



# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА



Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Северный (Арктический) федеральный  
университет имени М.В. Ломоносова»

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

*Учебное пособие*

Архангельск  
САФУ  
2018

УДК 543.06

ББК 24.46

Ф 50

Рекомендовано к изданию учебно-методическим советом  
Северного (Арктического) федерального университета  
имени М.В. Ломоносова

Авторы: *К.Г. Боголицын, Н.Л. Иванченко, А.Н. Шкаев, Н.В. Шкаева,  
А.В. Ладесов*

Рецензенты: *Горбова Н.С.*, кандидат химических наук, ученый секретарь  
Федерального исследовательского центра комплексного  
изучения Арктики РАН;  
*Кузнецов В.С.*, кандидат географических наук, советник ди-  
ректора национального парка «Русская Арктика»

**Физико-химические методы анализа:** учебное пособие /  
Ф 50 К.Г. Боголицын, Н.Л. Иванченко, А.Н. Шкаев, Н.В. Шкаева,  
А.В. Ладесов; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. –  
Архангельск: САФУ, 2018. – 118 с.  
ISBN 978-5-261-01281-8

Рассмотрены основные виды физико-химических методов анализа: спектральные, электрохимические, хроматографические. Описаны теоретические принципы методов, устройство и принципы работы аналитического оборудования, способы компьютерной обработки результатов эксперимента, а также лабораторные работы по каждой группе методов анализа.

Предназначено для студентов по направлениям подготовки 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», 12.03.04 «Биотехнические системы и технологии», 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 19.03.01 «Биотехнология», 27.03.01 «Стандартизация и метрология», 27.03.02 «Управление качеством».

УДУ 543.06

ББК 24.46

ISBN 978-5-261-01281-8

© Северный (Арктический) федеральный  
университет им. М.В. Ломоносова, 2018

## Введение

В заводских и научно-исследовательских лабораториях широко применяются физико-химические методы анализа. На их основе разрабатываются автоматические методы контроля производства. Физико-химические методы анализа основаны на измерении аналитического сигнала, возникающего при взаимодействии вещества с различными видами энергии (электрической, тепловой, электромагнитного излучения и др.). При этом аналитический сигнал возникает с участием внешних (валентных) электронов и он функционально связан с природой и концентрацией вещества. Например, окислительно-восстановительный потенциал связывается с концентрацией вещества уравнением Нернста, скорость реакции — кинетическим уравнением, количество поглощаемого электромагнитного излучения — законом Бугера–Ламберта–Бера. Физико-химические методы включают электрохимические, спектроскопические (оптические), люминесцентные, кинетические, термометрические методы. Как правило, исследуют вещества, находящиеся в растворе.

Несмотря на существующее разнообразие методов анализа, в повседневной практике наиболее широко распространены спектральные, электрохимические и хроматографические методы, поэтому в данном учебном пособии мы остановились на подробном рассмотрении именно этой группы физико-химических методов анализа.

## Работа № 1. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ВИДЕ РОДАНИДНОГО КОМПЛЕКСА

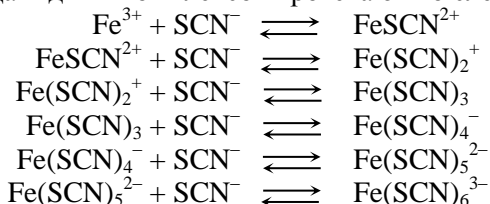
### Задания

1. Приготовить стандартные растворы соли железа.
2. Измерить оптическую плотность растворов с помощью фотометра «Эксперт-003».
3. Построить калибровочный график  $D = f(C)$ .
4. Измерить оптическую плотность заданных растворов и по калибровочному графику определить концентрации железа (мг/мл).

### Принцип анализа

Определение основано на получении окрашенного тиоцианатного комплекса железа (III) и последующем измерении светопоглощения окрашенного раствора.

Ионы трёхвалентного железа в кислой среде взаимодействуют с ионами кислотного остатка (роданид-ионами), и в зависимости от концентрации последних образуется ряд комплексов кроваво-красного цвета. В растворе могут присутствовать железороданидные комплексы с координатным числом от 1 до 6. Реакции образования роданидных комплексов протекают по следующим схемам:



Тиоцианатный комплекс железа (III) является малоустойчивым:  $\lg K_{\text{уст}} = 3,03 \dots 4,63$  в зависимости от числа лигандов, поэтому необходимо вводить в раствор большой избыток  $\text{SCN}^-$ -ионов. Красная окраска раствора неустойчива во времени, поскольку рас-

твор быстро бледнеет вследствие восстановления железа (III) тиоцианат-ионами, поэтому раствор необходимо фотометрировать сразу же после приготовления, а также вводить в него окислитель – раствор  $\text{HNO}_3$ .

### **Выполнение работы**

1. Стандартный раствор соли железа готовят следующим образом: навеску 0,864 г прозрачных кристаллов железо-аммонийных квасцов помещают в литровую мерную колбу, растворяют в воде, подкисленной 5 мл серной кислоты ( $\rho = 1,84$ ), и доливают в колбу дистиллированной воды до метки. В 1 мл этого раствора содержится 0,1 мг железа.

2. В мерные колбы вместимостью 25 или 50 мл вливают последовательно определенные объемы (по указанию преподавателя) стандартного раствора. Все пробы подкисляют 1 мл азотной кислоты (1:1) и прибавляют к ним по 4 мл 10 %-ного раствора роданида калия или аммония. Во всех колбах уровень растворов доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность каждого раствора при длине волны 400...450 нм и заданной толщине слоя не менее трёх раз с помощью фотометра «Эксперт-003» (приложение 1). Вычисляют средние арифметические значения оптической плотности для каждого раствора.

3. По полученным данным на миллиметровой бумаге строят калибровочный график зависимости оптической плотности (ось ординат) от концентрации железа, мг/мл (ось абсцисс).

4. Определенный объем раствора с неизвестной концентрацией железа в мерной колбе (задача) вместимостью 25 или 50 мл подкисляют 1 мл азотной кислоты (1:1), прибавляют 4 мл роданида калия, доводят уровень раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряют при тех же условиях, при которых строили калибровочный график. Определив оптическую плотность раствора, находят по калибровочному графику или рассчитывают по калибровочной зависимости концентрацию железа.

## Работа № 2. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА В ВИДЕ ФОСФОРНО-МОЛИБДЕНОВОГО КОМПЛЕКСА

### Задания

1. Приготовить стандартные растворы фосфата калия.
2. Измерить оптическую плотность стандартных растворов с помощью фотометра «Эксперт-003».
3. Построить калибровочный график  $D = f(C)$ .
4. Измерить оптическую плотность заданного раствора фосфата и по калибровочному графику определить концентрацию фосфора в данном растворе.

### Принцип анализа

Определение фосфора основано на реакции восстановления фосфорно-молибденового комплекса до соединения, отвечающего, предположительно, формуле  $(\text{MoO}_2 \cdot 4 \text{MoO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$  и окрашенного в синий цвет.

### Выполнение работы

1. Стандартный раствор фосфата готовят следующим образом. Навеску 0,4393 г фосфата калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют ее в воде и доводят уровень раствора до метки дистиллированной водой. В 1 мл этого стандартного раствора содержится 0,1 мг фосфора. Из стандартного раствора в мерных колбах вместимостью 25 или 50 мл готовят серию (не менее шести) растворов в интервале значений концентрации, заданном преподавателем.

2. К стандартным растворам в колбах добавляют дистиллированной воды (примерно 1/3 от объема колбы), затем по 2 мл 2,5 %-ного раствора молибдата аммония, снова добавляют немного воды. Содержимое колб тщательно перемешивают и вносят по 6 капель раствора дихлорида олова. Раствор дихлорида олова готовят так: 1,25 г  $\text{SnCl}_2$  растворяют в 50 мл 10 %-ного раствора  $\text{HCl}$  (небольшая муть не мешает определению, так как при взаимодействии с кислыми растворами молибдата аммония она исчезает). Уровень раствора в колбах доводят дистиллированной водой до метки, закрывают колбы пробками, тщательно перемешивают рас-

творы. Через 15 мин после добавления дихлорида олова выполняют колориметрирование. Определение оптической плотности каждого раствора проводят не менее трёх раз и вычисляют среднее арифметическое значение. Растворы фосфорно-молибденового комплекса имеют синий цвет. Оптическую плотность этих растворов измеряют при длине волны 650...750 нм.

3. По полученным данным на миллиметровой бумаге строят калибровочный график в координатах оптическая плотность (ось ординат) – концентрация фосфора, мг/мл (ось абсцисс).

4. Для определения концентрации фосфора в заданном растворе повторяют все операции, приведенные в п. 2, и по полученным данным оптической плотности, используя калибровочный график, находят концентрацию фосфора в заданном растворе.

### **Работа № 3. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ (II) В ВИДЕ АММИАЧНОГО КОМПЛЕКСА**

#### **Задания**

1. Приготовить стандартные растворы меди (II).
2. Выбрать оптическую длину измерения аммиаката меди (II).
3. Определить содержания меди (II) в исследуемом растворе методом градуировочного графика и методом добавок.

#### **Принцип анализа**

Метод основан на измерении оптической плотности (А) синего раствора аммиаката меди (II), полученного в результате реакции  $\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$  и использовании функциональной зависимости оптической плотности от концентрации Cu(II) согласно закону Бугера–Ламберта–Бера.

#### **Выполнение работы**

1. Готовят стандартный раствор № 1, содержащий 10 мг Cu(II) в 1 мл ( $39,27 \text{ г CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, прибавляют 50 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3) и доводят водой до метки).



2. Готовят стандартный раствор № 2, содержащий 1 мг  $\text{Cu(II)}$  в 1 мл (100 мл стандартного раствора № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, добавляют 50 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3) и доводят до метки дистиллированной водой).

3. Выбор длины волны измерения (построение спектральной характеристики аммиаката меди (II)) осуществляют в следующем порядке. В мерную колбу вместимостью 250 мл помещают точно отмеренные 25 мл стандартного раствора № 2 соли меди (II), содержащего 1 мг/мл  $\text{Cu}^{2+}$ , нейтрализуют раствором аммиака по каплям до появления слабой мути (осадок основного сульфата меди (II)), после чего прибавляют 100 мл аммиака, доводят водой до метки и перемешивают. Раствор используется всеми студентами группы для построения спектральной характеристики аммиаката меди (II) для каждого фотоэлектроколориметра. Одновременно готовят такое же количество раствора сравнения (нулевого), для чего в мерную колбу вместимостью 250 мл наливают 100 мл аммиака (1:1) и разбавляют водой до метки. Настройка прибора на «0» производится по этому раствору всеми студентами группы. Измеряют оптическую плотность раствора аммиаката меди (II), приготовленного выше относительно «нулевого» раствора, в кюветах с толщиной окрашенного слоя 1 см при разных длинах волн от 360 до 800 нм. Полученные экспериментальные данные представляют в виде таблицы и графика зависимости оптической плотности от длины волны при постоянной концентрации  $C$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и длине кюветы. Отмечают на графике длину волны  $\lambda_{\text{max}}$ , где аммиакат меди поглощает максимальное количество излучения, и используют это значение для последующих измерений.

4. Определяют содержание меди (II) в исследуемом растворе (задаче) методом градуировочного графика. В ряд мерных колб вместимостью 50 мл помещают точно отмеренные 2,5; 5,0; 7,5; 10; 12,5; 15 мл стандартного раствора № 2, содержащего 1 мг/мл  $\text{Cu}^{2+}$ . Растворы в каждой колбе нейтрализуют раствором аммиака до появления слабой мути и прибавляют по 10 мл избытка раствора аммиака, после чего растворы доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Измеряют оптические плотности полученных растворов в кюветах с толщиной слоя 1 см и  $\lambda_{\text{max}}$  относительно «нулевого» раствора. Измерение каждой точки производят 2–3 раза. Строят калибровочную зависимость оптической плотности от кон-

центрации меди (II). У лаборанта следует получить ваш вариант исследуемого раствора соли меди (II) неизвестной концентрации в мерной колбе вместимостью 50 мл. Доводят этот раствор дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Для приготовления окрашенного аммиаката меди (II) 5 мл исследуемого раствора (задачи) помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, нейтрализуют раствором аммиака до появления слабой мути и приливают еще 10 мл аммиака, доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность аммиачного исследуемого раствора в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см и  $\lambda_{\text{max}}$  относительно «нулевого» раствора. Измерение производят 2–3 раза. Используя градуировочный график, находят концентрацию меди (II)  $C_x$ , соответствующую измеренной оптической плотности  $A_x$ . Проверяют результат у лаборанта и рассчитывают относительную погрешность определения для метода градуировочного графика.

5. Определяют содержание меди (II) в исследуемом растворе (задаче) методом добавок. В две мерные колбы вместимостью 50 мл помещают по 5 мл исследуемого раствора (задачи). В одну из колб добавляют 1 мл стандартного раствора № 2 соли меди (II), содержащего 1 мг/мл  $\text{Cu}^{2+}$ . В обе колбы приливают по 10 мл раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:1), доводят водой до метки, тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см при  $\lambda_{\text{max}}$  относительно «нулевого» раствора. Каждое измерение повторяют 2–3 раза. Записывают значение оптической плотности без добавки  $A_x$ , с добавкой  $A_{x+\text{доб}}$ . Расчет содержания  $\text{Cu(II)}$  осуществляют как по формуле, так и графическим путем. Формула для расчета концентрации имеет вид

$$C_x = n C_{\text{ст}} \frac{A_x}{A_{x+\text{доб}} - A_x},$$

где  $C_x$  – концентрация меди в исследуемом растворе, мг/л;  $C_{\text{ст}}$  – концентрация меди в стандартном растворе, мг/л;  $A_x$  – оптическая плотность разбавленного исследуемого раствора;  $A_{x+\text{доб}}$  – оптическая плотность разбавленного исследуемого раствора с добавкой стандартного раствора меди;  $n$  – коэффициент разбавления.

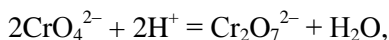
## Работа № 4. ПОЛУЧЕНИЕ УФ-СПЕКТРА СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ ХРОМАТА И БИХРОМАТА КАЛИЯ

### Задания

1. Приготовить стандартный раствор хромата калия в щелочной среде и бихромат калия в кислой среде.
2. Записать спектр стандартного раствора хромата калия и бихромата калия с помощью спектрофотометра «Specol 1300».
3. Построить график зависимости оптической плотности от длины волны  $D = f(\lambda)$ .

### Принцип анализа

Спектры поглощения растворов хромата и дихромата калия в интервале pH 10,0...13,0 характеризуются двумя полосами с максимумами поглощения при  $(275 \pm 1)$  нм и  $(373 \pm 1)$  нм. При уменьшении кислотности среды (pH 7,5) наблюдается уменьшение интенсивности поглощения вещества без изменения положения максимумов. Дальнейшее изменение pH растворов в сторону кислотности (pH 5,0...1,1) приводит к гипсохромному сдвигу максимумов поглощения. При уменьшении кислотности среды в спектрах поглощения хромата и дихромата калия наблюдаются максимумы при  $(257 \pm 1)$  нм и  $(350 \pm 1)$  нм. В зависимости от значения pH хромат- и дихромат-ионы взаимно переходят друг в друга. Поэтому спектры поглощения растворов дихромата и хромата калия различаются, в связи с этим погрешности определения могут достигать больших значений. Для устранения данной погрешности определение хромата калия необходимо проводить в щелочном растворе (pH 10,0...13,0), а дихромата калия – в кислом растворе (pH 1,0...3,0). Соли хромовой кислоты – хроматы – окрашены в желтый цвет, а соли дихромовой кислоты – дихроматы – в оранжевый цвет. В растворах этих солей имеет место равновесие:



которое легко смещается при изменении концентрации ионов водорода.

### **Выполнение работы**

1. Готовят 0,003 % раствор хромата калия растворением навески  $K_2CrO_4$  квалификации «х.ч.» в 0,1 М растворе КОН.
2. Готовят 0,003 % дихромата калия растворением навески  $K_2Cr_2O_7$  квалификации «х.ч.» в 0,1 М растворе  $HNO_3$ .
3. Записывают спектр раствора хромата и дихромата калия с помощью спектрофотометра «Spesol 1300». (приложение 2) относительно дистиллированной воды, снимая показания в интервале от 220 до 500 нм через каждые 5 нм. Данные заносят в таблицу.
4. Строят график зависимости оптической плотности от длины волны  $D = f(\lambda)$  для хромата и дихромата. Выбирают аналитическую длину волны (по максимуму полосы поглощения). По закону Бугера–Ламберта–Бера рассчитывают молярный коэффициент поглощения хромата и дихромата калия. Делают вывод о влиянии pH на спектр поглощения.

## **Работа № 5. ПРОВЕРКА СОБЛЮДЕНИЯ ЗАКОНА БУГЕРА–ЛАМБЕРТА–БЕРА**

### **Задания**

1. Познакомиться с устройством спектрофотометра и изобразить его оптическую схему.
2. Приготовить серию растворов гексацианоферрата (III) калия и записать их спектры поглощения с помощью спектрофотометра «Spesol 1300».
3. Построить график  $D = f(C)$ , рассчитать из графика коэффициент молярного поглощения гексацианоферрата (III).

### **Принцип анализа**

Атом, ион или молекула, поглощая квант света, переходит в более высокое энергетическое состояние. Обычно это переход с основного, невозбужденного, уровня на один из более высоких, чаще всего на первый возбужденный уровень. Вследствие поглощения излучения при прохождении его через слой вещества интенсивность излучения уменьшается и тем больше, чем выше кон-

центрация светопоглощающего вещества. Закон Бугера–Ламберта–Бера связывает уменьшение интенсивности света, прошедшего через слой светопоглощающего вещества, с концентрацией вещества и толщиной слоя. Чтобы учесть потери света на отражение и рассеяние, сравнивают интенсивности света, прошедшего через исследуемый раствор и через растворитель. При одинаковой толщине слоя в кюветах из одинакового материала, содержащих один и тот же растворитель, потери на отражение и рассеяние света примерно одинаковы у обоих пучков, и уменьшение интенсивности света будет зависеть от концентрации вещества. Отношение интенсивностей света, прошедшего через раствор и растворитель, характеризуется коэффициентом пропускания  $T$  (или просто пропусканием). Уменьшение интенсивности света при прохождении его через раствор подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l C}.$$

Отсюда

$$T = I / I_0 10^{-\varepsilon l C} \text{ и } -\lg T = D = \varepsilon l C,$$

где  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения;  $l$  – толщина светопоглощающего слоя;  $C$  – концентрация раствора.

Физический смысл величины  $\varepsilon$  становится ясным, если принять  $l = 1$  см и  $C = 1$  моль/л. Тогда  $D = \varepsilon$ . Следовательно, молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности одномолярного раствора при толщине слоя 1 см.

### Выполнение работы

1. Из стандартного раствора  $10^{-2}$  моль/л в мерных колбах вместимостью 50 мл готовят серию из 6 растворов в интервале значений концентрации  $1 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л:  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$ ,  $4 \cdot 10^{-4}$ ,  $6 \cdot 10^{-4}$ ,  $8 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ .

2. Записывают спектры растворов гексацианоферрата (III) калия относительно дистиллированной воды, измеряя оптическую плотность в интервале длин волн от 350...470 нм через каждые 5 нм. Для записи спектра используют спектрофотометр «Spekol 1300». Оптическую плотность растворов измеряют в квар-

цевой кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см, в области 350...450 нм возможно также использование кювет из полистирола. Данные записывают в лабораторный журнал.

3. Строят графики зависимости  $D = f(\lambda)$  (спектры поглощения) и выбирают аналитическую длину волны (по максимуму полосы поглощения).

4. Для выбранной длины волны строят график  $D = f(C)$ . Из закона Бугера–Ламберта–Бера следует, что оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации, а тангенс угла наклона полученной прямой равен коэффициенту молярного поглощения  $\epsilon$  гексацианоферрата (III) на данной длине волны. Исходя из вида зависимости  $D = f(C)$ , делают вывод о соблюдении закона Бугера–Ламберта–Бера. Рассчитывают из графика величину  $\epsilon$  как тангенс угла наклона прямой:  $\Delta D / \Delta C$ .

## **Работа № 6. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНА В ЧЕРНЫХ ЩЕЛОКАХ**

### **Задания**

1. Приготовить раствор черного щелока.
2. Записать спектр поглощения раствора черного щелока с помощью спектрофотометра «Spresol 1300».
3. Построить график зависимости оптической плотности от длины волны.
4. Определить концентрацию лигнина в черном щелоке.

### **Принцип анализа**

Черный щелок образуется при сульфатной варке древесной целлюлозы. Представляет собой жидкость черного цвета с резким запахом. Сульфатный щелок содержит различное количество сухих веществ в зависимости от степени делигнификации древесины. Сухой остаток состоит из органической массы (65...70 %) и минеральной части (30...35 %). Органическая масса включает (% по массе) щелочной лигнин, продукты разруше-

ния моносахаридов, фенолы, неизмененные моносахариды, нейтральные вещества, высшие жирные, смоляные и летучие кислоты и другие соединения.

### **Выполнение работы**

1. Вносят 5 мл черного щелока в мерную колбу вместимостью 50 мл. Уровень раствора доводят до метки дистиллированной водой. Отбрав пипеткой 1 мл этого раствора, разбавляют его в другой мерной колбе на 50 мл буферным раствором с рН 6,0.

2. Подготовленный раствор заливают в кварцевую кювету (толщина поглощающего слоя 1 см) и фотометрируют с помощью прибора «Spekol 1300» относительно буферного раствора, снимая показания через каждые 5 нм в интервале от 230 до 320 нм.

3. Строят графическую зависимость оптической плотности  $D$  от длины волны  $\lambda$ .

4. Концентрацию лигнина  $C$  (г/л) рассчитывают по формуле

$$C = \frac{DV}{\varepsilon l},$$

где  $D$  – оптическая плотность при  $\lambda = 280$  нм;  $V$  – коэффициент разбавления, равный 2,5;  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения, равный для лигнина 25 л/(г · см);  $l$  – толщина поглощающего слоя, составляющая 1 см.

## **Работа № 7. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНА В ТЕХНИЧЕСКОМ ЛИГНИНЕ**

### **Задания**

1. Познакомиться с устройством спектрофотометра «Spekol 1300» и изобразить его оптическую схему.
2. Приготовить раствор лигнина и записать его спектр поглощения.
3. Рассчитать массовую долю содержания лигнина в техническом лигнине.

## **Принцип анализа**

Технический лигнин представляет собой легко растираемый порошок от тёмно-жёлтого до темно-коричневого цвета. К техническим лигнинам относятся гидролизный лигнин и лигнины, содержащиеся в отработанных щелоках сульфитцеллюлозного и сульфатцеллюлозного производств. Под техническим лигнином также следует понимать остаток древесины, получаемый после ее гидролиза. Технический лигнин бывает неодинаков по химическому составу, но, в зависимости от режима гидролиза, он всегда содержит некоторое количество негидролизовавшихся углеводов, некоторое количество неотмытых продуктов гидролиза древесины (редуцирующие вещества и другие продукты гидролиза), серную кислоту и минеральные вещества. Чем полнее проведен гидролиз древесины, тем меньше остается в лигнине полимерных углеводов. Основными типами хромофорных систем лигнина являются оксогруппы, этиленовые связи и ароматические ядра. Изучение спектров большого числа препаратов лигнина и модельных соединений позволило доказать ароматическую природу лигнина и выявить связь между поглощением в области 300...400 нм и наличием в структуре карбонильных групп или сопряженных с бензольным кольцом двойных связей. На типичном спектре лигнина имеются максимумы около 205 и 280 нм, минимум около 260 нм и явно выраженное плечо при 230 нм, положение максимума в области 280 нм определяется типом лигнина.

