегося соединения и скоростью его распределения

между фазами. Лимитирующей стадией в разных системах может быть как тот, так и другой процесс. Обычно считается, что если скорость экстракции не зависит от интенсивности перемешивания, то лимитирующей стадией является скорость образования экстрагирующегося соединения.

Соединения типа ионных ассоциатов образуются быстро, и равновесие экстракции в таких системах также устанавливается с высокой скоростью за 3...5 мин. Это же наблюдается во многих хелатных системах, и, таким образом, в большинстве случаев равновесие устанавливается довольно быстро. Однако образование некоторых хелатов происходит медленно, и химическая реакция становится стадией, определяющей скорость экстракции.

Существенное влияние на скорость экстракции оказывает природа органического растворителя. Отмечено, в частности, что во многих случаях быстрее экстрагируют те растворители, в которых растворимость реагента меньше. Различие в скорости экстракции используется для разработки методик разделения элементов.

Экстракция является весьма эффективным методом разделения и концентрирования, особенно, при отделении микрокомпонента смеси от больших количеств других веществ. Существенным достоинством экстракционных методов является их быстрота.

Для проведения разделения обычно бывает достаточно несколько минут и, как правило, кроме делительной воронки никакой другой аппаратуры не требуется. Широкий выбор экстракционных реагентов и растворителей позволяет подобрать оптимальные условия селективного выделения того или иного компонента практически из любой смеси.

Нередко экстрагированное соединение окрашено, что позволяет непосредственно использовать экстракт для количественных фотометрических определений микрокомпонента. Известно также эффективное использование экстракционных методов в технологии цветных и других металлов.

### **Контрольные вопросы.**



1. Общие сведения о разделении и концентрировании.
2. Классификация методов разделения и концентрирования.
3. Характеристика экстракции как метода разделения и концентрирования.
4. Общая характеристика ионного обмена.
5. Виды ионитов.
6. Основные физико-химические характеристики ионитов.

### **Инструкции к лабораторно-практическим занятиям.**

#### **Лабораторная работа №10**

#### **Экстракция йода из водного раствора органическими растворителями**



*Цель работы:* научиться производить процесс экстракции в лабораторных условиях и необходимые расчеты результатов экстракции.

*Сущность работы:* Растворимость веществ зависит от типа химической связи в веществе и растворителе.

Существует правило, согласно которому, подобное растворяется в подобном. Основываясь на этой правиле можно провести концентрирование растворов путем экстракции.

*Необходимые реактивы, посуда и оборудование:* экстракционная воронка на 150 мл; бюретка на 25мл в штативе; мерный цилиндр на 100 мл; мерный цилиндр на 25 мл; конические колбы для титрования на 100 мл; химический стакан на 100 мл; пипетка на 10 мл; исследуемый раствор йода в воде 100 мл; оттитрованный раствор тиосульфата натрия (0,05н) 100мл; раствор крахмала в воде (2%) 50 мл; экстрагенты (бензол, хлороформ или другие неполярные растворители) 50мл.

#### **Методика анализа**



Определяем исходную концентрацию йода ( $I_2$ ) в воде для этого применяем йодометрическое титрование.

В коническую колбу на 100 мл берем 10мл водного раствора йода титруем его стандартным раствором тиосульфата натрия (0,05н) до соломенно-желтой окраски. Затем добавляем в колбу 3мл раствора крахмала и продолжаем осторожно титровать раствором тиосульфата до исчезновения синей окраски. Титрование повторяем 3 раза.

Затем вычисляем концентрацию йода в исходной воде:

$$C_{(I_2)} = \frac{V_{(Na_2S_2O_3)} \cdot C_{(Na_2S_2O_3)}}{V_{(I_2)}}$$

Вычисляем общее содержание йода в 70 мл йодсодержащей воды.

Проводим экстракцию йода бензолом с помощью воронки для экстракции объемом на 150 мл. Для этого смешиваем в ней 70 мл содержащей йод воды и 7мл бензола. Воронку закрываем пробкой и встряхиваем в течении 2 минут. Оставляем затем воронку в покое до полного расслоения смесей.

Нижний водный слой отделяем в химический стакан на 100 мл. Определяем содержание йода в воде после первой экстракции. Для этого также проводим титрование отделенной части воды стандартным раствором тиосульфата натрия.

Расчет нормальности йода после первой экстракции:

$$C_{1(I_2)} = \frac{V_{(Na_2S_2O_3)} \cdot C_{(Na_2S_2O_3)}}{V_{(I_2)}}$$

Расчет массы йода перешедшего в экстрагент:

$$m = V_{(I_2)} C_{(I_2)} \mathfrak{E}_{(I_2)} - V_{1(I_2)} C_{1(I_2)} \mathfrak{E}_{1(I_2)}$$

Расчет нормальной концентрации йода в экстрагенте:

$$C_{1\mathfrak{E}(I_2)} = \frac{m \cdot 1000}{\mathfrak{E}_{(I_2)} V_{(\mathfrak{E})}}$$

Расчет коэффициента распределения йода между фазами:

$$K = \frac{C_{Э(I_2)}}{C_{1(I_2)}}$$

Нормальность йода в воде после второй экстракции:

$$C_{2Э(I_2)} = K \cdot C_{1(I_2)}$$

## **Лабораторная работа №11**

### **Разделение и идентификация неорганических анионов методом круговой бумажной хроматографии**



Разделение смеси анионов и их идентификацию проводят на фильтровальной бумаге, пропитанной определенными реагентами. Для получения хроматограмм хорошего качества и успешного выполнения работы знакомятся с техникой получения хроматограмм.

#### *Техника получения бумажных хроматограмм*

Для получения первичной хроматограммы каплю исследуемого раствора наносят капиллярной пипеткой на реактивную бумагу. Для этого реактивную бумагу держат в одной руке горизонтально столу (ни в коем случае нельзя класть на стол), капиллярную пипетку строго вертикально в другой руке, капле дают свободно падать на поверхность бумаги с высоты ~ 5 мм. После распространения раствора в радиальном направлении образуется первичная хроматограмма в виде круглого пятна. Промывание хроматограммы осуществляют путем последовательного нанесения капель дистиллированной воды или иной промывной жидкости в центр влажного пятна приемом, описанным выше.

Для окончательного формирования зоны необходимо нанести 5-6 капель промывной жидкости. Каждую новую каплю наносят лишь после полного впитывания предыдущей. Промытая хроматограмма является одновременно и проявленной, если образующийся осадок имеет собственную окраску. Если осадок бесцветен, то хроматограмму проявляют. Для этого хроматограмму закрепляют на планшете и обрабатывают проявителем из

пульверизатора, нанося его малыми порциями путем тонкого, равномерного опрыскивания.

Следует избегать чрезмерного увлажнения хроматограммы, нанося новую порцию проявителя после полного впитывания предыдущей.

### **Методика анализа**

При выполнении работы обращают особое внимание на положение хроматографических зон, их окраску и интенсивность, а также на изменения хроматограмм при проявлении. Сопоставляют наблюдения с характеристиками хроматографических зон анионов и их пределами обнаружения (ПО), приведенными в таблицах. Хроматограммы сохраняют и по окончании работы предъявляют преподавателю вместе с отчетом по работе.

#### ***1. Разделение и идентификация гексацианоферрат (II)-, иодид- и роданид-ионов***

Получение хроматограммы. Готовят в маленькой пробирке смесь анионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ , сливая по 1 капле соответствующих солей. На бумагу, пропитанную 3,5%-ным раствором хлорида железа (III), наносят 1 каплю смеси и промывают первичную хроматограмму 3 каплями 0,5 М раствора соляной кислоты. Влажную хроматограмму проявляют 0,5%-ным раствором крахмала. Идентификацию разделяемых ионов проводят на основании данных, приведенных в таблицы.

Разделение анионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  на бумаге, модифицированной  $\text{FeCl}_3$

Анион, по (г/мл)	Характеристика зоны	Уравнения реакций
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ( $7,5 \cdot 10^{-4}$ )	Темно-синее пятно в центре	
$\text{I}^-$ ( $3,7 \cdot 10^{-2}$ )	Синее кольцо после проявления	
$\text{SCN}^-$ ( $7,7 \cdot 10^{-3}$ )	Красно-бурое кольцо на периферии	

#### ***2. Разделение и идентификация сульфид-, иодид- и бромид-ионов***

Получение хроматограммы. Готовят в маленькой пробирке смесь анионов  $S^{2-}$ ,  $I^-$ ,  $Br^-$ , смешивая по 1 капле соответствующих солей. На бумагу, модифицированную 1%-ным раствором нитрата серебра и 1%-ным раствором хромата калия, наносят 1 каплю смеси, первичную хроматограмму промывают 5-6 каплями воды.

Идентификацию разделяемых ионов проводят на основании данных, приведенных в таблице.