## **Выполнение работы**

1. Навеску тиолигнина (25...30 мг) помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и растворяют в 5 мл 0,1 н. NaOH, доливают до метки дистиллированной воды; 2 мл полученного раствора переносят в 50-миллилитровую мерную колбу, добавляют 30 мл буферного раствора (рН 6) и доводят уровень до метки дистиллированной водой.

2. Подготовленный раствор заливают в кварцевую кювету толщиной 1 см и фотометрируют относительно буферного раствора, снимая показания через каждые 5 нм в интервале от 230 до 320 нм. Данные записывают в лабораторный журнал.

3. Строят графическую зависимость изменения оптической плотности от длины волны  $\lambda$  (спектр поглощения).



4. Рассчитывают массовую долю лигнина  $g$  (%) на основании закона Бугера–Ламберта–Бера по формуле

$$g = \frac{DV100}{\varepsilon ml},$$

где  $D$  – оптическая плотность при  $\lambda = 280$  нм;  $V$  – коэффициент разбавления, равный 1,25;  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения, равный для лигнина 25 л/(г · см);  $m$  – масса лигнина, г;  $l$  – толщина поглощающего слоя, составляющая 1 см.

## **Работа № 8. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В ЛИГНИНЕ**

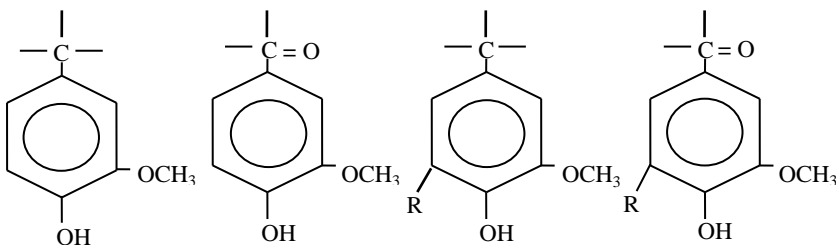
### **Задания**

1. Приготовить растворы лигнина.
2. Записать спектры поглощения растворов лигнина с помощью спектрофотометра «Specol 1300».
3. Построить графики зависимостей оптической плотности от длины волны.
4. Определить массовую долю фенольных гидроксильных групп в лигнине.

### **Принцип анализа**

Метод основан на использовании известного в УФ-спектроскопии свойства спектральных полос батохромно смещаться при ионизации фенольных гидроксильных групп. Если из молярных коэффициентов поглощения исследуемого лигнина в щелочной среде вычесть соответствующие молярные коэффициенты поглощения этого лигнина в нейтральной среде, то получатся значения дифференциальных молярных коэффициентов поглощения  $\Delta\varepsilon$ . Сопоставляя значения  $\Delta\varepsilon$  исследуемого вещества при определенных длинах волн со значениями  $\Delta\varepsilon$  соответствующих модельных соединений, можно количественно оценить содержание ионизирующих фенольных гидроксильных групп. Различают 4 типа мо-

дельных соединений структурного звена лигнина, содержащих фенольную гидроксильную группу:



Значения дифференциальных молярных коэффициентов поглощения для соединений, моделирующих структуры:

типа I и III –  $\Delta \epsilon'_m = 4000$  при  $\lambda = 300$  нм;

типа II и IV:  $\Delta \epsilon''_m = 21000$  при  $\lambda = 350$  нм,

$\Delta \epsilon'''_m = 5000$  при  $\lambda = 300$  нм.

По полосе 300 нм поглощают как структуры типа I и III, так и структуры типа II и IV, но структуры типа II и IV будут уменьшать интенсивность поглощения при длине волны 300 нм, вследствие чего число фенольных гидроксильных групп при определении окажется заниженным. Вместе с тем наличие максимума при длине волны 350 нм позволяет рассчитать массовую долю структурных единиц типа II и IV в лигнине:

$$[\text{OH}_{\text{II+IV}}] = \frac{\Delta \epsilon''}{21000} = \frac{\Delta \epsilon'''}{5000}.$$

Отсюда

$$\Delta \epsilon''' = \frac{\Delta \epsilon'' \cdot 5000}{21000} = 0,238 \Delta \epsilon''.$$

Учитывая эту поправку при расчете массовой доли структурных единиц типа I и III,

$$[\text{OH}_{\text{I+III}}] = \frac{\Delta \epsilon' + \Delta \epsilon'''}{4000} = \frac{\Delta \epsilon' + 0,238 \Delta \epsilon''}{4000}.$$

Известно, что для ионизации фенольных гидроксильных групп с углеродным заместителем в 5-м положении (структуры типа III, IV) требуется более щелочная среда, чем с рН 12, т.е. 0,2 н. рас-

твор NaOH. Таким образом, из  $\Delta\varepsilon$ -спектра лигнина в 0,2 н. растворах NaOH (раствор сравнения – буфер с pH 6,0) по максимуму при длине волны 300 нм находят суммарное содержание фенольных групп, принадлежащих структурным единицам типа I и II, а по максимуму при длине волны 360 нм – структурным единицам типа II и IV. Если исходить из того, что полосы поглощения в  $\Delta\varepsilon$ -спектре лигнина в буферных растворах с pH 12...6 обусловлены ионизацией только структур типа I и II, то по максимумам этого спектра при длинах волн 300 и 360 нм можно подсчитать суммарное содержание структурных единиц типа I и II.

### Выполнение работы

1. Навеску лигнина (10...15 мг) растворяют в 10 мл 0,1 н. NaOH. Затем в три мерные колбы вместимостью 50 мл отбирают по 2 мл щелочного раствора; одну из колб заполняют до метки буферным раствором с pH 6, вторую – буферным раствором с pH 12, третью – NaOH (0,2 н.).

2. После тщательного перемешивания растворы заливают в кварцевые кюветы (толщина поглощающего слоя 1 см) и фотометрируют с помощью прибора «Spekol 1300», записывая через каждые 10 нм в интервале от 250 до 400 нм показания оптической плотности ( $D$ ) щелочных растворов лигнина относительно нейтрального раствора лигнина в буфере с pH 6.

3. Рассчитывают массовую долю фенольных гидроксильных групп, принадлежащих различным структурным единицам (I–IV). Для расчета вводят обозначения экспериментальных ( $D$ ) и расчетных ( $\Delta\varepsilon$ ) величин:

Длина волны, нм	0,2 н. NaOH	Буфер (pH 12)
300	$D'_1 \Delta\varepsilon'_1$	$D'_2 \Delta\varepsilon'_2$
360	$D''_1 \Delta\varepsilon''_1$	$D''_2 \Delta\varepsilon''_2$

Значения дифференциального коэффициента поглощения  $\Delta\varepsilon$  вычисляют по формуле

$$\Delta\varepsilon = \frac{D}{Cl},$$

где  $D$  – оптическая плотность;  $C$  – концентрация лигнина в растворе, мг/мл;  $l$  – толщина поглощающего слоя кюветы, см.

Массовые доли ОН-групп определяют по формулам:

$$[\text{OH}_{\text{I+III}}] = \frac{(\Delta\varepsilon'_1 + 0,238\Delta\varepsilon''_1)1700}{4000} = 0,425\Delta\varepsilon'_1 + 0,101\Delta\varepsilon''_1 ;$$

$$[\text{OH}_{\text{II+IV}}] = \frac{\Delta\varepsilon''_1 + 1700}{21000} = 0,081\Delta\varepsilon''_1 ;$$

$$[\text{OH}_{\text{I+II+III+IV}}] = 0,425\Delta\varepsilon'_1 + 0,182\Delta\varepsilon''_1 ;$$

$$[\text{OH}_{\text{I}}] = \frac{\Delta\varepsilon'_2 + 1700}{4000} = 0,425\Delta\varepsilon'_2 ;$$

$$[\text{OH}_{\text{II}}] = \frac{\Delta\varepsilon''_2 + 1700}{21000} = 0,081\Delta\varepsilon''_2 ;$$

$$[\text{OH}_{\text{III}}] = [\text{OH}_{\text{I+III}}] - [\text{OH}_{\text{I}}];$$

$$[\text{OH}_{\text{IV}}] = [\text{OH}_{\text{II+IV}}] - [\text{OH}_{\text{II}}].$$

## **Работа № 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕНОЛА В СТОЧНОЙ ВОДЕ**

### **Задания**

1. Приготовить стандартные растворы фенола.
5. Измерить оптическую плотность при длине волны 430 нм с помощью фотометра «Эксперт-003».
2. Построить калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации фенола  $A = f(C)$ .
3. Определить концентрацию фенола.

### **Принцип анализа**

Сточные воды предприятий нефтехимической, коксохимической, целлюлозной промышленности и других производств содержат фенольные соединения. Так как для очистки и обеззараживания питьевой воды в основном применяют метод хлорирования, то попадание в нее даже следов фенола может привести к образованию крайне токсичных полихлорфенолов и диоксинов. Фотометрический метод является одним из методов определения концен-

трации фенольных соединений в воде. Фотометрический метод количественного анализа основан на законе Бугера–Ламберта–Бера. В зависимости от способа выражения концентрации (моль/л или г/л) размерность коэффициента экстинкции записывается как л/(моль · см) или л/(г · см). Для определения с помощью фотоколориметрического метода концентрации фенола в выданном водном растворе сначала проводят реакцию нитрозирования фенола. Нитрозирование фенола – реакция электрофильного замещения в бензольном ядре. Фенол является ароматическим соединением, в котором  $\pi$ -электронная плотность распределена неравномерно. Гидроксильная группа является заместителем 1-го рода, она активирует *орто*- и *пара*-положения в бензольном ядре. Поэтому нитрозирование проходит в этих положениях.

### Выполнение работы

1. В мерные колбы вместимостью 100 мл добавляют по 50 мл дистиллированной воды,  $V_i$  мл стандартного раствора фенола (1, 2, 3, 4, 5 мл), по 2,00 мл 10 % раствора нитрита натрия (раствор 1) и 10 % раствора уксусной кислоты (раствор 2). Через 15 мин в каждую колбу добавляют 2 мл 2 М раствора аммиака. Объем раствора в мерной колбе доводят до метки. После тщательного перемешивания раствор переносят в кювету с толщиной рабочего слоя 2 см и фотометрируют относительно дистиллированной воды с помощью фотометра «Эксперт-003» при 430 нм. Концентрации рабочих растворов фенола ( $C_i$ , мг/л) вычисляют по формуле

$$C_i = V_i C_{\text{исх}} / 100,$$

где  $V_i$  – объем стандартного раствора фенола, мл;  $C_{\text{исх}}$  – концентрация стандартного раствора фенола, мг/л; 100 – объем мерной колбы, мл.

По измеренным значениям оптической плотности при 430 нм строят график зависимости оптической плотности ( $A_{430}$ ) от концентрации фенола ( $C$ , мг/л или %) в стандартном растворе.

2. Определяют фенол в растворе с неизвестной концентрацией. В 2 мерные колбы вместимостью 100 мл добавляют по 50 мл дистиллированной воды, 2 мл раствора фенола неизвестной концентрации и по 2,00 мл растворов 1 и 2. Через 15 мин добавляют 2 мл 2 М раствора аммиака. Объем раствора в мерной колбе доводят до метки. После тщательного перемешивания раствор переносят в кю-

вету с толщиной рабочего слоя 2 см и фотометрируют относительно дистиллированной воды при 430 нм. Содержание фенола в исследуемом растворе определяют по калибровочному графику  $A = f(C)$ . Анализ проводят дважды и по полученным результатам определяют среднее значение и отклонение от средней концентрации (в %).

## Работа № 10. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА И МАРГАНЦА В РАСТВОРЕ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

### Задания

1. Приготовить стандартные растворы  $5 \cdot 10^{-4}$  М дихромата калия и  $2 \cdot 10^{-4}$  М перманганата калия в кислой среде.
2. Записать спектры стандартных растворов дихромата и перманганата калия в видимой области спектра с помощью спектрофотометра «Spesol 1300» и рассчитать коэффициенты молярного поглощения в максимумах.
3. Определить оптические плотности анализируемого раствора при двух значениях аналитических длин волн. Рассчитать коэффициенты молярного поглощения и концентрации перманганат- и дихромат-ионов в растворе.

### Принцип анализа

Определение хрома и марганца в двухкомпонентной смеси основано на законе аддитивности:

$$D_{\text{смеси}} = D_{\text{Cr}_2\text{O}_7^-} + D_{\text{MnO}_4^-}.$$

Известно, что при длине волны  $\lambda_1$  поглощают оба иона, а при длине волны  $\lambda_2$  только  $\text{MnO}_4^-$ . Тогда

$$D_{\text{смеси}}^{\lambda_1} = D_{\text{Cr}_2\text{O}_7^-}^{\lambda_1} + D_{\text{MnO}_4^-}^{\lambda_1};$$

$$D_{\text{смеси}}^{\lambda_2} = D_{\text{MnO}_4^-}^{\lambda_2}.$$

Для определения концентраций ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$  и  $\text{MnO}_4^-$  записывают спектры стандартных растворов перманганата и дихромата

калия, выбирают аналитические длины волны (по максимумам поглощения)  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  и фотометрируют анализируемую смесь при этих длинах волн. По закону Бугера–Ламберта–Бера рассчитывают значения коэффициентов молярного поглощения дихромат-иона для одной длины волны  $\varepsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^-}^{\lambda_1}$  и перманганат-иона для двух длин волн  $\varepsilon_{\text{MnO}_4^-}^{\lambda_1}$  и  $\varepsilon_{\text{MnO}_4^-}^{\lambda_2}$ . Затем фотометрируют анализируемую смесь при  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Концентрацию иона  $\text{MnO}_4^-$  рассчитывают из соотношения

$$C_{\text{MnO}_4^-} = \frac{D_{\text{смеси}}^{\lambda_2}}{\varepsilon_{\text{MnO}_4^-}^{\lambda_2} l}.$$

При длине волны  $\lambda_1$  вклад перманганат-ионов в общую оптическую плотность смеси

$$D_{\text{MnO}_4^-}^{\lambda_1} = C_{\text{MnO}_4^-} \varepsilon_{\text{MnO}_4^-}^{\lambda_1}.$$

Вклад дихромат-ионов

$$D_{\text{Cr}_2\text{O}_7^-}^{\lambda_1} = D_{\text{смеси}}^{\lambda_1} - D_{\text{MnO}_4^-}^{\lambda_1}.$$

Концентрацию дихромат-ионов рассчитывают из соотношения

$$C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^-} = \frac{D_{\text{Cr}_2\text{O}_7^-}^{\lambda_1}}{\varepsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^-}^{\lambda_1} l}.$$

### Выполнение работы

1. Навеску 0,3 г сухого  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  помещают в мерную колбу на 100 мл, мерной пипеткой добавляют 10 мл 0,2 н. раствора серной кислоты, доливают воды на 1/3 объёма колбы, перемешивают до полного растворения, доводят до метки дистиллированной водой. Мерной пипеткой переносят 2,5 мл раствора дихромата калия в мерную колбу на 50 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Мерной пипеткой переносят 5 мл 0,002 М раствора  $\text{KMnO}_4$  в мерную колбу на 50 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

2. Записывают спектры стандартных растворов дихромата и перманганата калия относительно дистиллированной воды, снимая показания в интервале 410...600 нм через каждые 5 нм. Данные заносят в таблицу. Строят графики зависимости оптической плотности от длины волны  $D = f(\lambda)$  для дихромата и перманганата калия. Выбирают аналитическую длину волны для каждого вещества по максимуму поглощения. По закону Бугера–Ламберта–Бера рассчитывают коэффициенты молярного поглощения в максимумах:

$$\varepsilon_{\text{MnO}_4^-}^{\lambda_1} = \frac{D_{\lambda_1 \text{ KMnO}_4}}{C_{\text{ст KMnO}_4} l} \quad \varepsilon_{\text{MnO}_4^-}^{\lambda_2} = \frac{D_{\lambda_2 \text{ KMnO}_4}}{C_{\text{ст KMnO}_4} l} \quad \varepsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^-}^{\lambda_1} = \frac{D_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{C_{\text{ст K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} l}$$

где  $D_{\text{KMnO}_4}$  и  $D_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$  – оптические плотности перманганата и дихромата калия в максимумах;  $C_{\text{ст KMnO}_4} = 0,0002 \text{ М}$  – концентрация стандартного раствора перманганата калия;  $C_{\text{ст K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,0005 \text{ М}$  – концентрация стандартного раствора дихромата калия;  $l$  – толщина светопоглощающего слоя, см.

3. Раствор, содержащий ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$  и  $\text{MnO}_4^-$ , доводят до метки дистиллированной водой. Определяют оптические плотности раствора относительно воды при двух длинах волн, выбранных в п. 3. Рассчитывают концентрацию иона  $\text{MnO}_4^-$  в растворе

$$C_{\text{MnO}_4^-} = \frac{D_{\text{смеси}}^2}{\varepsilon_{\text{MnO}_4^-}^{\lambda_2} l}.$$

Рассчитывают вклад в общую оптическую плотность раствора: перманганат-иона

$$D_{\text{MnO}_4^-}^{\lambda_1} = C_{\text{MnO}_4^-} \varepsilon_{\text{MnO}_4^-}^{\lambda_1};$$

дихромат-иона

$$D_{\text{Cr}_2\text{O}_7^-}^{\lambda_1} = D_{\text{смеси}}^{\lambda_1} - D_{\text{MnO}_4^-}^{\lambda_1}.$$

Определяют концентрацию иона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$  в растворе:

$$C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^-} = \frac{D_{\text{Cr}_2\text{O}_7^-}^{\lambda_1}}{\varepsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^-}^{\lambda_1} l}.$$



## Работа № 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕФРАКЦИИ

### Задания

1. Определить показатель преломления и плотность органической жидкости при одной и той же температуре.
2. Вычислить молекулярную рефракцию  $R_{\text{оп}}$  исследуемого вещества.
3. Пользуясь справочными данными, вычислить молекулярную рефракцию по атомным рефракциям и инкрементам.
4. Сделать вывод о строении молекулы исследуемого вещества.

### Принцип анализа

Молекулы делятся на полярные и неполярные. Полярная молекула характеризуется диполем. У неполярных молекул дипольный момент равен нулю. У полярных молекул дипольный момент больше нуля. Различают два рода дипольных моментов: постоянный и наведенный (индуцированный), возникающий в молекуле в момент воздействия внешнего электрического поля. Смещение зарядов и образование индуцированных диполей в электрическом поле называется поляризацией. Поляризуемость атомов, ионов, молекул – способность этих частиц приобретать дипольный момент в электрическом поле. Различают электронную, атомную и ориентационную поляризуемость.

Электронная поляризуемость  $P_3$  возникает в результате смещения электронных облаков относительно ядер в направлении положительного полюса электрического поля.

Атомная, или ядерная, поляризуемость  $P_a$ , возникающая в результате смещения ядер атомов или атомных групп относительно друг друга, является следствием деформации электронного облака, но ее значение из-за большой массы ядер по сравнению с массой электронов много меньше величины  $P_3$ .

Ориентационная поляризуемость  $P_o$  является результатом стремления молекул занять положение, характеризующееся минимальной потенциальной энергией; ею обладают полярные молекулы. Ориентационная поляризуемость зависит от температуры, в то время как электронная и атомная от температуры не зависят.

Поляризуемость, отнесенная к 1 молю вещества, называется молекулярной поляризуемостью  $P$  (см<sup>3</sup>/моль), к 1 г вещества – удельной поляризуемостью (см<sup>3</sup>/г).

Общая молекулярная поляризуемость является величиной аддитивной. Для полярных молекул она определяется суммой трех слагаемых:  $P_{\text{п}} = P_{\text{э}} + P_{\text{а}} + P_{\text{о}}$ , а для неполярных – суммой двух слагаемых:  $P_{\text{нп}} = P_{\text{э}} + P_{\text{а}}$ .

Сумма электронной и атомной поляризуемости обозначается  $P_{\text{д}}$  и называется деформационной поляризуемостью. Следовательно,  $P_{\text{п}} = P_{\text{д}} + P_{\text{о}}$ ,  $P_{\text{нп}} = P_{\text{д}}$ .

Молекулярная поляризуемость (см<sup>3</sup>/моль), определяется уравнением Клаузиуса–Моссоти:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho},$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость;  $M$  – молекулярная масса;  $\rho$  – плотность.

В переменном электрическом поле вид и значение поляризуемости зависят от частоты изменения поля. Общая поляризуемость с увеличением частоты поля уменьшается. В быстропеременном электромагнитном поле световой волны видимого спектра (частота 10<sup>15</sup> Гц) в молекулах может осуществляться только электронная поляризуемость.

В области длин волн видимого спектра луч света на границе перехода из одного прозрачного вещества (среды) в другое с иной плотностью меняет свое направление, то есть преломляется. Из электромагнитной теории света известно, что диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  равна квадрату показателя преломления света:  $\varepsilon = n^2$ .

Подставляя значение  $\varepsilon$  из уравнения Клаузиуса–Моссоти, получаем формулу Лоренца–Лорентца, описывающую поведение вещества в поле световой волны:

$$P_{\text{э}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = R.$$

Молекулярную электронную поляризуемость называют также молекулярной рефракцией ( $R$ , см<sup>3</sup>/моль). Рефракция, отнесенная к 1 г вещества, – удельная рефракция ( $r$ , см<sup>3</sup>/г):

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho}.$$

Рефракция определяется только природой вещества. Поэтому рефракцию можно рассматривать как характерную для данного вещества постоянную величину, зависящую от его строения.

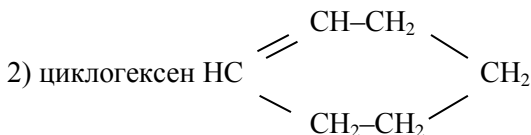
На основании молекулярной рефракции судят об объеме электронного облака молекулы, а по атомным рефракциям – об объеме, занимаемом электронным облаком атома. Объем молекулы близок к сумме объемов атомов, из которых она образована, поэтому молекулярная рефракция равна сумме соответствующих атомных рефракций:  $R_m = \sum R_a$ .

При наличии двойных и тройных связей в исследуемом соединении следует вводить поправки, которые для двойной связи обозначаются  $Z_2$ , для тройной  $Z_3$ :

$$R_m = \sum R_a + Z_2 + Z_3.$$

Рефракция атома зависит от соседних атомов, например, рефракция кислорода в гидроксильной группе имеет иное значение, чем его рефракция в карбонильной или эфирной группе. Поскольку рефракция зависит от строения молекул, то исходя из нее, делают заключение о характере связей между атомами и определяют структуру молекулы. Например, необходимо установить строение молекулы, обладающей составом  $C_6H_{10}$ . Это может быть одно из трех соединений:

1) гексадиен  $H_2C = CH-CH_2-CH_2-CH = CH_2$



3) гексин-1  $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-C \equiv CH$

Для решения задачи определяют опытным путем показатель преломления вещества, его плотность и вычисляют рефракцию

$R_{\text{оп}}$ . Теоретически рефракцию вычисляют по аддитивности атомных рефракций и инкрементов связи:

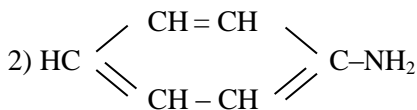
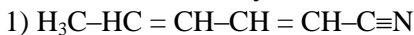
$$R_{1 \text{ теор}} = 6R_{\text{C}} + 10R_{\text{H}} + 2Z_2,$$

$$R_{2 \text{ теор}} = 6R_{\text{C}} + 10R_{\text{H}} + Z_2,$$

$$R_{3 \text{ теор}} = 6R_{\text{C}} + 10R_{\text{H}} + Z_3.$$

Затем устанавливают, какое из трех значений  $R_{\text{теор}}$  ближе к  $R_{\text{оп}}$ , оно и определяет строение изучаемой молекулы.

*Пример.* Необходимо установить строение молекулы, обладающей составом  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$  ( $n = 1,5863$ ;  $\varepsilon = 7,26$ ;  $d = 1,0218 \text{ кг/м}^3$ ). Это может быть одно из двух соединений:



Рассчитывают рефракцию:

$$R_{\text{оп}} = \frac{n^2 + 1}{n^2 - 1} \cdot \frac{M}{d} = \frac{1,5863^2 - 1}{1,5863^2 + 1} \cdot \frac{93}{1,0218} = 30,557 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Для первого вещества

$$\begin{aligned} R_{\text{теор}} &= 6R_{\text{C}} + 7R_{\text{H}} + 2Z_2 + Z_{\text{N}\equiv\text{C}} = \\ &= 6 \cdot 2,418 + 7 \cdot 1,1 + 2 \cdot 1,73 + 3,118 = 28,848 \text{ см}^3/\text{моль}. \end{aligned}$$

Для второго вещества:

$$\begin{aligned} R_{\text{теор}} &= 6R_{\text{C}} + 7R_{\text{H}} + 2Z_2 + Z_{\text{H}_2\text{NR}} = \\ &= 6 \cdot 2,418 + 7 \cdot 1,1 + 3 \cdot 1,73 + 2,322 = 29,729 \text{ см}^3/\text{моль}. \end{aligned}$$

Исходя из рассчитанных значений молекулярной рефракции можно сделать вывод, что данное вещество имеет структуру второго соединения.

Рассчитывают электронную поляризуемость:

$$P = \frac{\varepsilon^2 - 1}{\varepsilon^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{51,708}{54,708} \cdot \frac{93}{1,0218} = 86,02 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Так как  $P \gg R$ , молекула полярна.

## Выполнение работы

1. Показатель преломления определяется с помощью рефрактометра (приложение 3) для жёлтой спектральной линии паров натрия ( $\lambda = 589,3$  нм), т.е.  $n_D$ . Измерение рекомендуется проводить при 20 °С (температура градуировки шкалы); для этого перед измерением через камеры Аббе пропускают воду из термостата в течение 10...15 мин.

2. Перед началом измерений проверяют нулевую точку прибора, используя дистиллированную воду; для этого 1–2 капли дистиллированной воды наносят на полированную поверхность измерительной призмы и устанавливают резкость по шкале и визирной линии в виде штрихов. Затем перемещают окуляр при помощи рукоятки по шкале до тех пор, пока визирная штриховая линия не совместится с границей светотени. При правильной установке рефрактометра на нулевую точку граница светотени при 20 °С должна быть совмещена с нулевым делением шкалы концентрации веществ (рефрактометр РЛ) и делением 1,333 шкалы показателей преломления. Правильность произведённой установки проверяют 2–3 раза. (Если совмещение отсутствует, то отвинчивают пробку на корпусе прибора и, вращая винт внутри корпуса ключом, совмещают границу светотени с нулевым делением шкалы концентрации или со значением шкалы показателей преломления 1,333.) После установки прибора на нулевую точку открывают верхнюю камеру Аббе, вытирают плоскости осветительной и измерительной призм досуха фильтровальной бумагой. На поверхность измерительной призмы наносят 1–2 капли исследуемой жидкости и плавно опускают верхнюю камеру Аббе. Определяют показатель преломления жидкости. Измерения производят несколько раз (не менее десяти) и вычисляют среднее арифметическое значение показателя преломления и среднюю квадратичную ошибку серии наблюдений ( $F$ ):

$$F = \sqrt{\frac{\sum f^2}{k(k-1)}} ,$$

где  $f$  – абсолютная ошибка отдельного наблюдения, равная  $|n_{D_{cp}} - n_{D_1}|$ ,  $|n_{D_{cp}} - n_{D_2}|$  и т.д.;  $k$  – число измерений.

Значение средней квадратичной ошибки не должно быть больше цены деления шкалы рефрактометра, в противном случае определение следует повторить. Отсчёт показателя преломления производят с точностью до третьего знака после запятой (четвёртый знак оценивают на глаз). После окончания работы поверхность призмы рефрактометра следует промыть дистиллированной водой и протереть досуха.

3. Определение плотности растворов производят с помощью пикнометров. Сухой пикнометр, предварительно взвешенный на аналитических весах, заполняют дистиллированной водой и помещают в термостат. После 5-минутного выдерживания в термостате доводят уровень воды в пикнометре до метки. Если уровень окажется выше метки, избыточный объем жидкости удаляют фильтровальной бумагой. Затем заполненный водой пикнометр взвешивают на аналитических весах.

Объём пикнометра, см<sup>3</sup>,

$$V = \frac{m_2 - m_1}{\rho_0},$$

где  $m_2$  – масса пикнометра с дистиллированной водой, г;  $m_1$  – масса пустого пикнометра, г;  $\rho_0$  – плотность воды при температуре опыта, г/см<sup>3</sup> (приложение 4).

Таким же образом заполняют сухой пикнометр исследуемой жидкостью, взвешивают и находят плотность жидкости по формуле

$$\rho = \frac{m_3 - m_1}{V},$$

где  $m_3$  – масса пикнометра с исследуемой жидкостью, г.

Определение плотности производят два-три раза и вычисляют среднее арифметическое с точностью до третьего знака.

4. По полученному опытным путем среднему значению показателя преломления вычисляют молекулярную рефракцию исследуемой жидкости, см<sup>3</sup>/моль,

$$R_{\text{оп}} = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M}{\rho}.$$

5. Сравнивают молекулярную рефракцию  $R_{\text{оп}}$  со значением рефракции, вычисленным по сумме атомных рефракций и инкрементов  $R_{\text{теор}}$  исходя из предполагаемой структурной формулы молекулы (приложение 5). В случае неравенства величин  $R_{\text{оп}}$  и  $R_{\text{теор}}$  делают заключение о неучтённых видах связи, соответственно исправляют предполагаемую формулу и подтверждают её новым расчётом (расхождение между  $R_{\text{оп}}$  и  $R_{\text{теор}}$  не должно превышать 2 %).

Все опытные и вычисленные значения записывают в таблицу:

№ п/п	Масса пикнометра, г			Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Среднее значение $n_D$	Молекулярная рефракция, см <sup>3</sup> /моль	
	пустого	с исследуемой жидкостью	с дистиллированной водой			$R_{\text{теор}}$	$R_{\text{оп}}$

## Работа № 12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА САХАРА ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

### Задания

1. Проверить нулевое положение поляриметра.
2. Определить угол вращения данного раствора сахара.
3. Рассчитать концентрацию раствора сахара.

### Принцип анализа

Кристаллы некоторых веществ способны поляризовать излучение. Неполаризованный поток излучения можно представить в виде пучка волн, колебания которых происходят во всех плоскостях, перпендикулярных направлению излучения. Если этот поток пропустить через поляризатор (поляризующий материал), обладающий способностью поглощать, например, одну из составляющих колебаний, то получающийся лучистый поток является поляризованным. При условии 100 %-ной поляризации в выходящем потоке колебания будут происходить только в одной плоскости; такой поток называется плоскополяризованным.

Если через кристаллы, обладающие оптической неоднородностью (например, кристаллы из исландского шпата), пропустить

поляризованный свет, то при просмотре через них наблюдается двойное изображение. Это связано с тем, что преломление световых волн в таких кристаллах происходит по-разному. Меньше преломляются волны, плоскость которых лучше всего совпадает с оптическими характеристиками кристалла. В связи с этим в кристалле наблюдается раздвоение луча света, причем оба луча поляризованы и их плоскости поляризации взаимно перпендикулярны. Поэтому один луч преломляется в большей мере, другой – в меньшей. На этом и основано действие поляризатора – призмы Николя, представляющей собой две призмы из исландского шпата, склеенные вместе. Таким образом, в призме Николя один луч подвергается внутреннему отражению, а другой – проходит через призму.

Однако большинство поляризаторов, применяемых на практике, несовершенны, и поляризация происходит лишь частично, поэтому на пути светового потока помещается второй поляризатор, называемый анализатором. Анализатор точно так же пропускает только ту составляющую излучения, которая колеблется параллельно его оси.

Многие прозрачные вещества, для которых характерно отсутствие симметрии в молекулярной или кристаллической структуре, способны вращать плоскость поляризованного излучения. Такие вещества называются оптически активными. Угол поворота плоскости поляризации  $\alpha$  меняется в широких пределах от одного оптически активного соединения к другому. Вращение называется правым (+), если оно происходит по часовой стрелке по отношению к наблюдателю, смотрящему на источник света, и левым (–), если оно происходит против часовой стрелки. Степень вращения зависит от числа молекул на пути излучения или для растворов от их концентрации  $C$  и длины сосуда  $l$ , а также от длины волны излучения  $\lambda$  и температуры  $t$ . Если длина  $l$  равна 1 дм и концентрация раствора  $C$  составляет 1 г/мл, то величина

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{\lambda C}$$

называется удельным вращением. Длина волны обычно равна 589,3 нм (D-линия натриевой лампы). В табл. 1 приведены значения удельного вращения некоторых веществ при 20 °С.



Таблица 1

Активное вещество	Растворитель	$[\alpha]_{\lambda}^t, \frac{\text{град} \cdot \text{мл}}{\text{дм} \cdot \text{г}}$
Холестерин	Хлороформ	–39,5
l-Винная кислота	Вода	+14,1
Сахароза	»	+66,5
$\beta$ -d-Глюкоза	»	+52,7
$\beta$ -d-Фруктоза	»	–92,4
$\beta$ -Лактоза	»	+55,4
$\beta$ -Мальтоза	»	+130,4

### Выполнение работы

1. Вращательную способность различных веществ определяют с помощью поляриметров (сахариметров) различного типа, принципиально не отличающихся друг от друга по устройству. Для выполнения данной работы используется поляриметр типа СУ-5 (приложение 6).

2. Перед началом работы необходимо установить нуль поляриметра. Для этого сначала окуляр зрительной трубы поля зрения и отсчётную лупу шкалы настраивают по глазам вращением оправ, добиваясь того, чтобы в поле зрения окуляра чётко и ясно была видна вертикальная линия, разделяющая поле зрения на две половины, а в поле зрения отсчётной лупы чётко и ясно были видны деления и цифры шкалы и нониуса. При отсутствии поляриметрической трубки в камере прибора, вращая ручку кремальерной передачи, устанавливают видимую разницу освещённости обеих половинок поля зрения, затем вращением ручки добиваются уравнивания освещённости. Продолжая вращение ручки, приводят поля к ясно видимой перемене освещённости, после этого, вращая ее в противоположную сторону, вновь приводят поля к одинаковой освещённости. Повторяя эти действия 3–5 раз, добиваются хорошей сходимости отсчётов по шкале (с точностью до  $\pm 0,1^\circ$ ), после чего за нулевой отсчёт считают среднее из полученных значений. При этом нуль шкалы может не совпадать с нулём нониуса. Разница, т. е. отсчёт по шкале, в этом случае представляет собой инструментальную поправку  $S_{\text{п}}$ . Знак поправки считают положительным, если нуль

нониуса расположен в положительном направлении от нуля шкалы. Истинные углы вращения  $S$  получаются вычитанием инструментальной поправки  $S_n$  (с учётом её знака) из полученных отсчётов.

3. Держа вертикально чистую поляриметрическую трубку, заполняют ее исследуемым раствором, так, чтобы образовался выпуклый мениск. Затем сбоку надвигают сухое покровное стекло и навинчивают прижимную обойму. При этом нужно следить, чтобы в трубке не было пузырьков воздуха. Поляриметрическую трубку с исследуемым раствором помещают в камеру прибора, определяют угол вращения  $S$  исследуемого раствора. Учитывая инструментальную поправку  $S_n$ , пересчитывают полученный угол вращения, выразив его в дуговых градусах:

$$\alpha = (S - S_n) 0,347,$$

где 0,347 – коэффициент пересчёта определяемого на поляриметре угла вращения в градусах сахарной шкалы в дуговые градусы.

4. Вычисляют концентрацию исследуемого раствора, пользуясь уравнением

$$C = \frac{\alpha}{[\alpha_D^{20}] l},$$

где  $l$  – длина поляриметрической трубки, дм.

Значения удельного вращения сахарозы  $[\alpha_D^{20}]$  равно +66,5 град·мл/(дм · г).

Все полученные данные записывают в табл. 2.

Таблица 2

Угол вращения $S$	Поправка $S_n$	Угол вращения $\alpha$	Удельное вращение $[\alpha_D^{20}]$	Длина трубки $l$ , дм	Концентрация $C$ , г/мл

## **Работа № 13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП И СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА ПО ИНФРАКРАСНОМУ СПЕКТРУ**

### **Задания**

1. Подготовить прибор согласно инструкции (приложение 7).
2. Снять фоновый спектр окон разборной кюветы из KBr.
3. Произвести съемку ИК-спектров исследуемых веществ.
4. По справочным таблицам выполнить отнесение полос поглощения и сделать вывод о функциональных группах и структуре молекулы.

### **Принцип анализа**

Если молекула поглощает квант энергии менее 80 кДж/моль, то этого хватит лишь на изменение колебаний атомов, но не хватит на электронный переход. Молекула будет переходить из одного колебательного состояния в другое. Спектральная линия, соответствующая такому переходу, будет находиться в ИК-области. Различают два основных типа колебаний:

– валентные колебания – в этом случае меняется длина связи, валентный угол не меняется. Различают валентно-симметричные и валентно-асимметричные колебания;

– деформационные колебания – в этом случае меняется валентный угол, длина связи остается постоянной.

Колебательные переходы сопровождаются вращательными, поэтому колебательная спектральная линия превращается в полосу, состоящую из множества линий, а ИК-спектр представляет собой набор полос поглощения. Инфракрасная область энергетического спектра делится на дальнюю ( $400 \dots 10 \text{ см}^{-1}$ ), среднюю ( $4000 \dots 400 \text{ см}^{-1}$ ) и ближнюю ( $12500 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$ ) ИК-области.

Метод ИК-спектроскопии является одним из самых распространенных методов инструментального анализа для идентификации полимеров, определения химического строения и структуры высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений.

Известно, что каждая полоса в ИК-спектре соответствует колебаниям определенных групп атомов. Поэтому положение полос позволяет установить наличие той или иной группы.

При этом необходимо учитывать, что другие атомы или атомные группы, присутствующие в молекуле, могут вызывать смещение полосы. Например, валентные колебания С–Н в зависимости от типа соединения могут находиться в области от 2800 до 3050 см<sup>-1</sup>, валентные колебания О–Н в зависимости от типа соединения могут находиться в области от 3800 до 3200 см<sup>-1</sup>. В области ~1700...1000 см<sup>-1</sup> проявляются в основном деформационные колебания, характер которых строго индивидуален для каждого соединения. Данная область получила название «область отпечатков пальцев». Существуют специальные электронные библиотеки ИК-спектров, которыми пользуются при идентификации соединений.

Главными проблемами в ИК-спектроскопии являются: невозможность измерения спектра у симметричных молекул (например, этан) и простых веществ (например, металлов); невозможность изучения веществ в водном растворе (растворитель не должен содержать гидроксильных групп); малая применимость ИК-спектроскопии для анализа неорганических веществ.

При самостоятельной расшифровке ИК-спектров следует придерживаться ряда правил:

- важна любая дополнительная информация о веществе (молярная масса, брутто-формула, элементный состав и т.д.);
- следует учитывать, что в ИК-спектрах проявляются только те колебания, в процессе которых меняется дипольный момент;
- отсутствие полосы в некоторой области частот – весьма надёжное доказательство того, что соответствующая группа или связь в молекуле отсутствует;
- наличие полосы может предполагать, что в молекуле имеется данная группа, но не доказывает это;
- наиболее информативной является область 4000...1700 см<sup>-1</sup> – так называемая «область функциональных групп». Область менее 1700 см<sup>-1</sup> называют «областью отпечатков пальцев», так как большое количество полос и их сложный характер являются уникальными для каждого соединения;
- чем меньше полярность связи, тем меньше поглощение и тем меньше соответствующий пик.

### Выполнение работы

1. Готовят прибор согласно инструкции.
2. Снимают фоновый спектр окон разборной кюветы из КВг.
3. Помещают каплю исследуемой жидкости между двумя окнами разборной кюветы из КВг. Закрепляют их в держателе и устанавливают в рабочий канал ИК-спектрометра. Производят съемку ИК-спектров в области  $4000 \dots 400 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$ , 128 сканирований. Согласно инструкции размещают пики на спектре, сохраняют спектр в любой подходящей программе (MS Word, MS Excel, Paint).
4. Определяют по спектру волновые числа полос поглощения анализируемых веществ. Оценивают из спектров величины пропускания, поглощения и оптической плотности полос поглощения. По таблицам характеристических частот, взятых из литературы (приложение 8), выполняют отнесение полос поглощения анализируемых жидкостей и устанавливают, какие химические связи и атомные группировки присутствуют в молекулах исследуемых соединений. Результаты по обработке и расшифровке спектра представляют в виде таблицы:

Волновое число, $\text{см}^{-1}$	Оптическая плотность	Отнесение колебания

На основании сопоставления полученных спектров с литературными данными определяют, к какому классу органических соединений относятся анализируемые жидкости, и устанавливают их химическое строение.

**Внимание! Запрещается мыть кюветы из КВг водой!**

## Работа № 14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ЛИГНИНА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

### Задания

1. Подготовить прибор согласно инструкции (приложение 7).
2. Снять фоновый спектр вазелинового масла.

3. Приготовить суспензию лигнина в вазелиновом масле.
4. Произвести съёмку ИК-спектра лигнина.
5. По справочным таблицам выполнить отнесение полос поглощения и сделать вывод о структуре и составе молекул лигнина.

### **Выполнение работы**

1. Готовят прибор к работе согласно инструкции (приложение 7).

2. Помещают каплю вазелинового масла между двумя окнами разборной кюветы из KBr. Закрепляют их в держателе и устанавливают в рабочий канал ИК-спектрометра. Снимают фоновый спектр вазелинового масла.

3. Помещают 3–4 капли вазелинового масла в ступку. Добавляют 1–2 мкг (на кончике шпателя) лигнина. Тщательно перемешивают пестиком. Суспензия должна иметь светло-коричневый цвет. При необходимости добавляют лигнин или вазелиновое масло.

4. Помещают каплю суспензии между двумя окнами разборной кюветы из KBr. Закрепляют их в держателе и устанавливают в рабочий канал ИК-спектрометра. Производят съёмку ИК-спектров лигнина в области  $4000 \dots 400 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$ , 128 сканирований. Согласно Инструкции размещают пики на спектре, сохраняют спектр в любой подходящей программе (MS Word, MS Excel, Paint).

5. Определяют по спектру волновые числа полос поглощения анализируемых веществ. Оценивают из спектров величины пропускания, поглощения и оптической плотности полос поглощения. По таблицам характеристических частот, взятых из литературы (приложение 8), произвести отнесение полос поглощения анализируемых лигнинов и установить, какие химические связи и атомные группировки присутствуют в молекуле. Результаты по обработке и расшифровке спектра представляют в виде таблицы:

Волновое число, $\text{см}^{-1}$	Оптическая плотность	Отнесение колебания

## Работа № 15. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИД-ИОНОВ В ВОДЕ

Потенциометрия основана на изучении зависимости равновесного потенциала индикаторного электрода от активности (концентрации) определяемых ионов. Прямая потенциометрия заключается в том, что в анализируемый раствор погружают индикаторный электрод и измеряют его потенциал относительно потенциала электрода сравнения. Индикаторными электродами служат металлические или ион-селективные электроды.

Важнейшей частью ион-селективного (мембранного) электрода является полупроницаемая мембрана. Мембрана отделяет внутреннюю часть электрода от анализируемого раствора. Она способна пропускать ионы только одного вида. Определение активности ионов с помощью мембранного электрода называют *ионометрией*.

Определение фторид-ионов в растворе основано на измерении потенциала фторид-селективного электрода относительно электрода сравнения (хлорсеребряного). Фторид-селективный электрод относится к электродам с твердой монокристаллической мембраной. Такая мембрана представляет собой маленький диск из монокристалла фторида лантана. Внутренний стандартный раствор электрода содержит NaF и NaCl. Потенциал электрода зависит от активности ионов  $F^-$  в растворе.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИД-ИОНОВ МЕТОДОМ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА

#### Задания

1. Приготовить стандартные растворы фторида натрия.
2. Измерить равновесные потенциалы стандартных растворов и построить калибровочный график  $-E = f[-\lg C(F^-)]$  с помощью рН-метра «Эксперт-001».
3. Измерить равновесный потенциал анализируемого раствора и по калибровочному графику определить его концентрацию.

#### Выполнение работы

1. Рассчитывают навеску, необходимую для приготовления 100 мл 0,1 М раствора NaF. Близкую к рассчитанной навеску NaF

взвешивают на аналитических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в воде, добавляют пипеткой 5 мл буферного раствора, доводят до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Из полученного раствора путем последовательных разбавлений готовят серию стандартных растворов с концентрацией фторид-ионов  $10^{-2} \dots 10^{-5}$  моль/л, добавляя в каждый по 5 мл буферного раствора.

2. Поочередно наливают каждый из приготовленных стандартных растворов, начиная с самого разбавленного, в стакан вместимостью 50 мл, опускают в раствор электроды и измеряют значение равновесного потенциала ( $E$ , мВ) с помощью рН-метра «Эксперт-001» (приложение 9).

3. Перед каждым измерением электроды тщательно промывают дистиллированной водой, а затем просушивают фильтровальной бумагой. Данные заносят в таблицу.

$C_{F^-}$ , моль/л	pF	$E$ , мВ

По полученным данным строят график зависимости равновесного потенциала (ось ординат) от значения отрицательного логарифма концентрации фторид-ионов (ось абсцисс).

4. Аликвоту 20 мл анализируемого раствора помещают в стакан вместимостью 50 мл и измеряют равновесный потенциал ( $E_1$ ). По калибровочному графику находят значение отрицательного логарифма концентрации и рассчитывают концентрацию фторид-ионов в анализируемом растворе.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИД-ИОНОВ МЕТОДОМ ОДНОЙ ДОБАВКИ

### Задания

1. Приготовить стандартный раствор фторида натрия.
2. Измерить значение равновесного потенциала анализируемого раствора, внести в раствор добавку стандартного раствора и измерить равновесный потенциал раствора с добавкой.
3. Построить график  $-E = f[-\lg C(F^-)]$  и рассчитать концентрацию фторид-ионов в анализируемом растворе.



### Выполнение работы

1. Рассчитывают навеску, необходимую для приготовления 100 мл 0,1 М раствора NaF. Близкую к рассчитанной навеску NaF взвешивают на аналитических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в воде, добавляют пипеткой 5 мл буферного раствора, доводят до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают.