Разделение анионов  $S^{2-}$ ,  $I^-$ ,  $Br^-$  на бумаге, модифицированной  $Ag_2CrO_4$

Анион, по (г/мл)	Характеристика зоны	Уравнения реакций
$S^{2-}$ ( $1,1 \cdot 10^{-4}$ )	Черное пятно в центре	
$I^-$ ( $1,0 \cdot 10^{-3}$ )	Желтое кольцо	
$Br^-$ ( $5,0 \cdot 10^{-3}$ )	Бледно-сиреневое кольцо на периферии после высыхания	

### **Контрольная задача**

Для выполнения контрольной задачи получают у преподавателя в химически чистую маленькую пробирку без шлифа анализируемый раствор. Проводят его хроматографирование на всех видах бумаги (см. пп.1-2 данной методики). Для идентификации компонентов сопоставляют хроматограммы анализируемой смеси с хроматограммами, полученными ранее. Следует иметь в виду, что в результате взаимного разбавления ионов для приготовления анализируемой смеси, интенсивность получаемых аналитических сигналов, как правило, несколько ниже.

Кроме того, могут появиться посторонние аналитические сигналы, которых раньше не было, так как хроматографирование определенных анионов проводилось лишь на соответствующих им бумагах. На эти аналитические сигналы не нужно обращать внимания, даже если они похожи на необходимые. Помните, что Вас интересуют аналитические сигналы, расположенные в определенном месте хроматограммы имеющие известную окраску и появляющиеся в строго определенный момент (сразу после

получения хроматограммы или только после ее проявления). В случае затруднений при идентификации анионов рекомендуются следующие приемы:

- 1) приготовление искусственной смеси из предполагаемых анионов и ее испытание на всех видах бумаги;
- 2) проведение «холостого» опыта, т.е. испытание раствора, содержащего все идентифицированные анионы за исключением сомнительного, на соответствующей этому аниону бумаге.

#### Представление результатов

В отчет заносятся уравнения химических реакций, характеристики хромографических зон и вывод о качественном составе анализируемой смеси. Хроматограммы прикладываются к отчету.

### **3.2 Хромотографический анализ**



Хромотографический метод анализа разработан русским ботаником М.С. Цветом в 1903 году. В первых же работах с помощью этого метода Цвет 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, и промывании петролейным эфиром он получил несколько окрашенных зон, что с несомненностью говорило о наличии в экстракте нескольких веществ. Впоследствии это было подтверждено другими исследователями. Этот метод он назвал хромотографией.

Хромотографию можно определить как процесс, основанный на многократном повторении актов сорбции и десорбции вещества при перемещении его в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента.

Вещество подвижной фазы непрерывно вступает в контакт с новыми участками сорбента и частью сорбируется, а сорбированное вещество

контактирует со свежими порциями подвижной фазы и частично десорбируется.

При постоянной температуре адсорбция увеличивается с ростом концентрации раствора или давления газа. Зависимость количества поглощенного вещества от концентрации раствора или давления газа при постоянной температуре называют изотермой адсорбции. Изотерма адсорбции может быть, например, вогнутой или S-образной. Это может быть вызвано образованием на поверхности адсорбента не моно-, а полимолекулярного слоя, что не предусматривается теорией Лэнгмюра, а также тем, что поверхность реальных твердых тел неоднородна. Хроматографические методы классифицируют по общим признакам: 1) по агрегатному состоянию среды разделяемой смеси компонентов; 2) по механизму (или химизму) процесса разделения; 3) по форме (технике) проведения хроматографического процесса; 4) по способу относительного перемещения фаз.

1. Различают газовую, жидкостную и газо-жидкостную фазы. Газовая – подвижной фазой в газовой хроматографии является газ или пар. Жидкостная – подвижной фазой служит жидкость. Газо-жидкостная основана на пропускании анализируемой смеси газов или паров летучих веществ через колонку, наполненную твердым пористым инертным носителем, который пропитан нелетучей жидкостью (неподвижной фазой).

2. Различают адсорбционную, ионообменную, распределительную, осадочную и окислительно-восстановительную. Адсорбционная хроматография основана на различной способности компонентов к адсорбции на том или ином сорбенте. Адсорбция и десорбция веществ в колонке происходит под действием межмолекулярных сил. Ионообменная хроматография основана на обменной адсорбции, т.е. ионы, содержащиеся в хроматографируемом растворе, обмениваются на эквивалентное количество подвижных ионов, входящих в состав ионообменника. Хроматограммы при этом образуются в результате различной способности к обмену ионов

хроматографируемого раствора. Реакция ионного обмена обратима. Распределительная хроматография основана на распределении растворенных веществ между двумя несмешивающимися растворителями. Следовательно, в распределительной хроматографии используют различия в коэффициентах распределения хроматографируемых веществ между двумя несмешивающимися жидкостями – подвижным и неподвижным растворителями. Различие коэффициентов распределения определяет неодинаковую скорость движения компонентов смеси, поэтому в конечном итоге образуется хроматограмма, состоящая из отдельных зон компонентов смеси. Осадочная хроматография основана на принципе последовательного осаждения малорастворимых соединений. При пропускании анализируемого раствора через носитель, смешанный с соответствующим осадителем, образуется осадочная хроматограмма, причем пространственное размещение образующихся осадков сверху вниз по колонке происходит в порядке увеличения их растворимости. Окислительно-восстановительная хроматография главным образом разделяет смеси неорганических веществ. Она обусловлена различиями в скоростях окислительно-восстановительных реакций, протекающих между окислителем и восстановителем, содержащимися в составе наполнителя колонки, и ионами анализируемого раствора, а так-же удерживанием продуктов реакции в порах носителя на месте их образования. Различают колоночную, плоскостную и капиллярную. В колоночном варианте разделение проводят в колонке. В плоскостном варианте разделение проводят на бумаге или в тонком слое сорбента. В капиллярном варианте в качестве колонки используют капилляры диаметром 0,05...1 мм и длиной до 1000 м. Капилляры выполняют функцию твердого носителя, стенки их покрыты слоем неподвижной жидкой или твердой фазы.

4. Различают фронтальную, проявительную (элюэнтную) и вытеснительную. Фронтальный метод. Это простейший по методике вариант хроматографии. Он состоит в том, что через колонку с ад-сорбентом непрерывно пропускают анализируемую смесь. В растворе, вытекающем из

колонки, определяют концентрацию каждого компонента и строят график в координатах концентрация вещества – объем раствора, прошедшего через колонку. Эту зависимость называют выходной кривой. Проявительный (элюэнтный) метод. При работе по этому методу в колонку вводят порцию анализируемой смеси, содержащей компоненты А и В в растворителе, колонку непрерывно промывают газом-носителем или растворителем. При этом компоненты анализируемой смеси разделяются на зоны: хорошо сорбирующееся вещество В занимает верхнюю часть колонки, а менее сорбирующийся компонент А будет занимать нижнюю часть. Вытеснительный метод. В этом методе анализируемую смесь компонентов А и В в растворителе вводят в колонку и промывают раствором вещества D (вытеснитель), которое сорбируется лучше, чем любой из компонентов анализируемой смеси. Концентрация раствора при хроматографировании не уменьшается в отличие от проявительного метода. Существенным недостатком вытеснительного метода является частое наложение зоны одного вещества на зону другого, поскольку зоны компонентов в этом методе не разделены зоной растворителя.

### ***Контрольные вопросы.***



1. Принципы лежат в основе газо-жидкостной и газо-адсорбционной хроматографии.
2. Области применения, достоинства и недостатки методов адсорбционной хроматографии.
3. Требования к жидкой фазе в газо-жидкостной хроматографии.
4. Какие вещества используются в качестве жидкой фазы, в качестве твердого носителя?
5. Сущность ионообменной хроматографии?

### **Лабораторная работа №12**

#### **Качественный анализ смеси ионов $\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Cd}^{2+}$ методом хроматографии по бумаге**





*Цель работы:* Научиться разделять и идентифицировать методом бумажной хроматографии ионы металлов.

*Сущность работы:* ионы исследуемых металлов могут быть разделены на хроматографической бумаге в восходящем токе подвижного растворителя.

Открытие ионов осуществляют при помощи качественных реакций (реакций с сероводородом и гексацианоферрата (II) калия).

*Необходимые реактивы, посуда и оборудование:* большая пробирка ( $d \approx 15$  мм и  $l \approx 180$  мм), пробка, хроматографическая бумага, пульверизаторы - 2 шт, бутиловый спирт, соляная кислота, концент, сульфид аммония, раствор (данный раствор можно получить насыщением 2 н. раствора аммиака сероводородом до прекращения образования осадка с хлоридом магния, затем полученный раствор разбавляют равным объемом 2 н. раствора аммиака), гексацианоферрат (II) калия насыщенный раствор.

### **Методика анализа**

Разделение производят на полоске бумаги для хроматографии шириной 1 см. и длиной 13,5 см. На расстоянии 1 см от одного из концов полоски наносят пипеткой 1 каплю исследуемого раствора, стартовое пятно. Полученное на бумаге пятно осторожно подсушивают теплым воздухом над пламенем спиртовки или над электрической плиткой. Наливают в пробирку 0,5-1 мл. смеси, состоящей из 80 % (по объему) бутилового спирта и 20 % соляной кислоты. Закрывают пробирку пробкой. Конец полоски, на который нанесена испытуемая проба, должен быть погружен в жидкость примерно на 3-5 мм.

Через 2ч, когда фронт растворителя поднимется кверху и будет на расстоянии 5 мм от пробки, опыт прекращают, бумагу вынимают и высушивают в сушильном шкафу при температуре 110 °С.

Высушенную бумажную полоску опрыскивают из пульверизатора раствором сульфида аммония, тогда внизу появится черная зона меди, вверху

- желтая зона кадмия.