2. Аликвоту 20 мл анализируемого раствора помещают в стакан вместимостью 50 мл и измеряют значение равновесного потенциала ( $E_1$ ). Затем к анализируемому раствору, находящемуся в стакане, добавляют 2 мл стандартного раствора NaF и вновь измеряют равновесный потенциал ( $E_2$ ). Перед каждым измерением электроды тщательно промывают дистиллированной водой, а затем просушивают фильтровальной бумагой. По полученным данным строят график зависимости  $-E = f[-\lg C(F^-)]$ , при этом значение отрицательного логарифма концентрации раствора без добавки условно принимают за ноль.

3. Таким образом значение равновесного потенциала раствора без добавки ( $E_1$ ) будет находиться на оси ординат. Через две полученные точки проводят прямую таким образом, чтобы она отсекала отрезок на оси абсцисс. Рассчитывают концентрацию фторид-ионов в анализируемом растворе.

## Работа № 16. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ ОШИБКИ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА

### Задания

1. Приготовить серию растворов NaOH с концентрациями в диапазоне от  $1 \cdot 10^{-2}$  до 3,0 моль/л.
2. С помощью pH-метра «Эксперт-001» измерить значения потенциалов приготовленных растворов и построить график функциональной зависимости  $E = f(\text{pH})$ .
3. Измерить потенциалы ряда буферных растворов и построить график функциональной зависимости  $E = f(\text{pH})$ .
4. Сравнить зависимость  $E = f(\text{pH})$  для буферных растворов и растворов NaOH и определить щелочную ошибку:  
$$\Delta E = E_{\text{буф}} - E_{\text{NaOH}}$$

## Принцип анализа

Стеклянный ион-селективный электрод относится к электродам с жёсткой матрицей. При изготовлении стеклянных мембран состав стекла подбирают так, чтобы мембрана проявляла повышенную селективность к определенным ионам и позволяла определять их в присутствии других ионов.

Основной частью электрода для измерения рН-раствора является тонкая стеклянная мембрана в форме шарика (рис. 1). Структуру стекла составляет сетка из атомов кислорода, связанных друг с другом через атомы кремния. При взаимодействии с раствором верхний слой стекла выступает в роли ионообменника: катионы, которые находятся внутри силикатного каркаса, обмениваются на катионы водорода из анализируемого раствора. Внутрь шарика заливают буферный раствор, в который опущен внутренний электрод сравнения (серебряная проволока). Мембрану предварительно следует вымочить в кислом растворе. При этом катионы водорода вытесняют ионы  $\text{Na}^+$  из пустот слоя сухого стекла ( $-\text{SiO}-\text{Na}^+$ ) и на внешней стороне мембраны образуется тонкий слой гидратированного геля  $-\text{SiO}-\text{H}^+$ . При движении вглубь мембраны число пустот, занятых ионами  $\text{H}^+$ , уменьшается и увеличивается число пустот, занятых ионами  $\text{Na}^+$ . В слое сухого стекла все пустоты заняты ионами  $\text{Na}^+$ . Ионы  $\text{H}^+$  через слой сухого стекла не проходят. Электропроводность стеклянной мембраны обусловлена тем, что ионы  $\text{Na}^+$  способны перемещаться внутри пустот в слое сухого стекла на расстояние, равное нескольким ионным радиусам, и передавать полученную энергию соседним ионам  $\text{Na}^+$ , что и создает

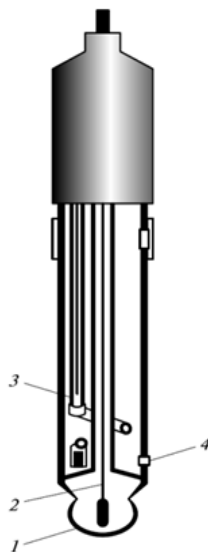


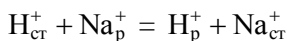
Рис. 1. Комбинированный электрод для измерения рН: 1 – мембрана; 2 – внутренний электрод; 3 – электрод сравнения; 4 – отверстие для контакта электрода сравнения с раствором

ионную проводимость. Потенциал хорошо вымоченного стеклянного электрода:

$$E = 0,0591 \lg a_{\text{H}^+}$$

Водородная функция большинства стеклянных электродов нарушается как в кислой, так и в щелочной области. Ошибка электродов ( $\Delta E$ ) может быть положительной (в концентрированных растворах, содержащих большие концентрации щелочных и щелочноземельных катионов) и отрицательной (при низких значениях pH). Положительные значения  $\Delta E$  означают, что реакция стеклянного электрода на изменение pH дает значения потенциала ниже, чем при идеальной водородной функции.

Отклонения, вызываемые теми катионами, которые не содержатся в стекле, обычно увеличиваются с уменьшением радиуса иона. Это объясняется согласно ионообменной теории тем, что ионы небольшого размера проникают в кремнекислородную сетку гораздо легче. Поэтому, когда стекло содержит катионы меньшего радиуса, а катионы в растворе имеют больший радиус, наблюдаемая ошибка меньше, то есть ионообменное равновесие выражается законом действия масс:



Изменение потенциала стеклянного электрода, вызванное наличием в растворе ионов натрия,

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{K a_{\text{Na}^+} + a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}},$$

где  $a_{\text{Na}^+}$ ,  $a_{\text{H}^+}$  – активность ионов в растворе; K – константа обмена.

Отклонения от водородной функции для иона магния равны нулю, для ионов аммония и бария они невелики, а для ионов лития и калия составляют соответственно 1/2 и 1/5 натриевой функции. На рис. 2 показано влияние природы катиона на потенциал стеклянного электрода.

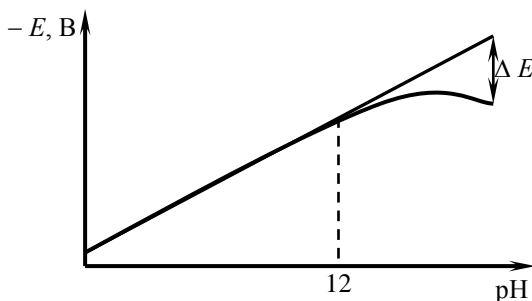


Рис. 2. Электродная функция стеклянного электрода

### Выполнение работы

1. Готовят серию растворов NaOH с концентрациями  $1 \cdot 10^{-2}$ ;  $2 \cdot 10^{-2}$ ;  $5 \cdot 10^{-2}$ ;  $1 \cdot 10^{-1}$ ;  $2 \cdot 10^{-1}$ ;  $5 \cdot 10^{-1}$ ; 1,0; 2,0; 3,0 моль/л объемом 50 мл каждый. Рассчитывают значения pH приготовленных растворов, используя приложение 10. Рассчитанные значения заносят в таблицу. Пусть концентрация исследуемого раствора NaOH равна 0,1 моль/л. Из уравнения ионного произведения воды находят:

$$K_w = (m_{\text{H}^+} f_{\text{H}^+}) (m_{\text{OH}^-} f_{\text{OH}^-}),$$

откуда

$$\lg K_w = \lg(a_{\text{H}^+}) + \lg(m_{\text{OH}^-}) + \lg(f_{\text{OH}^-}).$$

Умножают обе части уравнения на величину, равную  $-1$ :

$$-\lg K_w = \lg(a_{\text{H}^+}) - \lg(m_{\text{OH}^-}) - \lg(f_{\text{OH}^-}),$$

где  $-\lg K_w = 14$ ;  $-\lg(a_{\text{H}^+}) = \text{pH}$ .

Преобразуя полученное уравнение, получают

$$\text{pH} = 14 + \lg(m_{\text{OH}^-}) + \lg(f_{\text{OH}^-}).$$

Для рассматриваемого случая  $\lg 0,1 = -1$ , а

$$\lg(f_{\text{OH}^-}) = \lg 0,766 = -0,1158.$$

Тогда значение рН при  $C_{\text{NaOH}} = 0,1$  моль/л равно

$$\text{pH} = 14 - 1 - 0,1158 = 12,8842.$$

2. В реакционную ячейку помещают поочерёдно по 50 мл каждого раствора и снимают показания потенциала. По полученным данным строят график функциональной зависимости  $E = f(\text{pH})$ .

3. В реакционную ячейку помещают поочерёдно по 50 мл буферных растворов с рН 1,68; 4,01; 6,86 и 9,18 и снимают показания потенциала. По полученным данным строят график функциональной зависимости  $E = f(\text{pH})$ . Определяют градиент электродной функции  $\frac{\Delta E}{\Delta \text{pH}}$  (теоретическое значение 59 милливольт на единицу рН) и экстраполируют данную линейную зависимость на всю шкалу рН.

4. Сравнивают зависимость  $E = f(\text{pH})$  для буферных растворов и растворов NaOH и определяют щелочную ошибку:  $\Delta E = E_{\text{буф}} - E_{\text{NaOH}}$ :

№	Значение потенциала в буферных растворах		Значение потенциала в водных растворах		Щелочная ошибка, мВ
	рН	$E$ , мВ	концентрация NaOH, моль/л	$E$ , мВ	
1	1,68		$1 \cdot 10^{-2}$		
2	4,01		$2 \cdot 10^{-2}$		
3	6,86		$5 \cdot 10^{-2}$		
4	9,18		$1 \cdot 10^{-1}$		
5			$2 \cdot 10^{-1}$		
6			$5 \cdot 10^{-1}$		
7			1,0		
8			2,0		
9			3,0		

## Работа № 17. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ И БОРНОЙ КИСЛОТ В ИХ СМЕСИ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

### Задания

1. Провести титрование смеси хлороводородной и борной кислот 0,1 М раствором NaOH с помощью рН-метра «Эксперт-001».
2. Построить кривые титрования обеих кислот, найти объём титранта в точках эквивалентности и рассчитать массу хлороводородной и борной кислот в смеси.

### Принцип анализа

В методике потенциометрического титрования используют зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от состава раствора. Измеряя потенциал электрода после добавления каждой порции раствора титранта, можно проследить за протеканием химической реакции в процессе титрования и по полученной кривой найти конечную точку титрования.

Определение основано на последовательном титровании кислот раствором гидроксида натрия. Борную кислоту нельзя оттитровать непосредственно вследствие малого значения константы диссоциации ( $pK_{\text{дис}} = 9,24$ ). Однако в присутствии глицерина, маннита и некоторых других веществ кислотные свойства борной кислоты усиливаются, и ее титрование в водном растворе становится возможным. Благодаря этому свойству борной кислоты удается провести также дифференцированное титрование ее смеси с какой-либо сильной кислотой (например, HCl). Сначала титруют смесь без добавления какого-либо вещества; при этом оттитровывается лишь одна сильная кислота. После этого добавляют в раствор глицерин и оттитровывают  $H_3BO_3$  как одноосновную кислоту.

На основе экспериментальных данных строят две кривые: одну в координатах  $pH - V(\text{NaOH})$ , другую (дифференциальную) – в координатах  $\Delta pH/\Delta V - V(\text{NaOH})$ . Графическим способом находят  $V_{31}$  – объём NaOH, пошедшего на титрование HCl, и  $V_{32}$  – объём NaOH, пошедшего на титрование суммы HCl и  $H_3BO_3$ ; разность  $V_{32} - V_{31}$  соответствует объёму титранта, израсходованному на титрование борной кислоты.

### Выполнение работы

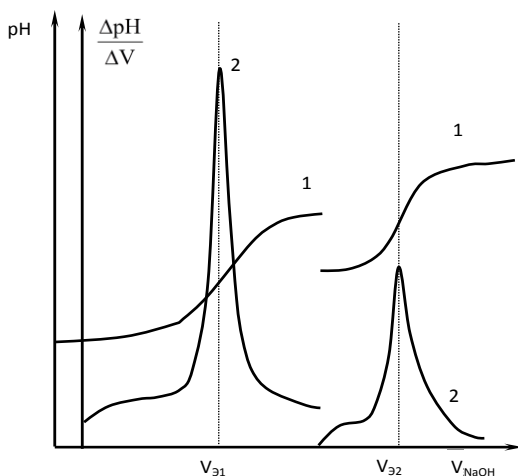
1. Смесь  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  наливают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки водой. Из колбы отбирают аликвоту 20 мл в стаканчик для титрования и, если надо, добавляют немного дистиллированной воды так, чтобы стеклянный электрод был погружен в раствор.

2. Затем включают мешалку. Проводят титрование смеси 0,1 М раствором  $\text{NaOH}$ , прибавляя его из микробюретки порциями по 0,2 мл. На основе полученных данных обнаруживают первый скачок pH, отвечающий концу титрования  $\text{HCl}$ . Затем с помощью цилиндра прибавляют в стаканчик для титрования 10 мл глицерина и продолжают титрование до обнаружения второго, менее резкого скачка.

3. По полученным данным строят кривую титрования (см. рисунок), находят объем титранта в точках эквивалентности и рассчитывают массу  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в смеси:

$$m_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{э1}} 0,1 \text{Э}_{\text{HCl}}}{20}, \quad m_{\text{H}_3\text{BO}_3} = \frac{C_{\text{NaOH}} (V_{\text{э2}} - V_{\text{э1}}) 0,1 \text{Э}_{\text{H}_3\text{BO}_3}}{20},$$

где Э – молярная масса эквивалента соответствующей кислоты.



Кривая потенциметрического титрования смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  раствором  $\text{NaOH}$  (1) и дифференциальная кривая (2)

## **Работа № 18. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В ЛИГНИНЕ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ**

### **Задания**

1. Приготовить водно-щелочной раствор лигнина и холостую пробу.
2. Провести потенциометрическое титрование холостой пробы и раствора лигнина 0,05 М раствором HCl с помощью рН-метра «Эксперт-001».
3. Построить кривые титрования холостой пробы и раствора лигнина, определить объём титранта в точках эквивалентности.
4. Рассчитать содержание карбоксильных групп в лигнине.

### **Принцип анализа**

Определение основано на потенциометрическом титровании водно-щелочного раствора лигнина раствором HCl. При этом происходит взаимодействие гидроксида натрия с карбоксильными группами лигнина.

### **Выполнение работы**

1. Навеску 50...200 мг лигнина растворяют в 5 мл 0,1 н. NaOH в колбе вместимостью 50 мл и после полного растворения лигнина в щелочи разбавляют раствор до метки дистиллированной водой. Параллельно готовят холостой раствор: в колбу вместимостью 50 мл вносят 5 мл 0,1 н. NaOH и доводят до метки дистиллированной водой.

2. Проводят потенциометрическое титрование исследуемого и холостого растворов 0,05 н. HCl, прибавляя по 0,5 мл и записывая показания прибора.

3. Строят кривые титрования в координатах pH – объём титранта, графическим методом определяют объём титранта в точках эквивалентности. По разности объёмов определяют объём титранта, израсходованного на нейтрализацию карбоксильных групп лигнина:

$$B = \frac{V \cdot 1 \cdot N}{a},$$

где  $B$  – масса карбоксильных групп, мг-экв./г лигнина;  $V$  – объём кислоты, определенный по разности, мл;  $N$  – концентрация кислоты;  $a$  – навеска лигнина.



## **Работа № 19. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИЛЬНОЙ И СЛАБОЙ КИСЛОТ В ИХ СМЕСИ МЕТОДОМ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ**

### **Задания**

1. Провести кондуктометрическое титрование стандартного раствора  $\text{HCl}$  раствором  $\text{NaOH}$  с помощью кондуктометра «Эксперт-002» (приложение 11), построить кривую титрования, определить объём титранта в точке эквивалентности и рассчитать концентрацию раствора  $\text{NaOH}$ .
2. Провести кондуктометрическое титрование анализируемой смеси кислот раствором  $\text{NaOH}$ , построить кривую титрования, определить объём титранта в точках эквивалентности.
3. Рассчитать концентрации сильной и слабой кислот и их массы.

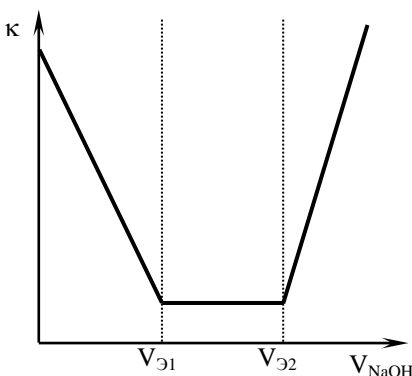
### **Принцип анализа**

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении удельной электропроводности анализируемого раствора. Единицей измерения электрической проводимости являются  $\text{Ом}^{-1}$  или  $\text{См}$  (сименс). Удельная электропроводность ( $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ ) равна электрической проводимости  $1 \text{ см}^3$  раствора, находящегося между электродами с площадью поверхности  $1 \text{ см}^2$ , удалёнными друг от друга на расстояние  $1 \text{ см}$ . Ячейка для измерения электрической проводимости состоит из двух платиновых электродов, которые помещают в анализируемый раствор.

Различают прямую и косвенную кондуктометрию (кондуктометрическое титрование). Прямая кондуктометрия редко находит применение в аналитической химии, поскольку электрическая проводимость является величиной аддитивной и определяется присутствием всех ионов в растворе. Чаще применяют кондуктометрическое титрование.

Для кондуктометрического титрования пригодны реакции, которые сопровождаются заметным изменением электрической проводимости вследствие образования малодиссоциирующих и мало растворимых соединений. Анализ смеси двух кислот основан на последовательном титровании сильной и слабой кислот раствором сильного основания ( $\text{NaOH}$ ). В первую очередь титруется сильная

кислота. По мере добавления NaOH в анализируемый раствор ионы  $H^+$  замещаются менее подвижными ионами  $Na^+$ , что вызывает резкое понижение электропроводности раствора (см. рисунок). При титровании слабой кислоты проводимость слегка возрастает, так как вместо слабого электролита образуется хорошо растворимая соль. После того, как обе кислоты будут оттитрованы, удельная электрическая проводимость начнёт повышаться за счет появления в растворе избытка ионов  $OH^-$ , обладающих высокой подвижностью. Таким образом, на кривой титрования будут две точки пересечения. Объем щелочи  $V_{э1}$  соответствует объёму титранта, израсходованного на реакцию с сильной кислотой, объем  $V_{э2}$  – объёму титранта, израсходованного на реакцию с обеими кислотами.



Кривая кондуктометрического титрования смеси сильной и слабой кислот

### Выполнение работы

1. При помощи пипетки отбирают 10 мл стандартного раствора HCl в стаканчик для титрования и, если надо, добавляют немного дистиллированной воды так, чтобы электрод был погружен в раствор до метки. Включают магнитную мешалку и начинают титрование, приливая раствор NaOH порциями по 0,5 мл. После приливания каждой порции титранта дожидаются установления постоянного значения показаний прибора и записывают их. Тит-

рование продолжают до тех пор, пока не обнаружат излом на кривой титрования, после чего измеряют сопротивление еще в 5–10 точках. По полученным данным строят кривую титрования в координатах «показание прибора – объем титранта, мл». Ветви кривой титрования аппроксимируют прямыми линиями, пересечение которых дает точку эквивалентности. Находят объем титранта в точке эквивалентности и рассчитывают концентрацию раствора NaOH:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}.$$

2. Исследуемый раствор, содержащий смесь кислот, помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки водой. Пипеткой отбирают 10 мл полученного раствора в стаканчик для титрования и, если надо, добавляют немного дистиллированной воды так, чтобы электрод был погружен в раствор до метки. Включают магнитную мешалку и проводят титрование аналогично п. 1 данной работы. Эксперимент прекращают после того, как будут обнаружены два излома на кривой титрования – от резкого роста показаний прибора к плавному, а затем резкому их уменьшению. Строят кривую титрования, ветви которой аппроксимируют прямыми линиями и по точкам их пересечения находят  $V_{\text{э1}}$  и  $V_{\text{э2}}$  – объемы титранта в первой и второй точках эквивалентности.

3. Определяют эквивалентные концентрации сильной и слабой кислот и их массы в исследуемом растворе:

$$C_{\text{сильн}} = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{э1}}}{10};$$

$$m_{\text{сильн}} = C_{\text{сильн}} \cdot 0,05 \cdot \mathcal{E}_{\text{слаб}};$$

$$C_{\text{слаб}} = \frac{C_{\text{NaOH}} (V_{\text{э2}} - V_{\text{э1}})}{10};$$

$$m_{\text{слаб}} = C_{\text{слаб}} \cdot 0,05 \cdot \mathcal{E}_{\text{слаб}},$$

где  $\mathcal{E}$  – молярная масса эквивалента соответствующей кислоты.

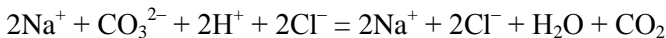
## **Работа № 20. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ СОДЫ И ЩЁЛОЧИ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ**

### **Задания**

1. Провести кондуктометрическое титрование анализируемой смеси раствором HCl с помощью кондуктометра «Эксперт-002», построить кривую титрования, определить объём титранта в точках эквивалентности.
2. Рассчитать концентрации соды и щелочи.

### **Принцип анализа**

В основе определения лежит последовательное титрование гидроксида и карбоната натрия хлороводородной кислотой. Сначала HCl взаимодействует с сильным основанием – NaOH, а затем с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:



На кривой титрования смеси можно увидеть три участка. Первый участок соответствует титрованию NaOH, при этом электропроводность линейно снижается из-за уменьшения концентрации анионов OH<sup>-</sup>. Второй участок соответствует титрованию Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. На этом участке электропроводность почти не меняется, так как образуется слабая угольная кислота, а ионы CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> заменяются на ионы 2Cl<sup>-</sup>. Третий участок соответствует избытку титранта, увеличение концентрации катионов H<sup>+</sup> приводит к линейному росту электропроводности раствора. Таким образом, V<sub>31</sub> – объём титранта, пошедшего на нейтрализацию NaOH, а (V<sub>32</sub> – V<sub>31</sub>) – объём титранта, пошедшего на реакцию с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### **Выполнение работы**

1. Исследуемый раствор, содержащий карбонат и гидроксид натрия, помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки водой. Пипеткой отбирают 10 мл полученного раствора в стаканчик для титрования, добавляют воду до полного погружения электродов и включают мешалку. Титруют раствором HCl, прили-

вая его порциями по 0,5 мл. После добавления каждой порции титранта дожидаются установления постоянного значения показаний прибора и записывают их. Титрование продолжают до тех пор, пока не обнаружат два излома на кривой титрования. Строят кривую титрования, ветви которой аппроксимируют прямыми линиями и по точкам их пересечения находят  $V_{э1}$  и  $V_{э2}$  – объемы титранта в первой и второй точках эквивалентности.

2. Рассчитывают концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$  и их массы в исследуемом растворе:

$$C_{\text{щел}} = \frac{C_{\text{HCl}} V_{э1}}{10}, \quad m_{\text{щел}} = C_{\text{щел}} \cdot 0,05 \cdot \mathcal{E}_{\text{щел}};$$

$$C_{\text{соды}} = \frac{C_{\text{HCl}} (V_{э2} - V_{э1})}{10}, \quad m_{\text{соды}} = C_{\text{соды}} \cdot 0,05 \cdot \mathcal{E}_{\text{соды}},$$

где  $\mathcal{E}$  – молярная масса эквивалента (40 г/моль для  $\text{NaOH}$  и 53 г/моль для  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

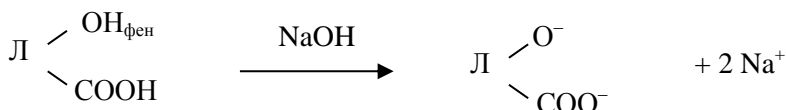
## **Работа № 21. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В ЛИГНИНЕ МЕТОДОМ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ**

### **Задания**

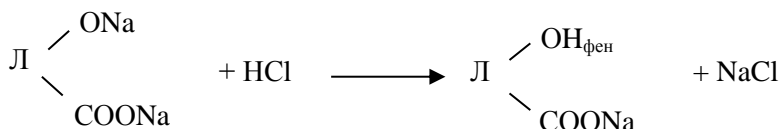
1. Приготовить водно-щелочной раствор лигнина.
2. Провести кондуктометрическое титрование раствора лигнина 0,1 н. раствором  $\text{HCl}$  с помощью кондуктометра «Эксперт-002».
3. Построить кривые кондуктометрического титрования и рассчитать массовую долю гидроксильных групп в лигнине.

### **Принцип анализа**

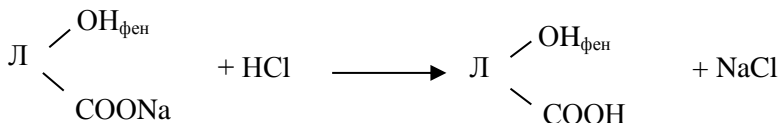
Для определения кислотных функциональных групп лигнина часто применяется метод кислотно-основной кондуктометрии. При прямом титровании щелочью суммарная электрическая проводимость системы возрастает в результате ионизации слабых кислотных групп лигнина:



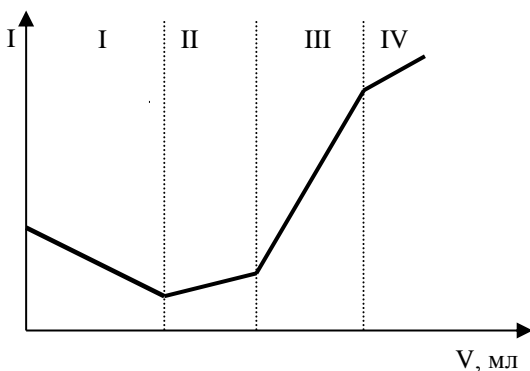
Более точные результаты получаются при обратном титровании (титрование кислотой щелочного раствора лигнина), так как подавляется гидролиз фенолятов натрия и точки эквивалентности фиксируются более четко. Еще более четкую дифференциацию групп с различной кислотностью можно получить методом кондуктометрического титрования по соответствующим изломам на кривых титрования. На рисунке представлена кривая кондуктометрического титрования лигнина. Первая область соответствует титрованию избытка щелочи, взятой для растворения лигнина; вторая – титрованию фенольных гидроксильных групп:



В третьей области титруются карбоксильные группы:



Четвертая область соответствует избытку ионов  $\text{H}^+$  титранта  $\text{HCl}$ .



Кривая обратного кондуктометрического титрования лигнина

### Выполнение работы

1. Для получения раствора взвешивают на аналитических весах навеску лигнина (около 100 мг), переносят ее в мерную колбу (емкость 50 мл) и растворяют в 10 мл 0,1 н. раствора NaOH. После растворения в колбу до метки наливают дистиллированную воду. Аликвоту полученного раствора (20 мл) помещают в стаканчик для титрования.

2. Заполняют бюретку титрантом – 0,1 н. раствором HCl. Титрование раствора проводят небольшими порциями (0,2...0,5 мл), каждый раз записывая показания прибора в журнал.

3. Строят кривые титрования в координатах «удельная электропроводность – объем титранта». По изломам на кривых определяют области титрования различных групп. Рассчитывают массовую долю гидроксильных групп в лигнине в процентах:

$$g_a = \frac{C \cdot V \cdot \Xi}{1000 \cdot q} 100,$$

где  $C$  – нормальная концентрация титранта HCl, моль/л;  $V$  – объем HCl, вступившей в реакцию, мл;  $\Xi$  – молярная масса эквивалента (ОН-группы), равная 17 г/моль;  $q$  – масса лигнина в объеме раствора, взятом на титрование, г.

## Работа № 22. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА МЕТОДОМ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ РАСТВОРОМ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТА (II) КАЛИЯ

### Задания

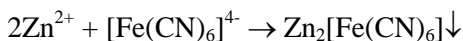
1. Провести амперометрическое титрование анализируемого раствора, построить кривую титрования, определить объем титранта в точке эквивалентности.
2. Рассчитать концентрацию цинка в анализируемом растворе.

### Принцип анализа

Принцип работы заключается в измерении тока, который протекает через измерительный электрод (анод), находящийся в исследу-

емом растворе при подаче на него постоянного напряжения. Измерительный электрод представляет собой кусок платиновой проволоки, впаянный в стекло. Соль цинка помещают в фоновый раствор – кислый ацетатный буфер с pH 3...4. На измерительный электрод подаётся небольшое положительное напряжение. Поскольку в растворе отсутствуют восстановители, способные окисляться на данном потенциале, через измерительный электрод проходит незначительный ток. Поскольку раствор имеет кислую реакцию, на другом электроде (катоде) восстанавливаются катионы водорода.

Анализируемый раствор титруют раствором гексацианоферрата (II) калия с известной концентрацией и в процессе титрования фиксируют изменение тока, проходящего через измерительный электрод. Пока катионы  $Zn^{2+}$  присутствуют в растворе, они будут взаимодействовать с титрантом и связывать ионы  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ , образуя малорастворимое соединение  $Zn_2[Fe(CN)_6]$ :



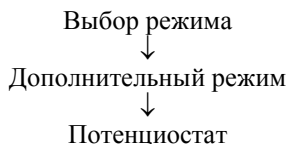
Как только все катионы  $Zn^{2+}$  будут связаны, в растворе образуется избыток титранта, то есть появляется восстановитель (деполяризатор), способный окисляться на данном потенциале. При этом ток на измерительном электроде возрастает пропорционально росту концентрации гексацианоферрата (II) калия.

Построив кривую зависимости тока, проходящего через измерительный электрод, от объёма титранта, можно найти точку эквивалентности и определить количество гексацианоферрата (II) калия, эквивалентного количеству цинка в анализируемом растворе.

### **Выполнение работы**

1. У преподавателя получают задачу – раствор цинка в мерной колбе на 200 или 250 мл. Доводят раствор в колбе до метки дистиллированной водой. С помощью мерной пипетки переносят аликвоту в стакан для титрования. Помещают в раствор мешалку, стакан ставят на магнитную мешалку. Опускают электрод в раствор таким образом, чтобы платиновые иголки были полностью погружены в раствор (при необходимости доливают в стакан воды). Заливают в бюретку раствор  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Включают прибор «Эксперт-001» нажатием клавиши ВКЛ. С помощью стрелки устанавливают режим «Потенциостат»:





Нажимают клавишу ИЗМ и записывают значение исходного тока. Проводят титрование анализируемого раствора, добавляя титрант порциями по 0,5 мл, при этом каждый раз записывают значение тока. Титрование завершают при возрастании тока в 3–5 раз относительно исходной величины. Строят кривую титрования в координатах «ток – объём титранта». На пересечении двух прямых находят точку эквивалентности.

2. Рассчитывают концентрацию цинка в растворе по формуле

$$C_{\text{Zn}} = \frac{C_{\text{титр}} V_{\text{титр}}}{V_{\text{Zn}}},$$

где  $C_{\text{титр}}$  – концентрация раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;  $V_{\text{титр}}$  – объём  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , пошедший на титрование;  $V_{\text{Zn}}$  – объём аликвоты исследуемого раствора.

## **Работа № 23. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ**

### **Задания**

1. Приготовить фоновый электролит.
2. Провести вольтамперометрический анализ анализируемых растворов методом добавок с помощью анализатора «Эко-тест-ВА».
3. Рассчитать концентрацию ионов металла в анализируемом растворе.

### **Выполнение работы**

1. В мерную колбу вместимостью 200 мл вносят 50 мл раствора хлористоводородной кислоты концентрации 1 М, 10 мл раствора азотнокислой ртути концентрации 0,01 М и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в темноте.

2. Включают компьютер и прибор. Запускают программу «Эко-тест-ВА» и выбирают тип измерения (новое измерение). Порядок работы с программой описан в приложении 12. Выбирают стандартную методику измерения концентрации определяемого элемента. Вводят параметры измерения (время накопления, время очистки, объем пробы, объем пробы с фоновым электролитом, взятой на анализ), нажимают «Ввод». Выбирают количество измерений. Фильтровальной бумагой осторожно проводят очистку поверхности углесталового электрода после каждого цикла измерений.

*Измерение фона.* В электрохимическую ячейку помещают 40 мл дистиллированной воды и 5 мл концентрированного фонового электролита. Перемешивают и закрепляют на подставке-держателе прибора. Для измерения фона нажать «Фон».

*Измерение пробы.* В электрохимическую ячейку помещают 40 мл анализируемого раствора (задачи) и 5 мл концентрированного фонового электролита. Для измерения пробы нажать «Проба».

*Измерение пробы с добавками.* После измерения пробы с помощью дозатора добавляют необходимый объем добавки. Объем и концентрация добавляемых в ячейку стандартных растворов устанавливаются экспериментально для каждой пробы таким образом, чтобы высота аналитического пика измеряемого иона при регистрации вольтамперограмм пробы с добавкой увеличилась в 1,5–3 раза при значениях параметров прибора, установленных при регистрации вольтамперограмм пробы. (Рекомендуемая концентрация раствора ГСО для добавки 1 мг/л или 10 мг/л, объем от 0,05 до 0,5 мл.) Для измерения пробы с добавкой нажать «Добавка1», «Добавка2» и «Добавка3» соответственно.

3. Расставляют реперные точки определяемого элемента. Производят вычисление концентрации определяемого элемента, выбрав пункты «по площади» или «по высоте», метод расчета. Вводят объем добавки и концентрацию добавки и отмечают вольтамперные кривые для расчета: фон, проба, добавка. Результаты измерений сохраняют.

В случаях измерения в пробах воды массовой концентрации ионов меди, свинца и кадмия (без цинка) рекомендуется установить потенциал накопления (–0,9 В) и соответственно амплитуду развертки 1,05...1,10 В. Рассчитать относительную погрешность измерений.

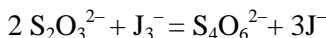
## Работа № 24. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ТИОСУЛЬФАТА МЕТОДОМ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

### Задания

1. Приготовить буферный раствор.
2. Подготовить кулонометрический анализатор к работе.
3. Провести кулонометрическое определение тиосульфата.

### Принцип анализа

Метод основан на окислении тиосульфат-иона иодом по реакции



Иод генерируется на аноде электрохимической ячейки непосредственно в титруемом растворе из иодида калия, добавляемого в раствор с достаточным избытком, чтобы избежать смещения электродного потенциала и тем самым обеспечить 100 % выход по току требуемой анодной реакции:  $2 \text{I}^- - 2 \text{e} \leftrightarrow \text{I}_2$

На катоде, отделенном от анода пористой диафрагмой, идет восстановление ионов водорода:  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$

Генерация иода идет при постоянной силе тока в слабокислой среде ( $\text{pH} \approx 3,7$ ).

Бипотенциометрический метод индикации точки эквивалентности в данном варианте обеспечивается благодаря резкому росту эдс индикаторной системы на основной стадии электролиза.

Количество электричества, затраченного на генерацию иода, определяется автоматически на основании уравнения, Кл,

$$Q = \int I \cdot dt.$$

На выделение одной молярной массы эквивалента вещества требуется  $1F$  кулонов электричества, следовательно, число моль-эквивалентов определяемого вещества, находящегося в растворе,  $n_{\text{экв}} = Q/F$ , а искомая массовая концентрация определится из выражения, г/дм<sup>3</sup>,

$$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = (Q / F) M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} (V_{\text{кол}} / V_{\text{пип}}) 10^{-3},$$

где  $M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  – молярная масса эквивалента тиосульфата натрия, г/моль;  $V_{\text{кол}}$  – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>;  $V_{\text{пип}}$  – объем раствора пробы, взятый для анализа, см<sup>3</sup>.

## Выполнение работы

1. Навеску ледяной уксусной кислоты массой ( $57 \pm 1$ ) мл растворяют в  $500 \text{ см}^3$  воды. Добавляют 7,7 г ацетата аммония (или ацетата натрия) и добавляют 16,6 г иодистого калия. Доводят объем раствора до метки  $1000 \text{ см}^3$  водой и перемешивают. Срок хранения 1 месяц.

2. Включают анализатор клавишей ВКЛ, нажав и удерживая её в течение 1 с. (На дисплее, после появления фирменного знака предприятия-производителя, отобразятся установочные параметры анализатора.) Для входа в режим просмотра и корректировки параметров нажимают клавишу ПРМ 9. Для просмотра параметров в возрастающем порядке используется клавиша ►, в обратном клавиша ◀. Для выхода из режима просмотра и установки параметров измерений нажимают клавишу ОТМ. На дисплее появится изображение с новыми, вновь установленными значениями параметров. Лабораторная работа проводится со следующими параметрами:

Параметр	Значение
Диапазон, мг	100
Уровень измерения, мВ	40
Уровень уменьшения, мВ	200
Начальный ток, %	20
Основной ток, %	20
Конечный ток, %	10
Время перемешивания, с	30
Тип индикации	Бипотенциометрическая
Эквивалент тиосульфата натрия, г/моль	158,11

При диапазоне содержания вещества в пробе (0...100) мг максимальная сила основного тока генерации  $I = 50 \text{ мА}$ .

Уровень измерения (мВ) устанавливается клавишей «Ф1». Установка «исходного» и «конечного» значений потенциала индикаторной системы происходит автоматически. После запуска измерений клавишей ИЗМ анализатор, пропуская через фоновый электролит начальный ток, автоматически доводит потенциал индикаторной системы до «уровня измерения». Исходное значение в то же время является «конечным», т.е. основной процесс электролиза происходит до тех пор, пока потенциал индикаторной системы не будет равным «исходному значению».

Уровень уменьшения (мВ) устанавливается клавишей ЧИСЛ. Это значение потенциала индикаторной системы, при достижении которого, после вливания анализируемого раствора, начинается основная стадия электролиза. В то же время данное значение является указанием, при каком значении потенциала индикаторной системы в финальной стадии электролиза автоматически производится уменьшение силы тока при приближении к точке эквивалентности. Это позволяет повысить точность измерения вследствие компенсации инерционности индикаторной системы.

Начальный ток (%) – значение силы тока в процентах от максимального тока диапазона. Начальный ток пропускается через электролит до внесения пробы для достижения заданных начальных условий. Для изменения нажимают ЧИСЛ и с клавиатуры вводят нужное число.

Основной ток (%) – значение силы тока в процентах от максимального тока диапазона. Основной ток используется для проведения основной ( $\approx 90 \dots 98$  %) стадии электролиза, пока электродная разность потенциалов индикаторной системы не снизилась до «уровня уменьшения». Для изменения нажимают «Ф1» и с клавиатуры вводят нужное число.

Конечный ток (%) – значение силы тока в процентах от максимального тока диапазона. Конечный ток используется для проведения финальной ( $\approx 2 \dots 10$  %) стадии электролиза, после снижения – разность потенциалов индикаторной системы ниже «уровня уменьшения» Для изменения нажимают ПРМ и с клавиатуры вводят нужное число.

Время перемешивания (с) – промежуток времени между достижением разности потенциалов индикаторной системы, соответствующей «уровню уменьшения» (порог срабатывания), после внесения пробы и началом пропуска основного тока. Для ввода требуемого значения нажимают ЧИСЛ и с клавиатуры вводят нужное число.

3. Заполняют электрохимическую ячейку 50 мл фонового раствора электролита. Помещают электроды в соответствующие гнезда ячейки.

Включают кулонометр и проверяют установленные параметры. Включают магнитную мешалку. На лицевой панели кулонометра нажимают клавишу ИЗМ. На дисплее появится сообщение «Уста-

новка в начало». Через электролит пойдет ток до тех пор, пока потенциал индикаторной системы не достигнет уровня измерения. На дисплее появится сообщение «Введите пробу». Вносят в анодную камеру ячейки требуемую порцию исследуемого раствора. Зафиксировав скачок потенциала индикаторной системы, прибор включится в режим перемешивания. Затем прибор в режиме «Измерение» оттитрует тиосульфат внесенной порции исследуемого раствора и на дисплее появится сообщение «Результат измерения». Списать с дисплея значения количества электричества, затраченного на титрование, и нажать клавишу ОТМ для перевода прибора в исходную позицию.

Не меняя фонового раствора, операцию титрования проводят трижды и по трем измерениям устанавливают среднее значение. Данные измерений и расчетов оформляют в виде таблицы:

№ измерения	Объем пробы, мл	Количество электричества, Кл	Результат расчета, г/дм <sup>3</sup>
1			
2			
3			
Среднее			

## **Работа № 25. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ $F^-$ , $Cl^-$ , $NO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ В ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

### **Задания**

1. Приготовить новый элюент и выполнить процедуру запуска жидкостного хроматографа «Стайер» согласно инструкции (приложение 13).
2. Приготовить калибровочные растворы определяемых анионов и записать хроматограммы стандартов.
3. Построить калибровочный график и определить концентрации анализируемых анионов в исследуемом объекте.

## Принцип анализа

Высокоэффективный жидкостной хроматограф с изократическим насосом, кондуктометрическим детектором оснащён системой обработки хроматографических данных на базе персонального компьютера. Колонка аналитическая StarIon размером 100×4,6 мм заполнена ионообменным сорбентом. Подвижная фаза: 1,7 ммоль  $\text{NaHCO}_3$  + 1,8 ммоль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Объём ввода образца – 20 мкл.

## Выполнение работы

1. В мерную колбу объёмом 1000 мл с помощью градуированной пипетки наливают по 10 мл концентрированных растворов  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Объём доводят до метки деионизованной водой, раствор перемешивают и отфильтровывают на установке для фильтрации и дегазации подвижной фазы через нейлоновый мембранный фильтр с размером пор 0,2...0,45 мкм. Далее готовый раствор наливают в специальную ёмкость хроматографа, подключённую к каналу насоса.

2. Ампулы с исследуемыми стандартными образцами веществ, с содержанием каждого аниона 1 г/дм<sup>3</sup>, аккуратно вскрывают при помощи надфиля. В колбу на 10 мл вносят по 0,5 мл каждого стандарта, объём доводят до метки деионизованной водой, при этом концентрация в растворе достигает 50 мг/дм<sup>3</sup> (раствор А). Из раствора А готовят калибровочные растворы согласно таблице:

Номер раствора	Раствор А, мл	Деионизованная вода, мл	Концентрация в растворе, мг/дм <sup>3</sup>
1	2	0	50
2	1	1	25
3	0,5	1,5	12,5
4	0,1	1,9	2,5

3. Перед выполнением анализа в систему поочередно вводят калибровочные образцы, начиная с меньшей концентрации. Строят калибровочные зависимости площади пика от концентрации аналита для каждого компонента. Водопроводную воду (или другой объект для анализа) отфильтровывают через мембранный нейлоновый фильтр с размером пор 0,2...0,45 мкм. Образец вводится в хроматографическую систему. За результат анализа при-

нимают среднее значение из трёх параллельных определений. Результаты считаются достоверными, если относительная погрешность количественного определения не превышает 2,5 %; времена удерживания пиков на хроматограмме испытуемого раствора совпадают с временами удерживания пиков при анализе стандартных образцов. Для определения концентрации анионов в анализируемой пробе после записи хроматограммы необходимо подгрузить («импортировать») построенную калибровку и дважды щелкнуть левой клавишей «мыши» по свободному полю записанной хроматограммы. Программа автоматически найдет пики определяемых анионов и рассчитает их концентрации согласно построенной калибровке.

## **Работа № 26. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КОФЕИНА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

### **Задания**

1. Приготовить новый элюент и выполнить процедуру запуска жидкостного хроматографа «Стайер» согласно инструкции (приложение 13).
2. Приготовить калибровочные растворы кофеина и записать хроматограммы стандартов.
3. Построить калибровочный график и определить концентрацию кофеина в исследуемом объекте.

### **Принцип анализа**

Невозможно представить сегодняшнюю жизнь без синтетических лекарств. Это тысячи различных препаратов в виде таблеток, порошков, пилюль, смесей для инъекций и т.д., небольшая часть из которых, как правило, присутствует практически в любой домашней или рабочей аптечке, например: «Цитрамон», «Валидол», «Анальгин». Другая часть лекарств, обладающих эффективным целенаправленным действием против той или иной болезни, от-



пускается в аптеках по рецепту лечащего врача. В состав лекарственных препаратов может входить один или несколько активных компонентов, за счёт которых и достигается лечебный эффект, кроме того, при таблетировании и приготовлении инъекционных растворов активную субстанцию смешивают с нейтральными вспомогательными веществами, такими как крахмал, тальк, декстран, лимонная кислота и т.д. В качестве примеров лекарств, где действующей субстанцией является одно химическое соединение, можно привести таблетки «Нитросорбид», «Анальгин», препарат «Пропроналол». Одним из примеров многокомпонентных смесей служат популярные таблетки от головной боли «Цитрамон П», лечебный эффект которых основан на комплексном воздействии на организм парацетамола, кофеина и ацетилсалициловой кислоты; другой пример – понижающее давление средство таблетки «Анди-пал», состоящие из смеси субстанций анальгина, фенobarбитала, дибазола и папаверина гидрохлорида. Известно, что любое лекарство прежде чем попасть на потребительский рынок, проходит длительную процедуру сертификации, включающую разработку технологии производства, методов качественного и количественного контроля, проведение испытаний на животных, клинические испытания, внесение в госреестр. Становится понятным, почему при производстве лекарственных средств необходимо постоянно контролировать как качество используемого сырья, так и точное количество активных компонентов. Иначе, при несоблюдении этих параметров, лекарство может оказаться малоэффективным или попросту бесполезным, а в худшем случае даже вредным для здоровья больных. В настоящее время основным методом качественного и количественного контроля при производстве фармацевтических препаратов является метод ВЭЖХ. Выбор именно этого метода обусловлен тем, что большинство лекарственных субстанций являются малолетучими и термически нестабильными веществами, поэтому метод ГЖХ, где в качестве подвижной фазы используется газ и анализируемые вещества подвергаются значительному температурному нагреву, в данном случае неприемлем. Кроме того, зачастую лекарственные субстанции полярны, производятся в виде солей для лучшей растворимости, а новейшие разработки – это энантиомерно чистые соединения и здесь для ВЭЖХ пока нет альтернативы. Для анализа кофеина используется высо-

коэффициентный жидкостной хроматограф с изократическим насосом, спектрофотометрическим детектором с переменной длиной волны, оснащённый системой обработки хроматографических данных на базе персонального компьютера. Колонка аналитическая, размером 150×4,6 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом C18 с диаметром частиц 5 мкм. Подвижная фаза – 20 % ацетонитрила в воде, скорость потока 1,0 мл/мин; детектирование выполняют по поглощению в УФ-области спектра при длине волны 254 нм. Инжектируемый объём образца – 20 мм<sup>3</sup>.

### **Выполнение работы**

1. Для приготовления элюента в мерную колбу объёмом 1000 мл с помощью градуированной пипетки наливают по 200 мл ацетонитрила (сорт 0). Объём доводят до метки деионизованной водой, раствор перемешивают и отфильтровывают на установке для фильтрации и дегазации подвижной фазы через нейлоновый мембранный фильтр с размером пор 0,2...0,45 мкм. Далее готовый раствор наливают в специальную ёмкость хроматографа, подключённую к каналу насоса.