Проявление можно вести и несколько иначе. На расстоянии 4,5-5 см от нижнего края полоски пипеткой наносят 1 каплю насыщенного раствора гексацианоферрата (II) калия. В присутствии меди на хроматограмме появится красно-бурая зона. На расстоянии 8-8,5 см от нижнего края наносят 1 каплю раствора сульфида аммония. Появление желтой зоны укажет на наличие кадмия.

В конце работы составляют краткий отчет, где указывается продолжительность получения хроматограммы и измеренные расстояния, пройденные подвижным растворителем и разделенными ионами от стартового пятна. На основании этих измерений рассчитывают  $R_f$  ионов меди и кадмия.

Подобным же образом можно произвести разделение следующих пар ионов:  $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+}$ ;  $\text{Hg}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Hg}^{2+} - \text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{Hg}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Pb}^{2+} - \text{Bi}^{3+}$ ;  $\text{Ni}^{2+} - \text{Bi}^{3+}$ .

Во всех случаях концентрация обнаруживаемых ионов около 2 мг/мл.

### Лабораторная работа №13

#### Определение ионов методом ионообменной хроматографии



*Необходимые реактивы, посуда и оборудование:*

ионообменная колонка (можно использовать бюретку для титрования); аналитические весы; воронка; стаканы ( $K=250$  мл); бюретка вместимостью 25 мл; коническая колба вместимостью 250 мл; стеклянная вата; стеклянная палочка; катионит КУ-2; беззольный фильтр «белая лента»; соляная кислота 3М.

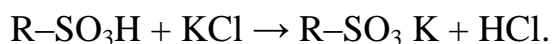
*Подготовка хроматографической колонки к работе.* На дно ионообменной колонки помещают кусочек стеклянной ваты и через воронку вносят катионит КУ-2 вместе с водой таким образом, чтобы частицы катеонита плотно прилегали друг к другу. Контакт катеонита с воздухом недопустим. Колонку заполняют катионитом на 2/3 объема и промывают 30-40 мл раствора соляной кислоты. Скорость пропускания кислоты через

колонку не должна превышать 1 капли в секунду. Затем колонка промывается дистиллированной водой (~100-200 мл) до нейтральной реакции промывных вод по метиловому оранжевому.

#### ***А) Определение хлорида калия с применением ионного обмена***

*Цель работы:* знакомство с сущностью метода ионного обмена, определение массы хлорида калия в растворе данным методом.

*Сущность работы:* предложенный метод определения включает ионный обмен и инструментальное кислотнo-основное титрование. В ходе анализа, раствор, содержащий хлорид калия, пропускают через колонку с сильнокислотным катионитом в водородной форме. В результате ионного обмена получается соляная кислота:



Концентрацию соляной кислоты определяют, титруя полученный раствор щелочью. Поскольку ионный обмен протекает строго стехиометрично, то количество вещества эквивалента кислоты равно количеству вещества эквивалента соли.

Кислотно-основное титрование проводится кондуктометрически или потенциометрически. Раствор, собранный после проведения реакции ионного обмена, титруют с использованием рН-метра со стеклянным и хлоридсеребряным электродами или кондуктометра.

*Реактивы:* 3 М раствор соляной кислоты; 0,1000 М стандартный раствор щелочи NaOH или KOH.

*Посуда и оборудование:* колонка с катионитом КУ-2; мерная колба вместимостью 100,0 мл; пипетка Море на 10,00 мл; бюретка; мерный цилиндр; стакан для титрования; рН-метр со стеклянным и хлоридсеребряным электродами; магнитная мешалка.

**Выполнение работы**

1. Подготовка катионита к работе.
2. Проведение ионного обмена.

Получают анализируемый раствор хлорида калия в мерную колбу

(100,0 мл). Дистиллированной водой заполняют колбу до метки и перемешивают. Мерной пипеткой отбирают аликвотную часть раствора (10,0 мл), переносят ее в колонку с катионитом, винтовой зажим открывают и собирают вытекающий из колонки раствор в чистый стакан (150 мл). При этом протекает превращение KCl в соляную кислоту.

После пропускания анализируемого раствора катионит промывают 40 мл воды. Промывную жидкость собирают в тот же стакан, что и анализируемый раствор. В конце работы винтовой зажим закрывают и в колонку заливают дистиллированную воду.

### 3. Титрование раствора соляной кислоты.

По указанию преподавателя титрование кислоты проводится потенциометрически. По полученным результатам строят кривую потенциометрического титрования. По кривой определяют объем титранта, необходимый для достижения конечной точки титрования ( $V_{\text{к.т.т}}$ ). Используя полученное значение, находят массу хлорида калия ( $m_{\text{(KCl)}}$ , г) в выданной для анализа пробе следующим образом.

Вначале из закона эквивалентов находят концентрацию хлорида калия  $C_{\text{(KCl)}}$ , моль/л, в анализируемом растворе:

$$C_{\text{(KCl)}} \cdot V_{\text{аликв}} = C_{\text{(NaOH)}} \cdot V_{\text{к.т.т}}$$

где  $V_{\text{аликв}}$  – объем аликвотной части анализируемого раствора, мл;

$C_{\text{(NaOH)}}$  – концентрация стандартного раствора щелочи, моль/л.

Полученную величину концентрации используют для расчета массы хлорида калия в анализируемой пробе:

$$m_{\text{(KCl)}} = C_{\text{(KCl)}} \cdot V_{\text{мерн. колбы}} \cdot M_{\text{(KCl)}},$$

где  $C_{\text{(KCl)}}$  – молярная концентрация раствора хлорида калия, моль/л;

$V_{\text{мерн. колбы}}$  – объем мерной колбы, л;  $M_{\text{(KCl)}}$  – молярная масса хлорида калия, г/моль.

#### 4. Потенциометрический анализ



Потенциометрический анализ – один из основных методов физико-химического анализа, основанный на измерении потенциала электрода, погруженного в анализируемый раствор, или, иначе говоря, на определении концентрации иона по величине электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента:

$$E = E_1 - E_2,$$

где  $E$  – электродвижущая сила;  $E_1$  и  $E_2$  – потенциалы электродов исследуемой цепи.

Потенциал электрода  $E$  связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста.

Потенциометрические методы анализа подразделяют на прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование. Методы прямой потенциометрии основаны на прямом применении уравнения Нернста для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу соответствующего электрода. При потенциометрическом титровании точку эквивалентности определяют по резкому изменению (скачку) потенциала вблизи точки эквивалентности. Для проведения потенциометрического анализа используют устройства – потенциометры. Такие приборы также называют рН-метрами или ионаметрами, так как они предназначены для измерения потенциалов ячеек, содержащих рН-чувствительный стеклянный электрод с высоким сопротивлением или рХ-селективные электроды аналогичных характеристик. Шкала приборов градуирована как в милливольтках, так и в единицах рН (рХ). Такие приборы удобны при измерении потенциалов ячеек с низким и высоким сопротивлением. Измерение потенциала одного электрода невозможно, поэтому определяют ЭДС гальванического элемента. Исследуемый гальванический элемент обычно состоит из индикаторного электрода и электрода сравнения.

Индикаторным называют электрод, потенциал которого зависит от концентрации (активности) определяемого иона. Потенциал электрода сравнения должен оставаться постоянным независимо от протекания каких-либо реакций в анализируемом растворе.

В потенциометрии используют электроды следующих типов: электроды первого рода, второго рода, окислительно-восстановительные и мембранные.

Электроды первого рода – это электроды, обратимые по катиону, общему с материалом электрода. Различают три разновидности электродов первого рода.

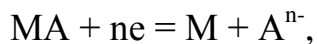
- Металл М, погруженный в раствор соли того же металла.
- Газовые электроды, например, водородный электрод, в том числе и стандартный водородный электрод.
- Амальгамные электроды, представляющие собой амальгаму металла, погруженную в раствор, содержащий катионы того же металла.
- Электроды второго рода обратимы по аниону. Различают следующие виды электродов второго рода.
- Металл, поверхность которого покрыта малорастворимой солью этого же металла, погруженный в раствор, содержащий анионы, входящие в состав этой малорастворимой соли. Примером могут служить хлорсеребряный электрод  $\text{Ag}|\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}$  или каломельный электрод  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{KCl}$ .

Хлорсеребряный электрод состоит из серебряной проволоки, покрытой малорастворимой в воде солью  $\text{AgCl}$ , погруженной в водный раствор хлорида калия.

Каломельный электрод состоит из металлической ртути, покрытой пастой малорастворимого хлорида ртути (I)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  – каломели, контактирующей с водным раствором хлорида калия.

Реальный потенциал электродов второго рода зависит от активности анионов и для обратимо работающего электрода, на котором протекает

реакция



Электроды второго рода рассмотренного вида обладают высокой обратимостью и стабильны в работе, поэтому их часто используют в качестве электродов сравнения, способных устойчиво поддерживать постоянное значение потенциала.

➤ Газовые электроды второго рода, например, хлорный электрод  $Pt, Cl_2 | KCl$ . Газовые электроды второго рода в количественном потенциометрическом анализе применяются редко.

Окислительно-восстановительные электроды состоят из инертного материала (платина, золото, вольфрам, титан, графит и др.), погруженного в раствор, содержащий окисленную Ox и восстановительную Red формы данного вещества. Существует две разновидности окислительно-восстановительных электродов: В последнем случае в электродной реакции участвуют два электрона ( $n=2$ ) и образуются также два хлорида, поэтому множитель при логарифме равен также 0,059.