2. Для приготовления концентрированного раствора кофеина около 0,01 г (точная навеска) кофеина помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, прибавляют 20 мл ацетонитрила, доводят объём раствора деионизованной водой до метки и перемешивают. Концентрация кофеина составляет 100 мг/дм<sup>3</sup> (раствор А). Калибровочные растворы готовят в соответствии с таблицей:

Номер раствора	Раствор А, мл	20 %-ный раствор ацетонитрила, мл	Концентрация в растворе, мг/дм <sup>3</sup>
1	1	1	50
2	0,5	1,5	25
3	0,25	1,75	12,5
4	0,1	1,9	5

3. Таблетку «Цитрамона П» взвешивают, помещают в фарфоровую ступку и растирают с помощью фарфорового пестика. На аналитических весах взвешивают около 0,5 г (точная навеска) порошка растёртой таблетки и переносят в мерную колбу объёмом 100 мл, прибавляют 20 мл ацетонитрила, колбу помещают в уль-

тразвуковую баню на 20...25 мин, доводят объём раствора деионизованной водой до метки, помещают в ультразвуковую баню на 5 мин. Затем выдерживают суспензию 5 мин без перемешивания. С помощью дозатора отбирают 50 мкл отстоявшейся жидкости, которую помещают в пробирку Эппендорфа, доводят объём до 1 мл раствором подвижной фазы. Пробу фильтруют через нейлоновый фильтр с размером пор 0,2 мкм. Если в качестве образца используется уже жидкий образец (чай, кофе), то пробу фильтруют через нейлоновый фильтр с размером пор 0,2 мкм и непосредственно вводят в хроматограф. Включают жидкостной хроматограф, устанавливают рабочие параметры для данной методики, колонку уравнивают подвижной фазой до достижения стабильной базовой линии. Микрошприцем для ВЭЖХ в инжектор хроматографа вводят поочередно по 20 мм<sup>3</sup> калибровочные растворы кофеина, подготовленные пробы и регистрируют хроматограммы. По трём параллельным анализам определяют среднее время удерживания, площади (высоты) хроматографического пика кофеина. Если использовался твердый образец, то рассчитывают содержание кофеина в навеске по формуле (в мг)

$$m = C_x k V,$$

где  $C_x$  – концентрация, полученная в ходе хроматографического определения, мг/л;  $k$  – коэффициент разбавления,  $k = 20$ ;  $V$  – объём, в котором растворена навеска, л.

## **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

### **Спектральные методы анализа**

1. Поясните следующие термины: основное состояние, возбужденное состояние, поглощение, испускание, длина волны, частота, волновое число, спектральная линия, эмиссионный спектр, абсорбционный спектр.
2. Объясните происхождение эмиссионных и абсорбционных спектров атомов и молекул.
3. Какие энергетические уровни и переходы изучают в атомной и молекулярной спектроскопии?
4. Какие типы переходов в молекуле вызываются поглощением ультрафиолетового, инфракрасного, видимого излучения?
5. Сформулируйте основной закон светопоглощения. Каковы причины отклонений от этого закона?
6. Дайте определения следующих терминов: флуоресценция, фосфоресценция, внутренняя конверсия, интеркомбинационная конверсия, колебательная релаксация, синглетное и триплетное состояние.
7. Что такое тушение люминесценции?
8. Какие способы атомизации применяют в атомной эмиссионной и атомной абсорбционной спектроскопии?
9. Перечислите основные узлы спектральных приборов.
10. Какие диспергирующие элементы используются в спектрофотометрах?
11. Какие материалы используют для оптических деталей в УФ-, ИК-, видимой областях спектра?

### **Электрохимические методы анализа**

1. Что такое равновесный потенциал?
2. Для каких электрохимических систем применимо уравнение Нернста?
3. Что такое активные и инертные электроды?
4. Что такое электроды I и II рода?
5. Опишите принцип работы хлорсеребряного и каломельного электродов.
6. Какие типы мембран применяют для изготовления ионоселективных электродов?
7. Почему рН-чувствительной является только хорошо вымоченная стеклянная мембрана?

8. Что такое удельная электропроводность?
9. Как выглядит (схематически) кривая кондуктометрического титрования смеси сильной и слабой кислот раствором NaOH?
10. В каких единицах измеряют количество электричества?
11. Что такое кулонометр?
12. Какой закон лежит в основе кулонометрического анализа?
13. Чем обусловлена высокая воспроизводимость измерений с помощью ртутного капающего электрода?
14. На чем основан качественный полярографический анализ?
15. Что такое потенциал полуволны?
16. Какие типы электродов применяют в вольтамперометрии?
17. В чем суть метода инверсионной вольтамперометрии?
18. В чем суть метода амперометрического титрования?

### **Хроматографические методы анализа**

1. На чем основан метод хроматографического разделения веществ?
2. Что такое подвижная и неподвижная фазы?
3. Что такое время удерживания, мертвое время, исправленное время удерживания?
4. Что такое разрешение? Какое разрешение является оптимальным для симметричных пиков?
5. Какие параметры хроматографического пика используют для количественного анализа?
6. Чем отличаются фронтальный и элюентный способы получения хроматограмм?
7. Чем отличаются изократический и градиентный режимы ВЭЖХ?
8. Что такое нормально-фазовая и обращенно-фазовая хроматография?
9. На чем основан метод гель-хроматографии?
10. Какие газы используют в качестве носителей в газовой хроматографии?
11. Какие материалы применяются в качестве твердых носителей в газо-жидкостной хроматографии?
12. По какому принципу подбирают жидкую фазу в газо-жидкостной хроматографии?
13. Какие детекторы применяют в газовой хроматографии?
14. Какие детекторы применяют в жидкостной хроматографии?

## **ПРИЛОЖЕНИЯ**

**Описание и порядок работы на фотометре  
«Эксперт-003»**

Фотометр представляет собой оптико-электронное устройство для исследования прозрачных водных и органических растворов.

Принцип измерения коэффициента пропускания состоит в том, что на фотоприемник направляются поочередно световые потоки – полный  $I_0$  и прошедший через исследуемую среду  $I$  и определяется отношение интенсивности этих световых потоков. Отношение интенсивностей есть коэффициент пропускания  $T$  исследуемого раствора:

$$T = \frac{I}{I_0} 100 \% .$$

На фотометре это отношение определяется следующим образом. Вначале в световой пучок помещают кювету с растворителем или контрольным (холостым) раствором. Нажатием кнопки «Ф1» отсчет по шкале пропускания фотометра  $n1$  устанавливают равным 1, т.е. условно принимают интенсивность полного светового потока  $I_0$  за 100 %. Затем в световой поток помещают кювету с исследуемым раствором. Полученный отсчет по шкале коэффициентов пропускания  $n2$  будет соответствовать  $I$ . Следовательно, коэффициент пропускания исследуемого раствора в процентах будет равен  $n2$ , т.е.  $T \% = n2$ .

Оптическая плотность определяется по формуле

$$D = -\lg \frac{I}{I_0} = -\lg \frac{T}{100} = 2 - \lg T.$$

Фотометр определяет параметры качества растворов по измеренному значению оптической плотности раствора на фиксированных длинах волн, соответствующих длинам волн выбранных светодиодов.

Световой поток от светодиода проходит через измерительную кювету с раствором. Далее прошедший световой поток попадает на фотоприемник с расширенным диапазоном спектральной чувствительности и встроенным предусилителем. Полученный с фотоприемника сигнал поступает в микропроцессорный блок.

Измерение параметров качества растворов (концентрации веществ, параметры цветности и мутности, суммарные параметры) производится по методу градуировочного графика: построения градуировочной зависимости интенсивности прошедшего света от концентрации градуировочных (стандартных) растворов с известной концентрацией и последующего нахождения концентрации анализируемого раствора по измеренному в нем значению интенсивности прошедшего света. Вычисления производятся автоматически методом линейной интерполяции/экстраполяции.

Градуировочная зависимость строится микропроцессором фотометра автоматически на основе введенных в него значений концентраций стандартных растворов и соответствующих им измеренных значений интенсивности прошедшего света.

Конструктивно фотометры состоят из измерительного преобразователя и фотометрической ячейки.

Фотометрическая ячейка состоит из источника света (светодиода, помещенного внутрь сменного картриджа), кюветного отделения, фотоэлемента и управляющей схемы (рис. 1).

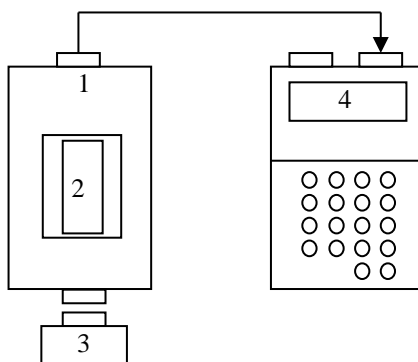


Рис. 1. Схема соединения составных частей фотометра «Эксперт-003»: 1 – фотометрическая ячейка; 2 – кювета с раствором; 3 – светодиод; 4 – измерительный блок

Работа фотометра основана на преобразовании светового излучения при помощи регистрирующего фотоэлемента в электрические сигналы и далее в цифровой код. Математические преобразо-



вания и другие функции выполняются микропроцессором, являющимся основным компонентом электронной схемы фотометра.

Принципиальная оптическая схема фотометра в режиме измерения оптической плотности приведена на рис. 2.

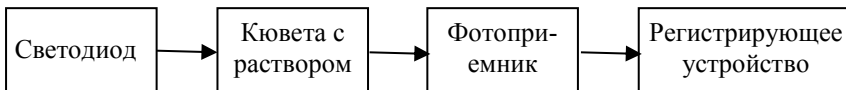


Рис. 2. Принципиальная оптическая схема фотометра

### **Подстройка по максимуму оптической плотности**

Для обеспечения нормальной работы фотометра требуется периодически выполнять подстройку по максимуму оптической плотности. Для этого включите прибор и перекройте оптический путь (можно использовать специальную пластину, поставляемую в комплекте, переходник для кюветы 10×10 мм, вставленный вертикально или другой непрозрачный предмет подходящего размера). Нажмите кнопку «ИЗМ». Дождитесь, когда значение оптической плотности стабилизируется в диапазоне 3.000...9.000 Б и нажмите кнопку «Ф2». Подстройка завершена.

### **Выполнение измерений**

Вставьте картридж с длиной волны, на которую планируется выполнение измерений согласно методике выполнения измерений. Включите фотометр и после его выхода в начальное состояние нажмите кнопку «ИЗМ» (не вставляя кювету с раствором в фотометрическую ячейку). Если прибор откалиброван, то автоматически активируется градуировочный график, построенный на заданной длине волны.

Начнется измерение оптической плотности и концентрации (если введена калибровка). Вставьте в фотометрическую ячейку кювету с дистиллированной водой и нажмите «Ф1». Убедитесь что показание оптической плотности составляет «0.000 Б». Извлеките кювету с дистиллированной водой и вставьте кювету с анализируемым раствором. После того как значение установится (скорость измерения оптической плотности не более  $\pm 0.005$  Б/мин), произведите считывание результатов измерения.

Для выхода из режима нажмите кнопку «ОТМ».

### **Описание и порядок работы на спектрофотометре «Specol 1300»**

Specol 1300 (рис. 1) – однолучевой УФ-спектрофотометр кюветного типа, действующий в спектральном диапазоне 190...1100 нм. Произведенный в Германии компанией Analytik Jena AG прибор может использоваться для молекулярных спектроскопических анализов.



Рис. 1. Внешний вид спектрофотометра Specol 1300

Управление Specol 1300 осуществляется непосредственно с лицевой панели, оснащенной кнопочной клавиатурой, либо посредством подсоединения к компьютеру. В устройстве применяется галогеновая лампа с видимым диапазоном 320...1100 нм, а также дейтриевая лампа с УФ-диапазоном 190...320 нм. В комплекте предусмотрен 4-позиционный кюветодержатель для кювет 10×10 мм. Прибор работает в волновом диапазоне 190...1100 нм. Ширина спектральной щели 4 нм. В спектрометре задействована однолучевая оптическая схема типа Литроу с дифракционной решеткой 1200 штрих/мм (рис. 2). Точность длинноволновой установки  $\pm 2$  нм.

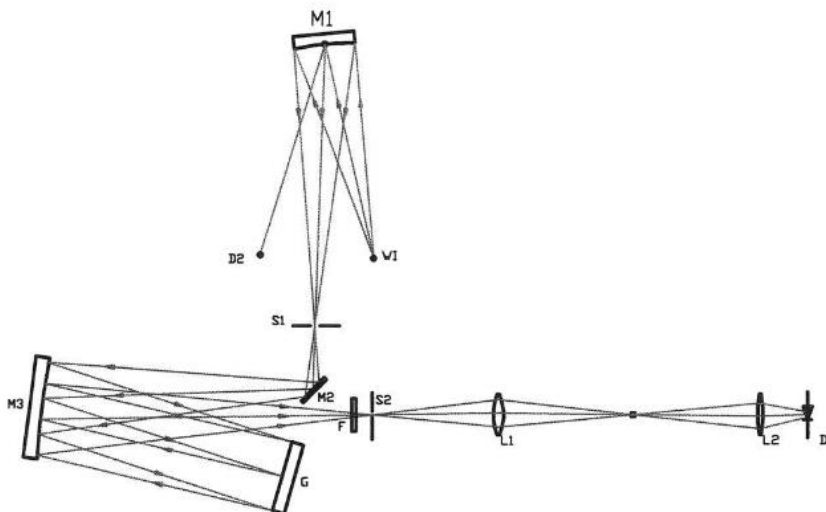


Рис. 2. Оптическая схема спектрофотометра Specol 1300: W1 – галогенная лампа (для видимой области спектра); D2 – дейтериевая лампа (для ультрафиолетовой области спектра); S1 – входная щель монохроматора; S2 – выходная щель монохроматора; G – дифракционная решетка; M1 – поворотное зеркало (для выбора лампы); M2 – отражательное зеркало; M3 – коллиматорное зеркало; L1, L2 – линзы; D – детектор

Прибор оснащен цифровым дисплеем, на котором могут быть выведены значения коэффициентов пропускания, оптической плотности или концентрации:

Кнопка	Примечание
[ $\wedge$ ], [ $\vee$ ]	Установка длин волн; вверх/вниз. С помощью этих клавиш выполняется ряд действий (в различных режимах работы прибора): изменение длины волны, ввод коэффициента (для расчета концентрации), выбор лампы, включение/выключение лампы и т.д.
[MODE]	Установка вида выводимых данных: коэффициент пропускания, оптическая плотность, концентрация
[100%T]	Установка значения 100 % пропускания или нуля оптической плотности (при кювете с раствором сравнения)
[0%T]	Установка значения 0 % пропускания (при перекрытом световом пучке)

Кнопка	Примечание
[FUNC]	Выбор действия: изменение длины волны, ввод коэффициента (для расчета концентрации), выбор лампы, включение/выключение лампы и т.д.
[ENT]	Ввод. Служит для принятия/запоминания введенных данных и выполнения действий
[P/C]	Печать/сброс. Вывод данных на печать/возврат в главное меню

Измерение коэффициента пропускания или оптической плотности осуществляется в следующем порядке.

1. Включите прибор и прогрейте в течение 20 мин. При включении автоматически запустится тестирование прибора.

2. С помощью клавиши MODE установите TRAN (коэффициент пропускания) или ABS (оптическая плотность).

3. Установите кювету с «нулевым» раствором в одну из позиций (№ 1 или № 3–5) податчика кювет и запомните. В другую свободную позицию податчика поместите кювету с исследуемым раствором и запомните.

4. Закройте крышку кюветного отделения.

5. Установите необходимую длину волны с помощью клавиш [^], [V].

6. Передвиньте кювету с раствором сравнения в световой пучок и установите показания табло 100 % T или 0 ABS (оптической плотности), нажав на клавишу [100 %T].

7. Передвиньте податчик в позицию с исследуемым раствором и считайте с табло значение коэффициента пропускания (или оптической плотности) исследуемого раствора.

Позиция № 2 служит для перекрытия светового пучка при установке 0 % пропускания клавишей [0%T]. Обратите внимание, что при установке податчика в позицию № 2 прибор будет показывать 0 % T. Для перехода от кюветы № 1 к кювете № 3 и наоборот необходимо сделать два шага. Для измерений на длинах волн короче 325 нм необходимо использовать кварцевые кюветы. Стекланные или пластмассовые кюветы можно использовать только при измерениях на длинах волн больше 325 нм. Уровень жидкости в кювете (по высоте) должен быть не менее 20 мм.

## Описание и порядок работы на рефрактометре

Наиболее распространенными в настоящее время являются рефрактометры Аббе (рис. 1, 2), работа которых основана на принципе измерения предельного угла преломления. Данные рефрактометры дают возможность проводить измерения с точностью  $2 \cdot 10^{-4}$ . Пределы измерения показателя  $n_D$  при работе с водными растворами 1,3...1,7. В рефрактометре Аббе призмный блок является главным узлом (рис. 1), он состоит из двух призм 5 и 7, между которыми помещают исследуемую жидкость 6.

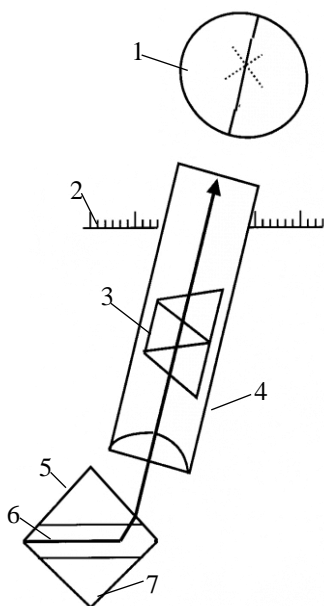


Рис. 1. Принципиальная схема рефрактометра Аббе

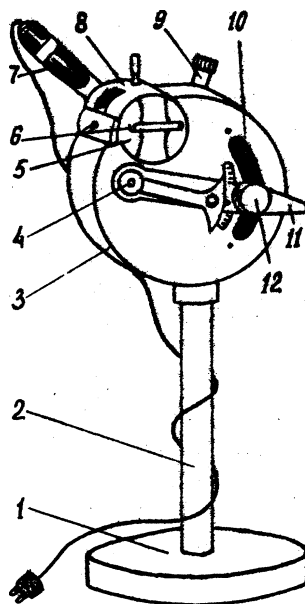


Рис. 2. Внешний вид рефрактометра РЛ

Поверхность нижней осветительной призмы, на которую наносится исследуемый раствор, выполнена матовой для рассеивания света. Пройдя через нижнюю призму, свет попадает в исследуемый раствор и на границе между раствором и гранью верхней измерительной призмы преломляется. Затем преломленный луч попадает в зрительную трубу 4, где находится система линз и компенсатор дисперсии – призма Амичи 3, представляющая собой три склеенные призмы из разных сортов стекла. Эта призма уничтожает дисперсию луча света. На линзу окуляра 1 нанесено перекрестие, соответствующее оси зрительной трубы. Поворотом призмы или зрительной трубы вокруг оси призмы совмещают оптическую ось с лучом. С поворачиваемым блоком связана шкала рефрактометра 2.

Рефрактометр лабораторный типа РЛ или РЛ-2 предназначен для определения показателей преломления жидкостей и концентрации веществ в водных растворах сахарного производства. Пределы измерения: по шкале сухих веществ – от 0 до 95 %; по шкале показателей преломления – от 1,300 до 1,540 (цена деления 0,001).

Рефрактометр РЛ (рис. 2) состоит из основания 1, на котором установлена колонка 2, несущая корпус прибора 3. К корпусу крепятся камеры Аббе: нижняя 5, в которой заключена измерительная призма, неподвижно закреплена на корпусе; верхняя камера 8, заключающая в себе осветительную призму, соединена шарниром 6 с нижней камерой и может поворачиваться относительно последней. Обе камеры Аббе полые и имеют штуцеры, с помощью которых они соединяются с термостатом. Для контроля температуры служит термометр, помещаемый в штуцер 9. На передней крышке корпуса имеются шкала 10 и рукоятка 11, несущая окуляр 12, в котором нанесены три визирных штриха. Перемещая рукоятку, совмещают границу светотени с визирной штриховой линией. На одной оси с рукояткой находится головка дисперсионного компенсатора 4. Источником света служит электролампа 7 мощностью 75...100 Вт (матовая) или естественное освещение.

Перед началом работы проверяют нулевую точку рефрактометра по значению показателя преломления дистиллированной воды (1,333).

## Приложение 4

### Плотность воды при различных значениях температуры

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$
10	0,9997	17	0,9988	24	0,9973
11	0,9996	18	0,9986	25	0,9971
12	0,9995	19	0,9984	26	0,9968
13	0,9994	20	0,9982	27	0,9965
14	0,9993	21	0,9980	28	0,9963
15	0,9991	22	0,9978	29	0,9960
16	0,9989	23	0,9976	30	0,9957

## Приложение 5

### Рефракция атомов и связей

Атом, атомная группа и особенности структуры	$R_D$
Водород	1,100
Кислород:	
в гидроксильной группе	1,525
эфирах	1,643
карбонильной группе	2,211
Углерод	2,418
Хлор	5,957
Бром	8,865
Йод	13,900
Двойная связь ( $\text{C}=\text{C}$ )	1,733
Тройная связь ( $\text{C}\equiv\text{C}$ )	2,398
Азот:	
в первичных аминах ( $\text{H}_2\text{NR}$ )	2,322
вторичных аминах ( $\text{HNR}_2$ )	2,502
третичных аминах ( $\text{HNR}_3$ )	2,840
имидах ( $\text{C}-\text{N}=\text{C}$ )	3,776
нитрилах ( $\text{N}\equiv\text{C}$ )	3,118
Фтор	0,997

## **Описание и порядок работы на универсальном сахариметре СУ-5**

**Сахариметр универсальный СУ-5** предназначен для определения концентрации сахарозы в растворах по углу вращения плоскости поляризации (рис. 1). Диапазон измерения угла вращения плоскости поляризации в международных сахарных градусах ( $^{\circ}\text{S}$ ) при длине волны 589,3 нм составляет 40...+130  $^{\circ}\text{S}$ .

С лицевой стороны измерительной головки сахариметра расположены лупа 1 для отсчета показаний по шкале и зрительная труба 2. С тыльной стороны измерительной головки находится механизм установки нониуса. В нижней части измерительной головки расположена рукоятка клинового компенсатора 3, вращением которой перемещают подвижный кварцевый клин и связанную с ним

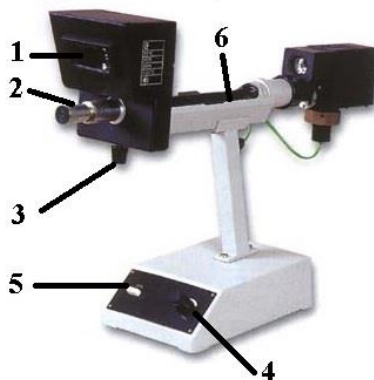


Рис. 1. Внешний вид универсального сахариметра СУ-5

шкалу. На основании установлены ручка резистора 4 для регулирования яркости поля зрения и кнопка 5 для включения осветителя. В верхней части сахариметра располагается кюветное отделение 6, в которое помещают поляриметрическую трубку.

Принцип работы сахариметра основан на способности сахарных растворов вращать плоскость поляризации проходящего через них поляризованного луча света. Угол вращения раствором плоскости поляризации луча света в объеме определенной толщины пропорционален концентрации раствора.

Световой поток, идущий от источника света через фильтр, конденсор, проходит через поляризатор, который преобразует его в поляризованный поток света, затем поток света проходит через полутеневую пластину, разделяющую его на две половины линией



раздела. Анализатор пропускает равные по яркости обе половины светового потока, и в поле зрения зрительной трубы, состоящей из объектива и окуляра, установленных после анализатора, наблюдаются две одинаковой яркости половины поля, разделенные тонкой линией и называемые полями сравнения.

При установке кюветы с раствором между поляризатором и анализатором нарушается равенство яркостей полей сравнения, так как исследуемый раствор поворачивает плоскость поляризации на угол, пропорциональный концентрации раствора.

Для уравнивания яркостей полей сравнения в сахариметре применен клиновый компенсатор, состоящий из подвижного кварцевого клина левого вращения и неподвижного контрклина правого вращения. Перемещением подвижного клина относительно контрклина устанавливают такую суммарную толщину клиньев по оптической оси, при которой компенсируется угол поворота плоскости поляризации раствора. При этом происходит уравнивание яркостей полей сравнения. Одновременно с подвижным клином перемещается шкала относительно неподвижного нониуса, на котором нанесено вправо и влево от нулевого по двадцать делений. Цена деления нониуса  $0,05^{\circ}\text{S}$ .

Установка нуля-пункта шкального устройства производится совмещением нулевого деления нониуса с нулевым делением шкалы с помощью механизма установки нуля-пункта. Принцип устройства механизма заключается в возможности перемещения нониуса вдоль шкалы с помощью юстировочного ключа на несколько делений вправо или влево относительно нулевого положения.

Измерение производят после установки кюветы с раствором в кюветное отделение по нулевому делению нониуса, фиксируя значение шкалы, соответствующее состоянию уравненной яркости полей сравнения. Шкала и нониус освещаются лампой через проекционную систему, состоящую из конденсора, объектива и коллатора.

Принципиальная оптическая схема клинового поляриметра (рис. 2) заключается в следующем. Световой поток от электролампочки 7 проходит через матовое стекло 8, предназначенное для рассеивания света, вместо матового стекла в оптическую систему может быть введен светофильтр 9.

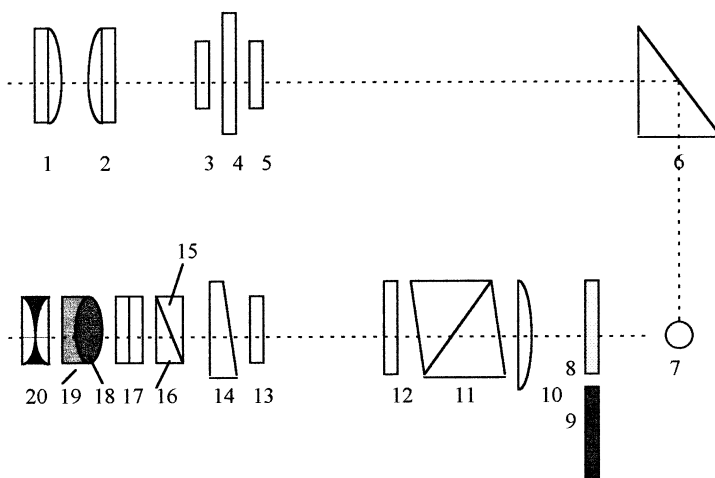


Рис. 2. Оптическая схема клинового поляриметра

Далее световой поток проходит конденсорную линзу 10, попадает в поляризатор 11 и выходит плоскополяризованным, за поляризатором ставят два защитных стекла 12 и 13, между которыми помещается поляризметрическая трубка с исследуемым раствором. В результате оптической активности раствора нарушается равенство освещенности поля зрения. Для уравнивания освещенности половины поля зрения имеется кварцевый компенсатор, состоящий из большого кварцевого клина левого вращения 14, контр-клина 15 и малого кварцевого клина правого вращения 16. За кварцевым компенсатором установлен анализатор 17. Зрительная труба, состоящая из объективов 18, 19 и окуляра 20, сфокусирована на выходную грань поляризатора 11. При помощи зрительной трубы можно рассмотреть в увеличенном виде линию раздела поля зрения прибора. Свет электролампочки 7 служит также для освещения шкалы 4 и нониуса 3, что достигается при помощи отражательной призмы 6 и защитного стекла 5, рассеивающего свет. Деление шкалы рассматривают в увеличенном виде при помощи лупы, состоящей из двух линз 1 и 2.

## Описание и порядок работы на спектрометрах IRPrestige-21 и IRAffinity-1

ИК-Фурье спектрометр IRPrestige-21 (рис. 1) является прибором высокого класса, соответствующим самым высоким современным стандартам, благодаря в том числе и беспрецедентно высокой чувствительности (соотношение сигнал/шум 40000:1).



Рис. 1. Внешний вид ИК-Фурье спектрометра IRPrestige-21

Уникальной особенностью данного ИК-спектрометра является оптическая система зеркал, выполненных из золота. Такая оптическая система позволяет свести к минимуму потери энергии в результате светорассеяния, по сравнению с обычными алюминиевыми зеркалами. Стабильность и воспроизводимость результатов измерений достигаются с по-

мощью запатентованных систем оптимальной динамической юстировки и поддержки гибких сопряжений интерферометра. Переключение рабочих областей инфракрасного излучения (NIR-MIR-FIR) осуществляется путем установки программно-распознаваемых светоделительных пластин с автоматической сменой источников излучения и детекторов.

Программное обеспечение IRSolution также автоматически распознает используемые приставки с включением необходимых меню и параметров измерений.

ИК-Фурье спектрометр IRAffinity-1 (рис. 2) обладает высочайшей чувствительностью (отношение сигнал/шум 30.000:1) и максимальным разрешением  $0,5 \text{ см}^{-1}$ . Наличие встроенного автоматического осушителя значительно повышает удобство в эксплуатации, а также долговременную стабильность работы прибора. Точность установки волновых чисел при снятии ИК-спектров обеспечивается включением в оптическую схему прибора высокомонокроматического источника излучения (He-Ne-лазера).



Рис. 2. Внешний вид ИК-Фурье спектрометра IRAffinity-1

Высокая чувствительность обеспечивается за счет керамического источника излучения высокой яркости и термостабилизированного детектора DLATGS. Юстировка элементов интерферометра выполняется с помощью программного обеспечения, которое входит в комплектацию прибора.

Программа IRSolution включает функции настройки ИК-спектрометра, сбора и обработки данных, количественный анализ, формирование собственных библиотек спектров, возможности идентификации соединений по собственным или стандартным библиотекам спектров и конвертации форматов спектральных файлов для использования различных поисковых систем. Встроенная библиотека ИК-спектрометра содержит более 300 спектров особо чистых органических и неорганических веществ, а также полимеров, которые часто идентифицируются как нежелательные примеси.

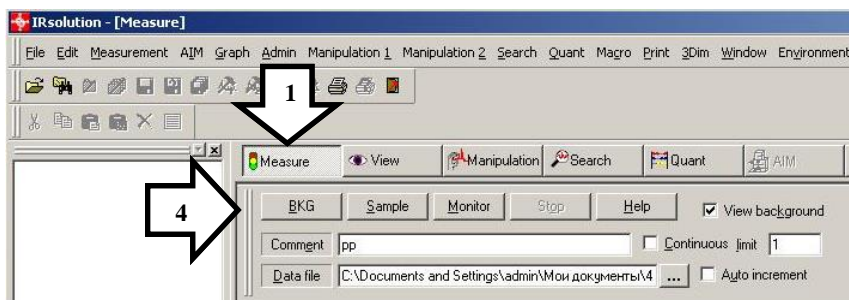
#### Технические характеристики

Характеристика	<b>IRPrestige-21</b>	<b>IRAffinity-1</b>
Спектральный диапазон	7800...350 см <sup>-1</sup> (опционально 12000...240 см <sup>-1</sup> )	7800...350 см <sup>-1</sup>
Оптическая схема	Однолучевая	
Источники излучения	Высокотемпературный керамический источник, галогеновая лампа	Высокотемпературный керамический источник
Светоделители	KBr – стандартно (опционально CsI-FIR, CaF <sub>2</sub> -NIR)	Пластика KBr с германиевым покрытием

Характеристика	IRPrestige-21	IRAffinity-1
Интерферометр	Быстро сканирующий типа Майкельсона со смежным углом в $30^\circ$ с электромагнитным приводом и цифровой динамической юстировкой. Герметизированный с контролем влажности	Типа Майкельсона с углом падения $30^\circ$ , электромагнитным приводом и динамической юстировкой; герметизированный с автоматическим осушителем
Детекторы	DLATGS (MIR, FIR) – стандартно (опционально MCT (MIR) и InGaAs (NIR))	Высокочувствительный термостабилизированный детектор DLATGS
Разрешение	0,5; 1; 2; 4; 8 или $16\text{ см}^{-1}$	
Соотношение сигнал/шум	$> 40000:1$ (для KRS-5, $4\text{ см}^{-1}$ , 1 мин, $2100\text{ см}^{-1}$ , пик к пику)	$> 30000:1$ (для KRS-5, $4\text{ см}^{-1}$ , 1 мин, $2100\text{ см}^{-1}$ , пик к пику)
Программное обеспечение	Управление всеми функциями настройки прибора, получения, накопления, обработки и отображения данных, библиотечный поиск спектров и их интерпретация, количественный анализ	

Порядок работы с приборами IRPrestige-21 и IRAffiniti-1.

1. Включите компьютер.
2. Включите прибор с помощью кнопки на передней стороне прибора
3. Откройте программу IRSolution
4. Перейдите в программе во вкладку Measure (шаг 1):



5. В верхнем меню выберите пункт Measurement, затем нажмите на команду Initialization (шаг 2):



6. Дождитесь появления трех зеленых индикаторов в правом углу программы (Humidity, Lamp, Laser).

7. Перед измерением спектра образца необходимо записать фоновый спектр. Для этого в кюветное отделение поместите растворитель без образца либо оставьте кюветное отделение пустым (фоном будет служить атмосферный воздух).

8. Назовите файл, при необходимости прокомментируйте.

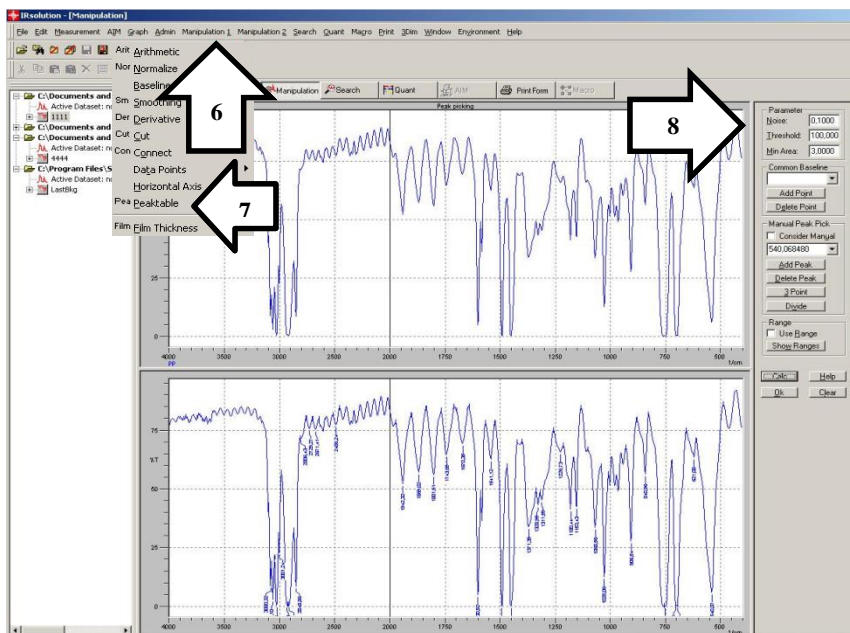
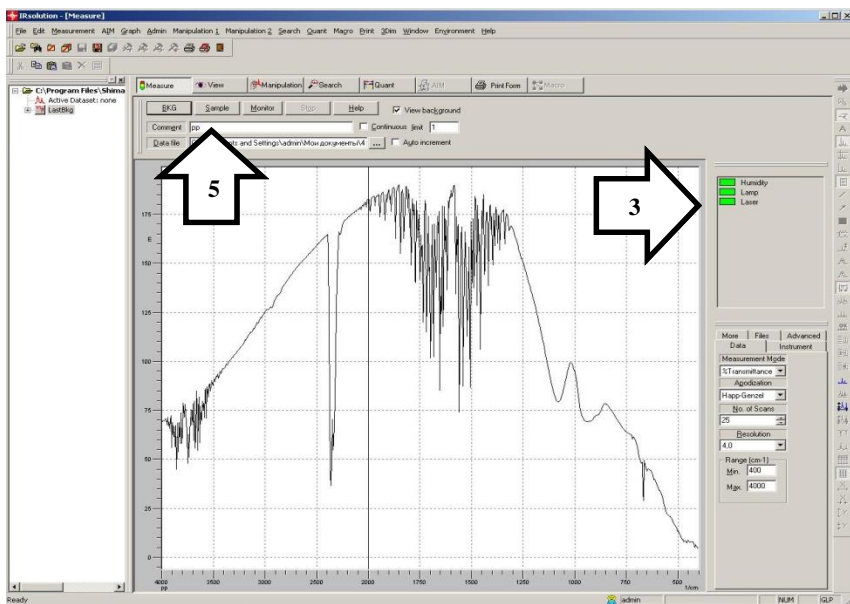
9. Задайте тип измерения (Absorbance, Transmittance), количество параллельных сканирований (оптимально 25...50) и диапазон измерения (оптимально 4000...400  $\text{cm}^{-1}$ ).

10. Выполните фоновое измерение (обычно фоном служит атмосферный воздух или кювета). Для этого нажмите кнопку «BKG» (шаг 4).

11. После окончания измерения фонового спектра вставьте измеряемый образец в кюветное отделение.

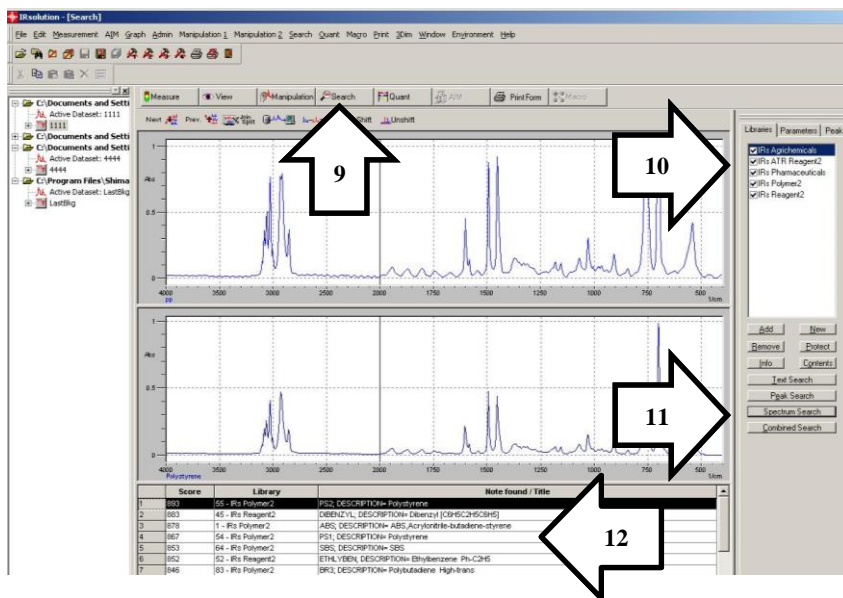
12. Перейдите во вкладку Measure (шаг 1).

13. Запишите спектр образца. Для этого нажмите кнопку Sample (шаг 5). При этом фон автоматически будет учитываться при измерении.



14. Для отображения значения пиков в верхнем меню выберите Manipulation 1, затем Peaktable (шаги 6, 7). Изменяя значения параметров поиска пиков можно увеличивать или уменьшать количество опознаваемых пиков (шаг 8).

15. Для поиска в библиотеке необходимо выбрать вкладку Search (шаг 9). Справа будут отображаться загруженные библиотеки спектров (шаг 10). Для выбора нужной библиотеки поставьте галочку. Для поиска спектра в библиотеке нажмите Spectrum Search (шаг 11). Внизу будут отображены вещества, которым наиболее подходит данный спектр (шаг 12). Вверху отображается записанный спектр образца; внизу – спектр выбранного из списка вещества. Найденные вещества располагаются в порядке убывания процента совпадения записанного спектра со спектром из библиотеки.



16. Для экспорта спектров в текстовые или табличные редакторы в верхнем меню выберите пункт Edit и далее Copy либо Copy all.

17. Для выключения сначала сохраните все изменения в файл спектров. Затем закройте программу, выключите прибор, выключите компьютер.

**Сетевой фильтр выключать нельзя!!!**



Краткие таблицы характеристических частот

Таблица 1

Группа	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$I^*_{\text{отн}}$	Отнесение и примечания
<b>С участием атома водорода</b>			
R(OH)	$3620 \pm 50$	с	$\nu(\text{OH})$ в неассоциированных молекулах при концентрации $C < 0,01$ м/л
	$3500 \pm 50$	с	В димерах
	$3300 \pm 100$	с	В полиассоциатах, широкая расплывчатая полоса
	$3500 \pm 100$	с	ВМС типа О-хлорфенола, резкая полоса, при разбавлении почти не меняется
	$2950 \pm 250$	сл	ВМС типа салицилового альдегида, широкая расплывчатая полоса, при разбавлении не меняется
(R)NH <sub>2</sub>	~3500	сл	Обычно две полосы $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ , соотношение между ними: $\nu_{\text{s}} = 0,876\nu_{\text{as}} + 345$
(R)NH <sub>2</sub>	~3400	ср	
	$1600 \pm 40$	ср	$\delta(\text{NH}_2)$
(R) <sub>2</sub> NH	$3330 \pm 20$	сл	$\nu(\text{NH})$
(R)NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	~3000	с	Две полосы в указанной области $\nu_{\text{as}}$ и $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$ – широкие
(R) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	$2500 \pm 200$	с	$\nu(\text{NH})$ широкая полоса вступает в резонанс Ферми с обертонами
≡CH	~3300	ср	$\nu(\text{CH})$
	$650 \pm 50$	ср	$\delta(\text{CCH})$
=CH <sub>2</sub>	~3085	ср	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
	~2975	ср	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
	~420		$\delta(\text{CH}_2)$
	~910	с	$\pi(\text{CH}_2)$
R-CH <sub>3</sub>	2960 и 2870	с, ср	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ , $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
R-CH <sub>2</sub> -R	~2925 и 2850	с, с	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ , $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$

Продолжение табл. 1

Группа	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$I^*_{\text{отн}}$	Отнесение и примечания
<b>С участием тройных и алленовых связей</b>			
$(\text{R})\text{C}\equiv\text{N}$	$2235 \pm 25$	с-ср	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , при сопряжении понижается, при комплексообразовании повышается
$\text{RN}_2^+$	$2260 \pm 20$		Валентные колебания диазониевой группы
$\text{RN}_3$	$2140 \pm 20$		Валентные колебания $\text{N}_3$ в азидах
$\text{C}\equiv\text{C}$	$2120 \pm 20$	сл	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ в концевом положении
	$2130 \pm 30$	оч. сл	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ в центральном положении
$\text{C}=\text{C}=\text{C}$	$\sim 1950$		Колебания алленовой группы, иногда расщепляется
$(\text{R})\text{N}=\text{C}=\text{O}$	2260	оч. сл	Колебания изоционатной группы
$(\text{R})\text{S}-\text{C}=\text{N}$	$2160 \pm 20$	с	Колебания тиоцианатной группы
$(\text{R})_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$	2150		Колебания в кетенах
$\text{RC}\equiv\text{O}^+$	$2250 \pm 50$	оч. с	$\nu(\text{C}=\text{O})$ в катионах ацилия
<b>С участием двойных связей и ароматических колец</b>			
$\text{RHC}=\text{CH}_2$	$\sim 1645$	ср	$\nu(\text{C}=\text{C})$ . Интенсивность увеличивается, если двойная связь непосредственно соединена с O, Cl и т.д. При сопряжении с $\text{C}=\text{C}$ , $\text{C}=\text{O}$ и т.д. расщепляется на две и более полосы
$\text{RC}=\text{CH}_2$	$\sim 1655$	ср	
цис- $\text{RHC}=\text{CHR}$	$\sim 1660$		
транс- $\text{RHC}=\text{CHR}$	$\sim 1675$	сл	
$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$	$\sim 1670$	сл	
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$	$\sim 1670$	сл	
$\text{C}=\text{C}$ аромат. кольца	$\sim 1600$ $\sim 1580$ $\sim 1500$ $\sim 1450$	ср - сл	Различные колебания ароматического кольца. Интенсивность возрастает при сопряжении с заместителем. Полоса $1580 \text{ см}^{-1}$ присутствует только в сопряженных системах, особенно сильна при п-замещении, например $\text{CH}_3\text{SOC}_6\text{H}_4\text{OSCH}_3$

Продолжение табл. 1

Группа	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$I^*_{\text{отн}}$	Отнесение и примечания
$\text{R}'\text{R}''\text{C}=\text{O}$	$1730 \pm 80$	с	$\nu(\text{C}=\text{O})$ , в этот интервал укладывается большая часть карбонильных соединений. Комплексообразование понижает $\nu(\text{C}=\text{O})$ на $20 \dots 15 \text{ см}^{-1}$ . Влияние замещения на $\nu(\text{C}=\text{O})$ разобрано в табл. 2
$\text{R}'\text{R}''\text{C}=\text{N}-\text{R}$	$1660 \pm 30$	ср - с	$\nu(\text{C}=\text{N})$ в открытой цепи. Сопряжение приводит к смещению в низкочастотную сторону. Комплексообразование может как снижать, так и повышать $\nu(\text{C}=\text{N})$
$-\text{C}=\text{N}-$ (цикл.)	$1580 \pm 30$	сл - ср	$\nu(\text{C}=\text{N})$ в цикле. Сильно взаимодействует с $\nu(\text{C}=\text{C})$ , имеется несколько полос с колебаниями $\text{C}=\text{N}$
$-\text{N}=\text{N}-$	$1600 \pm 30$	сл - ср	$\nu(\text{N}=\text{N})$ в азосоединениях. В азотных гетероциклах значение то же, что и для $\nu(\text{C}=\text{C})$ и $\nu(\text{C}=\text{N})$ кольца
$(\text{R})\text{N}=\text{O}$	$1550 \pm 50$	с	$\nu(\text{N}=\text{O})$ , частота сильно зависит от характера заместителей – донорные понижают ее, акцепторные повышают, комплексообразование понижает
$(\text{RR}'\text{R}'')\text{N} \rightarrow \text{O}$	$1275 \pm 25$	с	$\nu(\text{N} \rightarrow \text{O})$ в окислах пиридинов и др. донорные заместители понижают, акцепторные повышают $\nu(\text{N} \rightarrow \text{O})$ . При комплексообразовании понижается
	$1280 \pm 30$	с	$\nu(\text{N} \rightarrow \text{O})$ в окисях алифатических аминов
$(\text{R})\text{O}-\text{N}=\text{O}$	$1640 \pm 40$	оч. с	$\nu(\text{N}=\text{O})$ в нитритах, обертоны $3300 \text{ см}^{-1}$
	$830 \pm 20$	с	$\nu(\text{N}-\text{O})$
	$620 \pm 70$	с	$\delta(\text{ONO})$
$(\text{R})-\text{NO}_2$	$1555 \pm 10$ $1370 \pm 10$	с	$\nu_{\text{ас}}(-\text{NO}_2)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ в алифатических нитросоединениях
	$1540 \pm 10$ $1350 \pm 10$	с	Тоже в ароматических нитросоединениях
$(\text{R})\text{ONO}_2$	$1630 \pm 20$ $1335 \pm 75$	с	$\nu_{\text{ас}}$ и $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ в ковалентных нитратах