Электроды второго рода рассмотренного вида обладают высокой обратимостью и стабильны в работе, поэтому их часто используют в качестве электродов сравнения, способных устойчиво поддерживать постоянное значение потенциала.

➤ Газовые электроды второго рода, например, хлорный электрод  $Pt, Cl_2 | KCl$ . Газовые электроды второго рода в количественном потенциометрическом анализе применяются редко.

Окислительно-восстановительные электроды состоят из инертного материала (платина, золото, вольфрам, титан, графит и др.), погруженного в раствор, содержащий окисленную Ox и восстановительную Red формы данного вещества. Существует две разновидности окислительно-восстановительных электродов: электроды, потенциал которых не зависит от активности ионов водорода, например,  $Pt | FeCl_3, FeCl_2$ ,  $Pt | K_3[Fe(CN)_6], K_4[Fe(CN)_6]$  и т.д.;

➤ электроды, потенциал которых зависит от активности ионов водорода, например хингидронный электрод.

На окислительно-восстановительном электроде, потенциал которого не зависит от активности ионов водорода, протекает обратимая реакция:  $Ox + ne = Red$ .

Реальный потенциал такого окислительно-восстановительного электрода зависит от активности окислительной и восстановительной форм данного вещества.

Если в электродной реакции участвуют ионы водорода, то их активность (концентрацию) учитывают в соответствующих уравнениях Нернста для каждого конкретного случая.

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода. Это наблюдается, конечно, лишь тогда, когда хотя бы один из участников реакции титрования является участником электродного процесса. Так, например, титрование по методу кислот-но-основного взаимодействия может быть выполнено со стеклянным электродом, определение хлорида – с хлорсеребряным и т.д. Так же, как и в других титриметрических методах, реакции потенциометрического титрования должны протекать строго стехиометрически, иметь высокую скорость и идти до конца. Для потенциометрического титрования собирают цепь из индикаторного электрода в анализируемом растворе и электрода сравнения. В качестве электродов сравнения чаще всего применяют каломельный или хлорсеребряный.

Виды потенциометрического титрования. Кислотно-основное титрование. В кислотно-основном титровании в качестве индикаторного обычно используют стеклянный электрод, как правило, входящий в комплект серийно выпускаемых промышленностью рН-метров. Потенциометрический метод позволяет провести количественное определение компонентов в смеси



кислот, если константы диссоциации различаются не менее чем на три порядка. Например, при титровании смеси, содержащей соляную и уксусную кислоты, на кривой титрования обнаруживается два скачка. Первый свидетельствует об окончании титрования  $\text{HCl}$ , второй скачок наблюдается при оттитровании уксусной кислоты. Также несколько скачков имеют кривые титрования многоосновных кислот, константы диссоциации которых существенно различаются (хромовая, фосфорная и др.)

Широкие возможности анализа многокомпонентных смесей без разделения открывает применение неводных растворителей. Например, определение содержания соляной и монохлоруксусной кислот в смеси титрованием водного раствора является сложной задачей в связи с трудностью обнаружения двух скачков титрования. При титровании в ацетоне оба скачка выражены достаточно четко и содержание каждой кислоты в смеси может быть рассчитано. Комплексометрическое титрование. Титрование катионов комплексоном (III) (ЭДТА) можно проводить с использованием в качестве индикаторного электрода соответствующего металла: титрование солей меди с медным электродом, солей цинка – с цинковым и т.д. или подходящего ионоселективного электрода. Однако многие металлические индикаторные электроды необратимы, а число ионо-селективных электродов невелико.

Для комплексометрических титрований может быть использован универсальный электрод  $\text{Hg}|\text{HgY}_2^-$  или  $\text{Au}(\text{Hg})|\text{HgY}_2^-$ , где  $\text{Au}(\text{Hg})$  – амальгамированное золото,  $\text{HgY}_2^-$  – комплекс ртути с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Титрование по методу осаждения. Индикаторными электродами в методах потенциометрического титрования, использующих реакции осаждения, служат металлические или мембранные электроды, чувствительные к определяемому иону или иону-осадителю. Практически по методу осаждения могут быть определены катионы серебра, ртути, цинка, свинца, анионы хлора, брома, йода и некоторые другие. Смесь галогенидов,

например,  $I^-$  и  $Cl^-$ , может быть оттитрована без разделения нитратом серебра. Серебряный электрод позволяет фиксировать два скачка в ходе титрования. Первый скачок свидетельствует об оттитровании иодид-иона и может быть использован для расчета содержания этого иона, второй скачок относится к окончанию осаждения хлорид-иона. По второму скачку можно рассчитать суммарное содержание галогенидов или концентрацию хлорид-иона, если концентрация иодид-иона будет известна из данных по титрованию до первого скачка. Окислительно-восстановительное титрование. Кривые окислительно-восстановительного титрования могут быть построены в координатах или  $pM-V(\text{титранта})$ , или  $E-V(\text{титранта})$ , если  $pM = -\lg[M]$  ( $[M]$  – концентрация участника реакции,  $E$  – потенциал системы,  $V(\text{титранта})$  – объем титранта). Кривые титрования первого типа представляют практический интерес, когда имеется индикаторный электрод, чувствительный к  $M$ . Кривые второго типа имеют более общее значение, так как любое окислительно-восстановительное титрование может быть проведено по измерению  $E$  с использованием индикаторного электрода из благородного металла, чаще всего платины.

К несомненным достоинствам потенциометрического титрования относится отсутствие субъективных ошибок, связанных с наблюдением за изменением окраски индикатора. Потенциометрически можно титровать и мутные, и окрашенные растворы, т.е. можно решить задачу, невыполнимую для визуальных титриметрических методов. Процесс потенциометрического титрования можно автоматизировать. Приборостроительная промышленность выпускает различные виды автоматических титраторов для проведения серийных потенциометрических титрований.

### ***Контрольные вопросы.***

1. Электроды и электрохимическая ячейка.
2. Электропроводность растворов. Зависимость электропроводности от различных факторов.



3. Общая характеристика электрохимических методов анализа.
4. Характеристика кондуктометрии.
5. Характеристика потенциометрии.
6. Характеристика кулонометрии.
7. Характеристика вольтамперометрии.

### ***Инструкции к лабораторно-практическим занятиям.***

#### **Лабораторная работа №14**

#### **Определение концентрации кислоты методом потенциометрического титрования.**



*Цель работы:* овладение основами метода потенциометрического титрования.

*Сущность работы:* Потенциометрический метод основан на реакции нейтрализации и на изменении рН-среды в результате увеличения концентрации протонов или гидроксид-ионов.

*Необходимые реактивы, посуда и оборудование:* рН-метр, электроды, бюретка, пипетка на 10 мл, химический стакан, магнитная мешалка, термометр, стандартизированный 0,1 Н раствор NaOH, исследуемый раствор кислоты.

#### **Методика анализа**

Собирают установку, которая состоит из магнитной мешалки, рН-метра, бюретки. В химический стакан вносят 100 мл исследуемого раствора кислоты и измеряют рН раствора. После первого измерения рН, в стакан с кислотой приливают из бюретки 1 мл 0,1н NaOH и опять измеряют рН раствора. Затем снова приливают 1 мл 0,1н NaOH и снова измеряют рН раствора. Титрования проводят до момента скачка рН, после чего раствор щелочи добавляю 4-5 раз. Полученные результаты заносят в таблицу:

Порядок измерений	1	2	3	4	5	6	7	8	9
рН									

Общий $V_{\text{(р-ра NaOH),}}$ мл									
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

По результатам измерений строят кривую титрования:

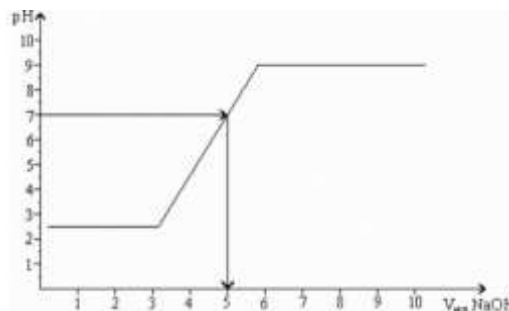


Рис. Кривая потенциметрического титрования

По построенному графику определяют точку эквивалентности, то есть  $V_{\text{Э(NaOH)}}$ , то есть объём 0,1н раствора NaOH, пошедший на нейтрализацию кислоты, до  $\text{pH}=7$ .

Затем рассчитывают концентрацию раствора кислоты:

$$C_{\text{(к-ты)}} = \frac{C_{\text{(NaOH)}} \times V_{\text{(NaOH)}}}{V_{\text{(к-ты)}}}$$

## 5. Глоссарий со списком общепринятых сокращений



**Аддитивность.** От лат. *additivus* – прибавляемый. Свойство величин, состоящее в том, что значение величины, соответствующее целому объекту, равно сумме значений величин, соответствующих его частям при любом разбиении объекта на части. Например, аддитивность объема означает, что объем целого тела равен сумме объемов составляющих его частей. Другие примеры величин, обладающих свойством аддитивности: длина линии, площадь поверхности, масса физического тела. **Аморфное состояние.** От греч. *amorphos* – бесформенный. Конденсированное состояние вещества, главный признак которого – отсутствие атомной или молекулярной решетки, т.е. трехмерной периодичности структуры, характерной для кристаллического состояния. Аморфные тела изотропны, т.е. их свойства (механические, оптические, электрические и т.д.) не зависят от направления. Аморфное состояние обычно устанавливают, во-первых, по небольшому числу максимумов на дифракционной картине; во-вторых, по отсутствию в колебательном или электронном спектре расщепления полос, связанных с симметрией структуры.

**Анизотропия.** Зависимость физических свойств (механических, оптических, электрических, реологических и т.д.) вещества от направления. **Бинарная система (Двухкомпонентная система).** Полный ряд химических составов смесей двух компонентов во всех возможных пропорциях: Na–K, CaO–MgO, NaNO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O, NaCl–SrCl<sub>2</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>–C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>–C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>.

**Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)** – метод аналитической химии, основанный на селективном поглощении (абсорбции) электромагнитного излучения определенной длины волны свободными от всех молекулярных связей нейтральными атомами определяемого элемента.

**Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)** – это метод химического анализа, в котором для определения количества элемента в образце используется интенсивность света, излучаемого пламенем, плазмой, дугой

или искрой на определенной длине волны.

**Буферная ёмкость** - количество грамм-эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, которое можно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его pH на единицу.

**Внутренняя энергия (U)**, единица – Дж, кДж. Термодинамическая функция состояния системы. Внутренняя энергия в основном складывается из кинетической энергии движения частиц (атомов, молекул, ионов, электронов) и энергии взаимодействия между ними (внутри- и межмолекулярной). Существование внутренней энергии постулируется первым законом термодинамики. Абсолютные значения внутренней энергии не могут быть определены, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии. Измерению поддается только изменение внутренней энергии системы.

**Водородный показатель (pH)** – отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода:  $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ .

**Вязкость.** Свойство газов и жидкостей оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой при разных видах деформации. Количественной характеристикой вязкости являются динамическая и кинематическая вязкости.

**Газовая хроматография (ГХ)** – метод разделения летучих соединений, в котором подвижной фазой является газ. ПФ – газ носитель (инертный газ: гелий). НФ – твердый сорбент с большой удельной поверхностью.

**Гальванический ряд.** Список металлов и сплавов, размещаемых согласно их относительным потенциалам коррозии в данной окружающей среде.

**Гетерогенная система (гетерофазная система).** Неоднородная термодинамическая система, неотъемлемым признаком которой является наличие различных по физическим свойствам или химическому составу частей (фаз). Другими словами, гетерогенность неразрывно связана с

гетерофазностью, т.е. гетерогенная система содержит как минимум две фазы.

**Гетерогенность** – свойство системы, заключающееся в том, что её характеристики (концентрации компонентов, плотность, вязкость, удельная теплоемкость, давление и др.) в объеме системы изменяются скачком (с разрывом) на границах раздела фаз.

**Гомогенная система (гомофазная система).** Термодинамическая система, не содержащая частей, отделенных друг от друга поверхностями раздела фаз. Характеристики среды (концентрации компонентов, плотность, удельная теплоемкость, теплопроводность, вязкость, давление и др.) в пространстве не изменяются либо изменяются непрерывно, без скачков и разрывов.

**Гомогенная система** однофазна, т.е. характеризуется отсутствием внутренних поверхностей раздела; гетерогенная система содержит как минимум две фазы. Примерами гомогенных систем являются газовые смеси, жидкие и твердые растворы, расплавы и др. системы, состоящие из однородных элементов. Например, гомогенный катализ осуществляется с помощью катализаторов, находящихся в той же фазе, что и реагенты.

**Дисперсионная среда (ДС).** Сплошная фаза дисперсной системы, в которой более или менее равномерно распределена одна или более фаз в виде мелких частиц – кристалликов, капель, пузырьков.

**Дисперсная фаза (ДФ).** Фаза, более или менее равномерно распределенная в виде мелких частиц (кристалликов, капель, пузырьков) в дисперсионной среде (сплошной фазе). Дисперсность. Характеристика размеров твердых частиц и капель жидкости в системе. Если размер частиц соответствует интервалу 1 нм – 10 мкм, то они называются дисперсными частицами, а системы называются дисперсными системами.

**Диффузия.** (1) Перенос вещества, обусловленный самопроизвольным выравниванием его концентрации в первоначально неоднородной системе. (2) Распространение компонента в газе, жидкости или твердом веществе с выравниванием неоднородной концентрации.

**Изотерма растворимости.** Геометрическое место изобразительных точек на диаграмме или в фигуре, соответствующее составам растворов, насыщенных при данной температуре, для систем из трех и более компонентов. Изотермы растворимости для тройных систем являются линиями, для четверных – поверхностями и т. д.

**Индикаторы** – вещества, которые в точке эквивалентности изменяют свою окраску.

**Инструментальные методы анализа (физические и физико-химические)** – методы, основанные на использовании зависимостей между измеряемыми физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом.

**Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия)** – это раздел молекулярной оптической спектроскопии, изучающий спектры поглощения и отражения электромагнитного излучения в инфракрасной области, т.е. в диапазоне длин волн от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  м. В координатах интенсивность поглощенного излучения - длина волны (волновое число) инфракрасный спектр представляет собой сложную кривую с большим числом максимумов и минимумов.

**Ион.** Атом или группа атомов, которые за счет потери или приобретения одного или более электронов приобрели электрический заряд. Если ион получен из атома водорода или атома металла, он обычно положительно заряжен; если ион получен из атома неметалла или из группы атомов, он обычно отрицательно заряжен. Число зарядов электрона, которые имеет ион, названо электровалентностью. Заряды обозначаются верхними индексами, которые показывают их знак и величину; например, ион натрия, который несет один положительный заряд, обозначен как  $\text{Na}^+$ ; ион серы, который несет два отрицательных заряда  $\text{S}^{2-}$ .

**Ионный обмен.** Обратимый процесс стехиометрического обмена ионами между двумя и более контактирующими фазами в растворах или расплавах.



**Ионообменные смолы** – это высокомолекулярные поперечно сшитые соединения, образующие полимерную матрицу, содержащую функциональные группы кислотного или основного типа, которые диссоциируют или способны ионизироваться в воде.

**Колориметрия** – это метод количественного определения содержания веществ в растворах, либо визуально, либо с помощью приборов, таких как колориметры.

**Кондуктометрический анализ** основан на изменении концентрации вещества или химического состава среды в межэлектродном пространстве; он не связан с потенциалом электрода, который обычно близок к равновесному значению.

**Концентрация.** (1) Сосредоточение, скопление в одном месте или вокруг одного центра. (2) Способ выражения состава многокомпонентной системы: концентрация – размерная физическая величина, характеризующая количество вещества в единице объема. Если в качестве количества берётся масса вещества, то концентрация называется массовой, единица измерения (в СИ) –  $\text{кг/м}^3$ . Если в качестве количества берется число молекул (молей), то концентрация называется молярной, единица измерения (в СИ) –  $\text{моль/м}^3$ . Достаточно часто безразмерные величины, тоже характеризующие составы фаз, – массовая доля, объемная доля, мольная доля – неправильно называют массовой, объемной, мольной концентрацией.

**Коэффициенты активности.** Символы –  $f$ ,  $\gamma$ ,  $y$  (безразмерные величины). Равны отношению активности вещества к его аналитической концентрации.

**Кривая растворимости.** Кривая, выражающая зависимость растворимости вещества от температуры и (или) других параметров системы.

**Кристаллизация.** (1) Переход вещества из газообразного (парообразного), жидкого или твердого аморфного состояния в кристаллическое, а также из одного кристаллического состояния в другое (рекристаллизация, или вторичная кристаллизация)

**Кулонометрия** – один из электрохимических методов анализа, основанный на измерении электрического заряда, который проходит через электролизер при электрохимических окислительно-восстановительных реакциях на рабочем электроде. Потенциал рабочего электрода при кулонометрии отличается от равновесного значения.

**Люминесценция** (от латинского *lumen* – свет и *escent* – суффикс, означающий слабое действие) – это неравновесное излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением тела и продолжающееся в течение времени.

**Масс-спектроскопия, масс-спектрометрия, масс-спектральный анализ**, метод исследования вещества путём определения масс ионов этого вещества (чаще отношений масс ионов к их зарядам) и их количеств.

**Международная система единиц СИ.** СИ – Система Интернациональная. В 1960 г. XI Генеральная конференция по мерам и весам приняла стандарт, который впервые получил название «Международная система единиц (СИ)». В 1971 г. XIV Генеральная конференция по мерам и весам внесла изменения в СИ, добавив, в частности, единицу количества вещества (моль). СИ определяет 7 основных единиц физических величин: ед. длины – метр; ед. массы – килограмм; ед. времени – секунда; ед. силы электрического тока – ампер; ед. термодинамической температуры – кельвин; ед. силы света – кандела; ед. количества вещества – моль. В СССР была введена с 01.01.1963, ГОСТ 9867-61. Сейчас это ГОСТ 8.417-2002 (Единицы величин).

**Образец.** Исследуемое вещество независимо от того, является оно чистым или находится в смеси с растворителем (наполнителем).

**Оптические методы анализа** – это инструментальные методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения излучения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения.

**Погрешность измерения.** Оценка отклонения измеренного значения величины от ее истинного значения. Погрешность измерения является характеристикой (мерой) точности измерения.

**Показатель преломления ( $n$ ),** безразмерная величина. Отношение фазовых скоростей света  $v_1$  и  $v_2$  соответственно в первой и второй изотропных средах.

**Потенциальная энергия ( $E_n$ ),** единица – Дж, кДж. Энергия, зависящая от конфигурации системы, т.е. от взаимного расположения частиц системы и их положения во внешнем силовом поле.

**Потенциометрические методы анализа** – это методы анализа, которые основаны на измерении равновесной разности потенциалов между двумя электродами, один из которых является индикаторным (или рабочим), другой – электродом сравнения.

**Рабочие растворы** – титрованные растворы, которые служат для определения состава анализируемого вещества.

**Растворение.** Процесс гомогенизации двухфазных систем, сопровождающийся образованием растворов.

**Рефракция света.** Явление искривления световых лучей вследствие преломления в оптически неоднородной среде с непрерывно изменяющимся от точки к точке показателем преломления.

**Спектроскопия** — раздел физики, посвящённый изучению спектров электромагнитного излучения. В более широком смысле — изучение спектров различных видов излучения.

**Солевой эффект** – увеличение растворимости малорастворимого электролита (соли) в присутствии другого хорошо растворимого электролита (соли).

**Титрование** – процесс постепенного прибавления титрованного рабочего раствора к определяемому веществу.

**Точка эквивалентности (ТЭ)** - момент титрования, при котором количество прибавленного реактива эквивалентно количеству прибавляемого

вещества.

**Точка конца титрования** – момент титрования, при котором индикатору резко изменяют окраску.

**Ультрафиолетовая (электронная) спектроскопия (УФ-спектроскопия)** — раздел оптической спектроскопии, который включает получение, исследование и применение спектров испускания, поглощения и отражения в ультрафиолетовой области.

**Физические методы** – методы, при реализации которых регистрируется аналитический сигнал каких-то физических свойств (ядерные, спектральные, оптические) без проведения химической реакции.

**Физико-химический анализ (ФХА)** – это методы анализа, которые изучают зависимости между составом и свойствами макроскопических систем, составленных из нескольких исходных веществ (компонентов). Для ФХА характерно представление этих зависимостей графически в виде диаграммы состав–свойство. Так как свойства системы зависят не только от ее состава, но и от других факторов, определяющих состояние системы, – давления, температуры, степени дисперсности, напряженностей гравитационного и электро-магнитного полей, а также времени наблюдения, – то в общей форме говорят о диаграммах «фактор равновесия–свойство», или о физико-химических (химических) диаграммах.

**Флуоресценция, или флюоресценция** — физический процесс, разновидность люминесценции. Флуоресценцией обычно называют излучательный переход возбуждённого состояния с самого нижнего синглетного колебательного уровня  $S_1$  в основное состояние  $S_0$ . В общем случае флуоресценцией называют разрешённый по спину излучательный переход между двумя состояниями одинаковой мультиплетности: между синглетными уровнями

**Фосфоресценция** — это особый тип фотолюминесценции. В отличие от флуоресцентного, фосфоресцентное вещество излучает поглощённую энергию не сразу. Большое время реэмиссии связано с «запрещёнными»

энергетическими переходами в квантовой механике. Поскольку такие переходы в обычных материалах наблюдаются редко, реэмиссия поглощенного излучения проходит с более низкой интенсивностью и в течение длительного времени (до нескольких часов).

**Экстракция** – способ разделения смесей, основанный на различном распределении вещества между двумя не смешивающимися жидкостями, которые сильно различаются по плотности, что позволяет их легко разделить.

**Электрохимический элемент.** Электрохимическая система, состоящая из анода и катода, находящихся в металлическом контакте и погруженных в электролит. Анод и катод могут быть различными металлами или разными участками одной металлической поверхности.

**Электрохимическая реакция.** Реакция, вызванная прохождением электрического тока через среду, которая содержит подвижные ионы (как при электролизе), или спонтанная реакция, вызвавшая электрический ток через внешний проводник в этой среде (как в гальваническом элементе). В любом случае электрическое соединение проведено к внешнему блоку цепи через пару электродов.

**Электрохимические методы анализа (ЭХМА)** — группа методов количественного химического анализа, основанные на использовании электролиза.

**Электрод (электрохимический).** Один из пары проводников, представленных в электрохимическом элементе, между которыми ионы в электролите двигаются в противоположные стороны и на поверхности которого происходит реакция (когда действует соответствующая внешняя схема). При постоянном токе один электрод или «полюс» заряжен положительно, другой – отрицательно.

**Электродный потенциал.** Потенциал электрода в электролизе, измеренный относительно электрода сравнения. В электродный потенциал не входят потери от противодействия потенциалу как в растворе, так и во внешней цепи. Он представляет обратимую работу для перемещения

единицы заряда от электродной поверхности до раствора электрода сравнения.

**Энергия (E)**, единица – Дж или кДж. Скалярная физическая величина, являющаяся единой мерой различных форм движения материи и мерой перехода движения материи из одних форм в другие. При отнесении значения энергии к количеству вещества единицей будет джоуль на моль (Дж/моль) или килоджоуль на моль (кДж/моль).

**Энергия межмолекулярного взаимодействия ( $E_{\text{мв}}$ )**, единица – Дж/моль, кДж/моль. Энергия межмолекулярного взаимодействия может быть представлена в виде суммы четырех ее составляющих:

$$E_{\text{мв}} = E_{\text{ор}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{дсп}} + E_{\text{от}},$$

где  $E_{\text{ор}}$  – энергия ориентационного взаимодействия,  $E_{\text{инд}}$  – энергия индукционного взаимодействия,  $E_{\text{дсп}}$  – энергия дисперсионного взаимодействия,  $E_{\text{от}}$  – энергия отталкивания ядер атомов.

**Хроматография** – это процесс дифференцированного многократного перераспределения веществ или частиц между несмешивающимися и движущимися относительно друг друга фазами.

**Хроматографические методы анализа** – это методы анализа которые базируются на актах сорбции-десорбции, которые происходят между сорбентом и элюентом с растворенной в нем пробе.

**Ядерная магнитно-резонансная спектроскопия (ЯМР-спектроскопия)** – это метод анализа основанный на получении информации о магнитных свойствах соединения. Это достигается путем регистрации магнитных спектральных паттернов, излучаемых ядрами в атомах образца.

## 6. Список рекомендуемой литературы



1. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: количественный анализ: метод. указания для проведения лабораторных работ. – 4-е изд., доп. и испр./ сост. О.В. Фёдорова, И.Н. Дмитриевич, О.С. Андранович; ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2020. – 79 с. [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.nizrp.narod.ru/metod/kafobshineorgh/1590531987.pdf>
2. Аналитическая химия и физико-химические методы исследований: Лекционный курс /Е.В. Волосова, Е.В. Пашкова, А.Н. Шипуля, Ю.А. Безгина. – Ставрополь, 2017. – 122с. [Электронный ресурс]. - Режим доступа: [file:///C:/Users/оксана/Desktop/Лекционный%20курс\\_ФХМИ\\_АХ.pdf](file:///C:/Users/оксана/Desktop/Лекционный%20курс_ФХМИ_АХ.pdf)
3. Бакулев, В.А. Основы научного исследования: учебное пособие / В.А. Бакулев, Н.П. Бельская, В.С. Берсенева; Министерство образования и науки Российской Федерации, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина ; науч. ред.О.С. Ельцов. - Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2014. - 63 с. : ил., табл. - Библиогр. в кн. - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=275723>
4. Бельская, Н.П. Ядерный магнитный резонанс. Теория и практика : учебное пособие : В 3ч. / Н.П. Бельская, О.С. Ельцов ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина. - Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2014. - Ч. 2. - 125 с. : ил., табл., схем. - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=275797>
5. Васильев В.П. Аналитическая химия: Учеб. для студ. вузов, обуч. по химико-технологич. специальностям: В 2 кн. [Текст] / В.П. Васильев. - 5-е изд., стер. - М. : Дрофа, 2005 - . Кн.2 : Физико-химические методы анализа. - 5-е изд., стер. - 383 с. : ил. - (Высшее образование).
6. Дивин, А.Г. Методы и средства измерений, испытаний и контроля : учебное пособие / А.Г. Дивин, С.В. Пономарев ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет». - Тамбов : Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2014. - Ч. 4. Методы и средства измерения состава и свойств веществ. - 104 с. : ил. - Библиогр. в кн. - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=277932>
7. Криштафович, В.И. Физико-химические методы исследования: учебник / В.И. Криштафович, Д.В. Криштафович, Н.В. Еремеева. - Москва : Издательско-торговая корпорация «Дашков и К°», 2016. - 208 с. - (Учебные

издания для бакалавров). - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-394-02417-7 ; То же [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=45302>

8. Физические методы исследования и их практическое применение в химическом анализе / Н.Г. Ярышев, Ю.Н. Медведев, М.И. Токарев и др. - Издание второе, переработанное и дополненное. - Москва : Прометей, 2015. - 196 с. : схем., ил., табл. - ISBN 978-5-9906134-6-1 ; То же [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=426720>

9. Физико-химические методы анализа. Лабораторный практикум. Часть II: учебное пособие. / В.И. Митрофанова. Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2019. – 86 с. Пособие предназначено для студентов 3 курса направления подготовки [Электронный ресурс]. - Режим доступа: [https://irbis.amursu.ru/DigitalLibrary/AmurSU\\_Edition/11324.pdf](https://irbis.amursu.ru/DigitalLibrary/AmurSU_Edition/11324.pdf)



**ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА**

**Министерство просвещения Российской Федерации  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Оренбургский государственный педагогический университет»  
(ФГБОУ ВО «ОГПУ»)**

---

Институт естествознания и экономики  
Кафедра химии и методики преподавания химии

**ОТЧЁТ**

**ПО ЛАБОРАТОРНОМУ ПРАКТИКУМУ**

Направление подготовки 44.03.05 – Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки)  
Профили подготовки – Биология и Химия  
Квалификация – бакалавр  
Форма обучения – очная  
Курс – 5

**Выполнил:** бакалавр ОБ-БХ-51 группы  
Иванов И.И.

**Проверил:** Фарус О.А.  
к.х.н., доцент кафедры химии и МПХ

Оренбург  
2021 г

## Содержание

	стр.
<b>Введение.....</b>	
<b>Глава 1. Спектральные методы анализа.....</b>	
1.1. <i>Общая характеристика метода.....</i>	
1.2. <i>Фотометрическое определение содержания меди в растворе.....</i>	
<b>Глава 2. Хроматографические методы анализа.....</b>	
2.1. <i>Общая характеристика метода.....</i>	
2.2. <i>.....</i>	
<b>Заключение.....</b>	

**Введение.** Здесь обосновывается актуальность лабораторного практикума, цель и содержание практикума. Актуальность предполагает оценку своевременности и социальной значимости выбранной темы, обзор литературы по теме отражает знакомство автора реферата с имеющимися источниками, умение их систематизировать, критически рассматривать, выделять существенное, определять главное.

**Основная часть.** Содержание глав этой части должно точно соответствовать теме работы и полностью ее раскрывать. Эти главы должны показать умение исследователя сжато, логично и аргументировано излагать материал, обобщать, анализировать, делать логические выводы.

При описании результатов лабораторных работ необходимо придерживаться следующего плана:

1. Цель работы
2. Сущность работы
3. Ход исследования
4. Полученные результаты
5. Анализ полученных результатов
6. Выводы

**Заключение.** Предполагает последовательное, логически стройное изложение обобщенных выводов по рассматриваемой теме.

**Список использованной литературы** составляет одну из частей работы, отражающей самостоятельную творческую работу автора, позволяет судить о степени фундаментальности данного реферата (приложение 1).

В **приложении** помещают вспомогательные или дополнительные материалы, которые загромождают текст основной части работы / таблицы, карты, графики, неопубликованные документы, переписка и т.д. /. Каждое приложение должно начинаться с нового листа / страницы / с указанием в правом верхнем углу слова " Приложение" и иметь тематический заголовок. При наличии в работе более одного приложения они нумеруются арабскими цифрами / без знака " № " /, например, " Приложение 1". Нумерация страниц, на которых даются приложения, должна быть сквозной и продолжать общую нумерацию страниц основного текста. Связь основного текста с приложениями осуществляется через ссылки, которые употребляются со словом " смотри " / оно обычно сокращается и заключается вместе с шифром в круглые скобки - (см. прил. 1) /

**Поля:** левое - 25 мм, правое - 10 мм,  
верхнее - 20 мм, нижнее - 20 мм. Абзацный отступ должен быть  
одинаковым по всему тексту и равен 12,5 мм.

**Шрифт: Times New Roman, 14**

## **Правила оформления списка использованной литературы**

### **Книги**

- ✗** Сычев, М.С. История Астраханского казачьего войска: учебное пособие / М.С. Сычев. - Астрахань: Волга, 2009. - 231 с.
- ✗** Соколов, А.Н. Гражданское общество: проблемы формирования и развития (философский и юридический аспекты): монография / А.Н. Соколов, К.С. Сердобинцев; под общ. ред. В.М. Бочарова.- Калининград: Калининградский ЮИ МВД России, 2009. - 218 с.
- ✗** Гайдаенко, Т.А. Маркетинговое управление: принципы управленческих решений и российская практика / Т.А. Гайдаенко. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Эксмо: МИРБИС, 2008. - 508 с.
- ✗** Лермонтов, М.Ю. Собрание сочинений: в 4 т. / Михаил Юрьевич Лермонтов; [коммент. И. Андроникова]. - М.: Терра-Кн. клуб, 2009. - 4 т.
- ✗** Управление бизнесом: сборник статей. - Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского университета, 2009. - 243 с.
- ✗** Борозда, И.В. Лечение сочетанных повреждений таза / И.В. Борозда, Н.И. Воронин, А.В. Бушманов. - Владивосток: Дальнаука, 2009. - 195 с.
- ✗** Маркетинговые исследования в строительстве: учебное пособие для студентов специальности "Менеджмент организаций" / О.В. Михненко, И.З. Коготкова, Е.В. Генкин, Г.Я. Сороко. - М.: Государственный университет управления, 2005. - 59 с.

### **Стандарты**

- ✗** ГОСТ Р 7.0.53-2007 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Издания. Международный стандартный книжный номер. Использование и издательское оформление. - М.: Стандартинформ, 2007. - 5 с.

### **Авторефераты диссертаций**

- ✗** Сиротко, В.В. Медико-социальные аспекты городского травматизма в современных условиях: автореф. дис. ... канд. мед. наук: 14.00.33 / Сиротко Владимир Викторович. - М., 2006. - 17 с.
- ✗** Лукина, В.А. Творческая история "Записок охотника" И.С. Тургенева: автореф. дис. ... канд. филол. наук: 10.01.01 / Лукина Валентина Александровна. - СПб., 2006. - 26 с.

### **Электронные ресурсы**

- ✗** Художественная энциклопедия зарубежного классического искусства [Электронный ресурс]. - М.: Большая Рос. энцикл., 1996. - 1 электрон, опт. диск (CD-ROM).
- ✗** Насырова, Г.А. Модели государственного регулирования страховой деятельности [Электронный ресурс] / Г.А. Насырова // Вестник Финансовой академии. - 2003. - N 4. - Режим доступа: [http://vestnik.fa.ru/4\(28\)2003/4.html](http://vestnik.fa.ru/4(28)2003/4.html).

### **Статьи**

- ✗** Берестова, Т.Ф. Поисковые инструменты библиотеки / Т.Ф. Берестова // Библиография. - 2006. - N 6. - С.19.
- ✗** Кригер, И. Бумага терпит / И. Кригер // Новая газета. - 2009. - 1 июля.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2.

### ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ



1. Для определения железа в сточной воде из 100,0 мл воды после упаривания и обработки о-фенатролином было получено 25,0 мл окрашенного раствора. Оптическая плотность этого раствора при толщине поглощающего слоя 1 см равна 0,45. Определить содержание железа в сточной воде (мг/л), если молярный коэффициент поглощения этого окрашенного соединения равен 1100. Ответ: 23,52 мг/л.

2. Навеску стали 0,0532 г растворили в кислоте, обработали диэтилдитиокарбаматом и довели объем раствора до 100,0мл. Раствор фотоколориметрировали при длинах волн 328 нм и 368 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см. при этом получили следующие результаты:  $\lambda=328$  нм  $A=0,67$ ;  $\lambda=368$  нм  $A=2,59$ . Определить содержание никеля и кобальта в стали (в%), если при 328 нм молярный коэффициент никеля ( $\epsilon_{Ni}$ ) равен 35210; молярный коэффициент кобальта ( $\epsilon_{Co}$ ) равен 3910; а при  $\lambda=368$  нм  $\epsilon_{Ni} = 21820$   $\epsilon_{Co}=14340$ .

3. Рассчитать концентрацию раствора (мг/мл), содержащего  $Fe^{+3}$  по следующим данным и условиям фотометрирования. К 1,0 мл раствора добавлен ацетон, раствор роданида аммония и вода до 100,0 мл. Фотометрирование проводилось в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см. Оптическая плотность окрашенного раствора равнялась 0,75 (при  $\lambda=480$  нм). Молярный коэффициент поглощения составляет 14000.

4. Молярный коэффициент поглощения комплекса индия с пирокатехиновым фиолетовым равен 35900 при длине волны 630 нм. Определить содержание индия в растворе (г/л), если относительная оптическая плотность исследуемого раствора, измеренная в кювете 1 см по отношению к раствору сравнения, оказалась равной 0,45

5. Определить молярный коэффициент поглощения хромата калия, если относительная оптическая плотность  $2,65 \cdot 10^{-3}$  моль/л раствора  $K_2CrO_4$  измеренная при  $\lambda= 372,5$  нм в кювете 2,3 мм по отношению к раствору сравнения, содержащему  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $K_2CrO_4$  оказалась равной 1,38.

6. Найти оптимальную толщину поглощающего слоя для фотометрирования окрашенного раствора соли железа с молярным коэффициентом поглощения  $\epsilon_{\text{макс}}$ , равным 4000 при концентрации железа 2 мг в 50 мл. Оптимальное значение оптической плотности равно 0,43.

7. При определении марганца концентрации  $2,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л в виде перманганата оптическая плотность равнялась 0,15. Измеряли ее при  $\lambda=525$  нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 3 см. Вычислить молярный коэффициент поглощения исследуемого раствора.

8. Оптическая плотность сульфосалицилата железа измеренная при  $\lambda=433$  нм в кювете с толщиной слоя 2 см, равна 0,15. Для реакции взято 4,0 мл  $5,82 \cdot 10^{-4}$  моль/л раствора железа и доведено до 50,0 мл. Вычислить значение молярного коэффициента поглощения полученного раствора при  $\lambda=433$  нм.

9. Определить константу диссоциации фотометрического реагента НР, если при рН 6,35 оптическая плотность его раствора равна 0,36; а при рН оптические плотности равны соответственно 0,89 и 0,03.

10. Вычислить молярный коэффициент поглощения меди, если оптическая плотность раствора, содержащего 0,24 мг меди в 250мл, при толщине поглощающего слоя 2 см равна 0,14.

11. Рассчитать кажущуюся константу диссоциации фотометрического реагента НР и молярный коэффициент поглощения его солевой формы в условиях, когда молекулярная форма не поглощает. Концентрация реагента  $2,00 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Значения оптической плотности растворов, измеренные в кювете с толщиной слоя 1 см, при рН 7,32 ( $C_{H^+} = 4,76 \cdot 10^{-8}$  моль/л) и рН 7,75 ( $C_{H^+} = 1,78 \cdot 10^{-8}$  моль/л) равны соответственно 0,76 и 0,99. Ответ:  $K_{дисс} = 9,38 \cdot 10^{-8}$ ,  $\epsilon = 5960$ .

12. Рассчитать кажущую константу диссоциации водорода оксидной групп нитрозо - R-соли по следующим данным. Оптическая плотность раствора реагента при рН 7,2 равна 0,44. Оптические плотности раствора реагента, находящегося полностью в молекулярной и солевой формах, равны соответственно 0,02 и 0,70.

13. Основной краситель малахитовый зеленый в буферном растворе с рН 7,5 показал оптическую плотность  $A=0,08$ . При рН 5,3  $A=0,43$ . Рассчитать условную константу диссоциации красителя. Ответ:  $K_{дисс} = 6,9 \cdot 10^{-9}$ .

14. Для определения содержания марганца в стали методом добавок навеску стали 1,2500 г растворили и после соответствующей обработки объем раствора довели до 200,0 мл. Для снятия полярограммы взяли 13,5 мл этого раствора. Высота волны оказалась 20,5 мм. После добавки 0,0500 н MnSO<sub>4</sub> (3,5 мл) высота волны увеличилась до 27,5 мм. Определить процентное содержание марганца в стали.

15. Для определения кадмия в сточной воде методом добавок 12,5 мл ее после соответствующей обработки разбавили до 250,0 мл. Для снятия полярограммы взяли 18,0 мл этого раствора. Высота волны оказалась равной 19,5 мм. После добавки 3,0 мл 0,0430 н CdSO<sub>4</sub> высота волны увеличилась до 24,0 мм. Определить процентное содержание кадмия в сточной воде.

16. Для определения содержания меди в латуни навеску последней 0,1200 г растворили и после соответствующей обработки довели объем раствора до 50,0 мл. При снятии полярограммы полученного раствора высота волны оказалась равной 23,0 мм. При полярографировании четырех стандартных растворов меди получили следующие результаты:

$C_{Cu} \cdot 10^{-3}$ , г/л	0,5	1,0	1,5	2,0
h, мм	5,0	15,0	25,0	35,0

Построить градуировочный график и определить процентное содержание меди в анализируемом образце.

17. Углеводород  $C_{10}H_{16}$  имеет показатель преломления 1,4635 и плотность 0,8594. Сравнить полученную рефракцию с рассчитанной по формуле этого соединения. Ответ:  $R=43,6$ ; соответствует структура  $CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_3$ , где  $R=46,6$ .

18. По данным таблицы рассчитать мольную рефракцию приведенных соединений.

Вариант	Вещество	$n_d^{20}$	$d_4^{20}$
I	Пентан	1,3577	0,6262
II	иодистый метил	1,5257	2,2790
III	бромбензол	1,5197	1,4950
IV	уксусная кислота	1,3698	1,0493
V	Пиридин	1,5056	0,9831
VI	Сероуглерод	1,6182	1,2631
VII	пропиловый спирт	1,3832	0,8036
VIII	Нитробензол	1,5455	1,2034

19. Показатель преломления 19,25 %-ного раствора уксусной кислоты равен 1,3468. Определить нормальность раствора уксусной кислоты, показатель преломления которого равен 1,3385, принимая, что между концентрацией уксусной кислоты и показателем преломления в этом интервале концентраций существует линейная зависимость.

20. По таблицам атомных реакций и рефракций связей рассчитать рефракцию йодистого метилена  $CH_2I_2$  и определить показатель преломления этого вещества, если плотность  $CH_2I_2$  при 20°C равен 3,32.

21. При определении жира в порошке какао для обработки навески 1,5000 г взято 2,50 мл монобромнафталина, показатель преломления которого равен 1,6570. Показатель преломления монобромнафталина после извлечения жира уменьшился до 1,6420.

Определить содержание жира в какао, если известно, что показатель преломления чистого жира какао 1,4630, а плотность его 0,9260.

22. Для определения состава водных растворов пропилового спирта были определены показатели преломления стандартных растворов:

Содержание пропилового спирта %	0	10	20	30	40
Показатель преломления	1,3333	1,3431	1,3523	1,3591	1,3652

Построить калибровочный график и определить содержание пропилового спирта в растворах, показатель преломления, которых 1,3470 и 1,3615. Вывести уравнение зависимости показателя преломления от концентрации и проверить по нему полученный результат.

23. Вычислить молярную рефракцию бромформа  $\text{CHBr}_3$ , если показатель преломления его 1,5924, а плотность 1,5977. Сравнить полученную величину с вычисленной по таблице атомных рефракций. Рассчитать содержание (в %) этана, пропана, бутана и пентана по следующим данным, полученным при газовой хроматографии смеси:

Газ	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\text{C}_5\text{H}_{12}$
Площадь пика $S$ , мм <sup>2</sup>	5	7	5	4
K	0,60	0,77	1,00	1,11

Здесь K – коэффициент чувствительности – отношение площади пика данного компонента к площади пика бутана при равных количествах газов.

24. Навеску 1,095 г бериллиевой бронзы, содержащей Be и Cu, растворили и разбавили раствор водой до 50,0 мл. Раствор пропустили через колонку с 5 г катионита, обменная емкость которого 3,2 мэкв/г. В выходящем растворе обнаружили 3 мг меди. Определить степень разделения бериллия и меди на катионите (бериллий катионитом не задерживается).

25. Рассчитать степень извлечения меди из 500 мл 8,002 н раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  пермутитом, если титрование меди, извлеченной из окрашенной зоны 50 мл 5 %-ного раствора соляной кислоты, было израсходовано при иодометрическом определении меди 7,5 мл 0,06 н раствора тиосульфата натрия.

26. Электродвижущая сила элемента

$\text{Ag} | \text{AgCl} (0.1 \text{ у HCl}) || \text{нас. Раствор Ni(OH)}_2 | \text{Ni}$

При 20 °C равна 0,659 В. Определить произведение растворимости (ПР) гидроксида никеля. Ответ:  $5,2 \cdot 10^{-17}$

27. Разность потенциалов между водородным электродом и насыщенным каломельным электродом, погруженным в кислый раствор, составляет 0,435 В при 25° C. Определить pH раствора. Ответ: 3,3.

28. Из навески 0,6000 г сплава титан перевели в  $\text{TiO}^{2+}$  и оттитровали 0,1 н  $\text{CrCl}_2$  ( $\text{TiO}^{2+} + \text{Cr}^{2+} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ ) Вычислить процентное содержание титана в сплаве по следующим результатам потенциометрического титрования:

$V_{\text{CrCl}_2}$ , мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E, В	0,159	0,100	0,041	-0,018	-0,155	-0,292	-0,351

Ответ: 15,97%

29. При титровании 25,0 мл смеси соляной и уксусной кислот 0,105 н раствором едкого натра получены следующие показания по шкале высокочастотного прибора:

Объем 0,105н $\text{NaOH}$ см <sup>3</sup>	2	4	5	6	7	8	9	11	13	15	16	17	18	19
--	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----



Показания прибора	62	51	37	32	28	21	23	26	31	37	37	44	56	68
-------------------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Определить концентрацию этих кислот (в г/л). Ответ  $C_{\text{HCl}} = 1,13$  г/л;  $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 2,22$  г/л.

30. При титровании раствора  $\text{BaCl}_2$  0,2000 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  получили следующие данные по шкале высокочастотного прибора:

Объем 0,2000 н $\text{H}_2\text{SO}_4$ мл	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Показания прибора	71,4	55,1	39,2	31,2	24,6

Построить график титрования и определить содержание (в г) в исследуемом растворе. Ответ: 0,1323 г.

Учебное издание

*Фарус Оксана Анатольевна*  
*Якушева Галина Ивановна*

**Инструментальные методы анализа.**

Учебно-методическое пособие для бакалавров  
направления подготовки 44.03.05 Педагогическое образование (с двумя профилями  
подготовки)  
профили Биология и Химия; Химия и Экология