Продолжение табл. 1

Группа	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$I^*_{\text{отн}}$	Отнесение и примечания
$(\text{R})_3\text{P}=\text{O}$	$1335 \pm 75$	оч. с	$\nu(\text{P}=\text{O})$ в фосфорилгалогенидах
	$1255 \pm 25$	с	То же в эфирах-фосфатах, фосфонатах, фосфинатах
	$1175 \pm 25$		То же в фосфиоксидах $\text{R}_3\text{PO}$
	$1175 \pm 25$	с	То же в амидах кислот и окисях фосфинов. Комплексообразование понижает $\nu(\text{PO})$ на $20 \dots 100 \text{ см}^{-1}$
$(\text{R})_3\text{P}=\text{S}$	$725 \pm 25$	ср - сл	$\nu(\text{P}=\text{S})$ , малохарактеристична
$(\text{R})_2\text{S}=\text{O}$	$1050 \pm 10$		$\nu(\text{S}=\text{O})$ в сульфоксидах, обычным образом зависит от характера заместителя. При координации по O понижается, по S – повышается
$(\text{R})_2\text{SO}_2$	$1380 \pm 70$	с	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ в сульфонах, сульфонидах, сульфохлоридах
	$1120 \pm 10$		
	$1200 \pm 50$ $1045 \pm 35$	с	То же в сульфокислотах
<b>С участием одинарных связей*</b>			
C–C	$1050 \pm 10$	с - ср	C–C связи. Обычно наблюдается несколько полос. Для целей идентификации не применяется
C–O–C	$1105 \pm 45$	с	$\nu_{\text{as}}(\text{C–O–C})$ в ациклических эфирах
C–O–C	$1050 \pm 10$	с	$\nu_{\text{as}}(\text{C–O–C})$ в алкилариловых и алкилвиниловых эфирах
C–O(H)	$\sim 1050$	ср	$\nu(\text{C–O})$ соответственно в первичных, вторичных и третичных спиртах, указания ориентировочны
	$\sim 1100$		
	$\sim 1150$		
C–O(H)	$1200 \pm 20$		$\nu(\text{C–O})$ в фенолах
C–N	$1305 \pm 55$	с	$\nu(\text{C–N})$ в ароматических аминах и амидах
	$1230 \pm 50$	ср	$\nu(\text{C–N})$ в алифатических аминах и амидах
	$870 \pm 10$	ср	$\nu(\text{C–N})$ в нитросоединениях
C–F	$1050 \pm 50$	с	В монофторзамещенных
	$1250 \pm 150$	оч. с	В ди- и полифторзамещенных. Чем выше степень замещения, тем выше частота

Окончание табл. 1

Группа	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$I^*_{\text{отн}}$	Отнесение и примечания
C–Cl	$725 \pm 25$	с	В монохлорзамещенных. В полихлорзамещенных выше – до $800 \text{ см}^{-1}$
C–Br	$650 \pm 30$	с	–
C–I	500	с	–
P–O	1000	ср	В ароматических соединениях
Si–CH <sub>3</sub>	$800 \pm 50$	оч. с	Наблюдается наряду с $\delta(\text{CH}_3)$ при $1360 \text{ см}^{-1}$
Si–Ph	1430 $1115 \pm 25$	оч. с оч. с	Точное отнесение неизвестно
P–O–C	$1040 \pm 10$	оч. с	В алифатических эфирах
	$1215 \pm 25$	ср	В ароматических эфирах

\*Колебания с участием одинарных связей обычно малохарактеристичны, что следует учитывать при идентификации функциональных групп.

Характер спектра в области  $2000 \dots 1700 \text{ см}^{-1}$  для различных типов замещения в бензольном кольце:

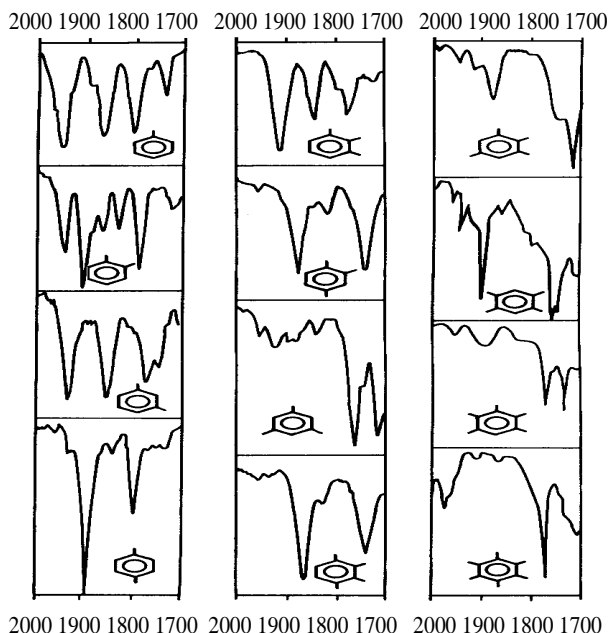


Таблица 2

Смещение полосы  $\nu(\text{C}=\text{O})$  при варьировании заместителя  
(исходное соединение: диалкилкетон  $\nu_0 = 1715 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ )

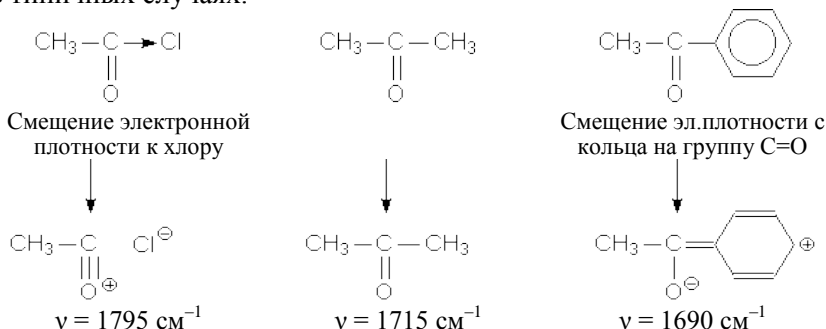
X в $\text{CH}_3\text{COX}$	$\Delta \nu, \text{см}^{-1}$	X в $\text{CH}_3\text{COX}$	$\Delta \nu, \text{см}^{-1}$
$\text{CH}=\text{CHR}$	-48	$\text{CH}_2\text{Cl}$	0 ... +25
$\text{C}_6\text{H}_5$	-20	$\text{CHCl}_2$	0 ... +45
H	+10	$\text{RCO}$	+5 ... +10
Hal	+80	Цикло- $\text{C}_3\text{H}_5$	-20
OR	+20	Цикло- $\text{C}_5\text{H}_9$	+30
ОН (мономерн.)	+45	Цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}$	0
ОН (димерн.)	-5	Цикло- $\text{C}_7\text{H}_{13}$	-10
$\text{NH}_2$ (мономерн.)	-25		

### Частоты колебаний карбонильной группы

Частоты характеристических колебаний карбонильной группы хорошо изучены. В спектрах это колебание проявляется интенсивной полосой поглощения в области приблизительно от  $1650$  до  $1800 \text{ см}^{-1}$ . Частота поглощения весьма сильно зависит от электронодонорных и акцепторных свойств заместителей при  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -группе.

Удобно в качестве исходной частоты выбрать частоту в насыщенных алифатических кетонах (например, ацетоне) –  $1715 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ .

При замене алкильных групп на более акцепторные частота поглощения будет повышаться, на более донорные – понижаться. При этом необходимо учитывать результат налегания этих двух эффектов – сопряжения и индукционного. Приведенные ниже структуры схематически указывают на причину смещения  $\nu(\text{C}=\text{O})$  в типичных случаях.



## Описание и порядок работы на рН-метре «Эксперт-001»

Анализатор для определения рН состоит из измерительного преобразователя (см. рисунок) и комбинированного стеклянного электрода, чувствительного к концентрации (точнее к активности) ионов водорода. Прибор позволяет определить значения рН исследуемых растворов с точностью  $\pm 0,05$ .



Ионометрическое измерение рН раствора производится в режиме «рН-метр-иономер» и включает следующие этапы.

**Подготовка прибора.** Перед началом работы подключите стеклянный и хлорсеребряный электроды (или комбинированный электрод) к измерительному входу прибора. Обязательно промойте электроды. Осушите фильтровальной бумагой.

### Выбор измерительного иона.

Включите анализатор, нажав кнопку «ВКЛ» и не отпуская ее несколько секунд. На дисплее появится:

**«Выбор режима».** Через несколько секунд появится надпись: **«рН-метр-иономер»**. После этого нажмите кнопку «ИОН» и кнопками «<» «>» выберите рН. Нажмите кнопку «ВВОД». На дисплее появится: **«рН-метр-иономер»**. После этого приступайте к калибровке прибора.

**Калибровка.** Для калибровки используются буферные растворы с рН 9,18, 6,86, 4,01, 1,65. В отдельные стаканчики на 50 мл налейте по 30 мл каждого из буферных растворов соответственно. Опустите электрод в стаканчик с буферным раствором 9,18 (калибровку надо начинать с раствора с большим рН, последователь-

но переходя к растворам с меньшим рН). Измерение проводите, погрузив электрод в раствор не менее чем на 30 мм.

*Электрод не должен касаться дна и стенок стакана!*

Действие	Результат
Нажмите «КЛБ». На дисплее появится надпись	<b>x.xxx рХ рН xxxx.x мВ n1</b>
Нажмите кнопку «N» на дисплее появится	<b>Число точек</b>
Установите количество точек калибровки «4» кнопками «<» ">» и нажмите «ВВОД». На дисплее появится	<b>x.xxx рХ рН xxxx.x мВ n1</b>
Нажмите кнопку «ЧИСЛ». На дисплее появится	<b>Введите число</b>
Наберите на клавиатуре число 9.18 и нажмите «ВВОД». Появится запрос	<b>Ввод изменения? Да - ВВОД Нет - ОТМ</b>
Нажмите «ВВОД». Появится надпись	<b>9.18 рХ рН xxxx.x мВ n1</b>
Нажмите «ИЗМ». Появится надпись	<b>Калибр. рХ 00:02 xxxx.x мВ</b>
Начинается измерение эдс и отсчет времени.	
После того как значение эдс установится (будет изменяться не более чем $\pm 1,5$ мВ/мин), но не раньше чем через 1 мин нажмите кнопку «ВВОД». На дисплее появится запрос	<b>Ввод изменения? Да - ВВОД Нет - ОТМ</b>
Нажмите «ВВОД». Появится надпись	<b>9.18 рХ рН xxxx.x мВ n1</b>

После измерения выньте электрод из измеряемого раствора, промойте дистиллированной водой и осушите его фильтровальной бумагой. Далее электрод поместите в стаканчик со следующим раствором с рН 6,86. Перейдите ко второй точке калибровки. Для этого кнопкой «>» установите на дисплее окно с обозначени-



ем **n2** в нижней строке. Калибровка по второму и остальным стандартным растворам проводится так же, как и для первого стандартного раствора.

После окончания калибровки нажмите кнопку «ОТМ».

На дисплее появится надпись: **Выбор режима  
рН-метр-иономер.**

**Просмотр внесенных в память прибора градуировок.** Для просмотра ранее внесенных в память измерительного прибора калибровок нажмите кнопку «ИОН» и кнопками «<» ">» выберите «рН». Нажав кнопку «ВВОД» выйдете в режим рН-метр-иономер. Нажмите кнопку «КЛБ». На дисплее появится значение первой точки калибровки. С помощью кнопки «>» можно просмотреть все следующие точки.

По окончании просмотра нажмите «ОТМ», на дисплее появится: **Выбор режима рН-метр-иономер**

**Измерение рН растворов.** Выберите режим работы рН-метр-иономер. Нажмите кнопку «ИОН» и кнопками «<» ">» выберите рН. Нажмите кнопку «ВВОД» и выйдете в режим рН-метр-иономер. Опустите подготовленный электрод в испытуемый раствор, нажмите кнопку «ИЗМ». На дисплее появится: **рН 00:02 xxxx.x мВ**

Начнется измерение эдс и отсчет времени измерения. Если на дисплее появляется значение эдс в мВ, а не величина рН испытуемого раствора, нажмите кнопку «рХ». После окончания измерения рН испытуемого раствора нажмите кнопку «ОТМ», вы снова выйдете в режим **рН-метр-иономер.**

**Окончание работы.** По окончании работы прибор отключите кнопкой «ОТКЛ», промойте электрод дистиллированной водой, высушите фильтровальной бумагой и поместите в стаканчик с раствором КСl.

## Приложение 10

### Значения $pOH^-$ в водных растворах NaOH при температуре 25 °C

$C$ , моль/л	$f$	$C$ , моль/л	$pOH^-$	$C$ , моль/л	$f$	$C$ , моль/л	$pOH^-$
0,01	0,905	0,00905	+2,0434	0,50	0,690	0,34500	+0,4622
0,02	0,871	0,01742	+1,7590	1,00	0,678	0,67800	+0,1688
0,05	0,818	0,04090	+1,3883	2,00	0,709	1,41800	-0,1517
0,10	0,766	0,07660	+1,1158	3,00	0,784	2,35200	-0,3715
0,20	0,727	0,14540	+0,8374				

## Приложение 11

### Описание и порядок работы на кондуктометре «Эксперт-002»

Кондуктометр предназначен для определения удельной электропроводности ( $\kappa$ ), температуры и расчетов по результатам  $\kappa$ , приведенной к температуре. Он представляет собой измерительный блок, соединенный с выносным кондуктометрическим датчиком. Прибор позволяет определить значения температуры исследуемых растворов в диапазоне от +5 до +55 °C с точностью до 0,1 и удельную электропроводность с точностью до 0,001 мкСм/см (в зависимости от измеряемого диапазона). В основу измерения удельной электропроводности растворов положен контактный метод измерения с использованием четырехэлектродной кондуктометрической ячейки. На токовые электроды ячейки подается переменное напряжение, на двух потенциальных электродах измеряют амплитуду напряжения и ток, проходящий через всю систему. По этим показаниям с учетом постоянной ячейки автоматически рассчитывают значение  $\kappa$ .

В основу измерения температуры положена зависимость сопротивления термочувствительного элемента при постоянном токе от температуры.

Органы управления работой кондуктометра представлены клавиатурой, расположенной на лицевой панели измерительного блока (см. рисунок).



Клавиатура

**Подготовка прибора.** Перед началом работы подключите кондуктометрический детектор к измерительному входу прибора, включите прибор в сеть.

**Проведение измерения.** Включите кондуктометр нажатием и удержанием в течение 2 с кнопки «ВКЛ».

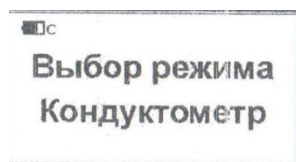
На дисплее индикатора последовательно появятся надписи:



где в нижней строке указывается номер версии программного обеспечения прибора. Далее появится информация о степени разряда аккумулятора:



Далее



Через некоторое время автоматически начнется измерение удельной электропроводности и температуры. При этом на дисплее появится следующая информация:



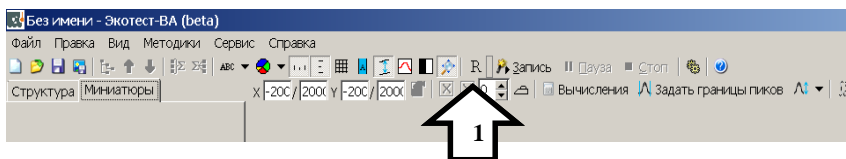
В верхней строке выводится символ состояния аккумулятора, название текущего режима измерения «Кондуктометр» и показания таймера (времени с начала измерения). Во второй строке в круглых скобках выводится номер поддиапазона от 1 до 7, выбираемый прибором автоматически и результат измерения температуры в °C. В нижней строчке крупным шрифтом выводится результат измерения удельной электропроводности.

По умолчанию кондуктометр выполняет измерение удельной электропроводности в режиме автоматического выбора поддиапазона измерения.

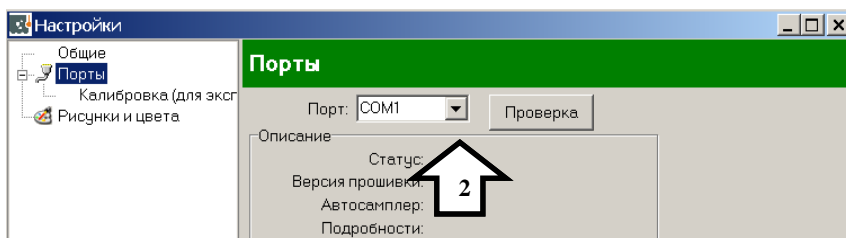
**Окончание работы.** По окончании работы прибор необходимо отключить кнопкой «ОТКЛ», промыть датчик дистиллированной водой и высушить фильтровальной бумагой.

## Порядок работы на анализаторе Экотест-ВА

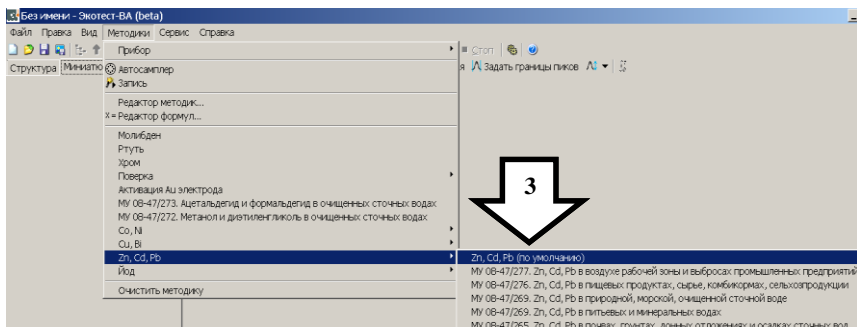
1. Включите компьютер.
2. Включите прибор с помощью тумблера на задней стороне прибора.
3. Откройте программу VA2.
4. Соедините с прибором, нажав на кнопку «R» (шаг 1):



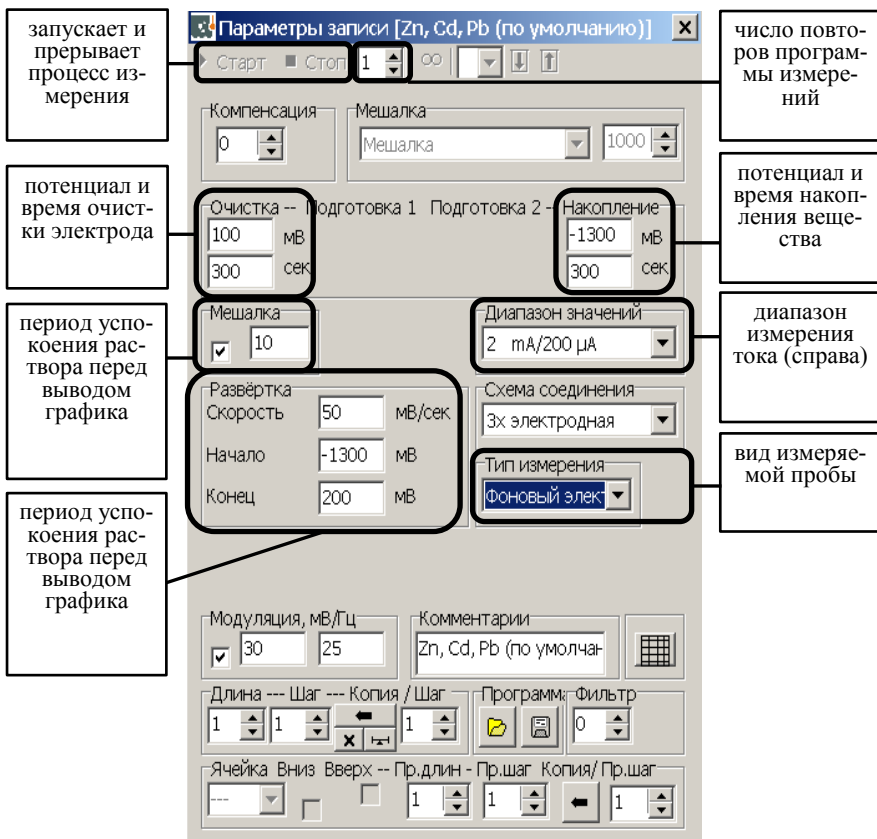
Если прибор не соединяется, то надо выбрать другой порт. Во вкладке «Сервис» выбрать «Настройки», затем «Порты» (шаг 2):



5. Во вкладке «Методики» выбрать методику на Zn, Cd, Pb (по умолчанию) или другую в зависимости от объекта исследования (шаг 3):



6. Появиться окно параметров измерения. Выставьте параметры, как показано на рисунке ниже. Для записи фона – выбрать в типе измерения *Фоновый электролит*, для записи пробы – выбрать *Проба*, для записи пробы с добавкой – выбрать *Добавка1*.



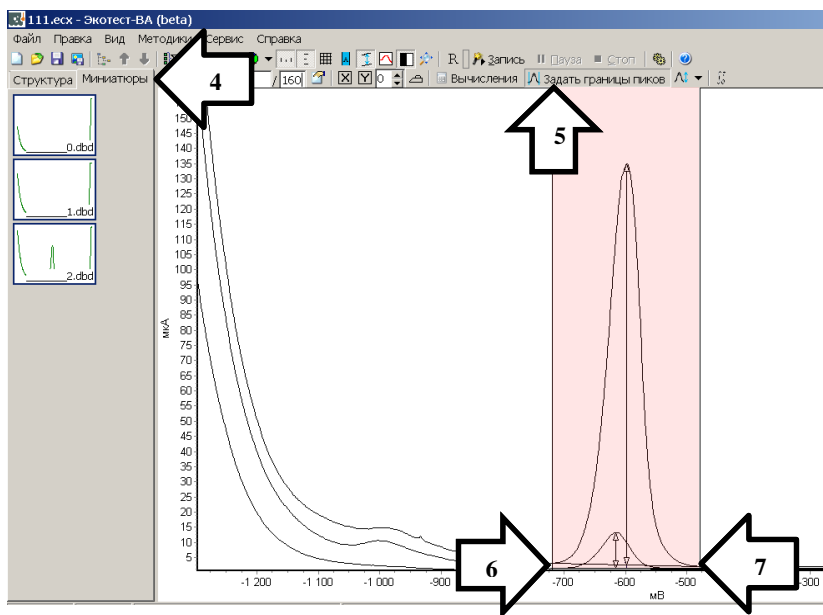
7. Сохраните данные в файл с вашим названием: *Файл – Сохранить как*. Периодически при получении новых данных выполняйте сохранение: *Файл – Сохранить*.

8. Проверьте правильно ли установлены электроды. Если не используется вращательный измерительный электрод, измерительный стакан поместите на магнитную мешалку с магнитом.

Опустите электроды в соответствующий раствор: дистиллированная вода с фоновым электролитом, проба с фоновым электролитом, проба с фоновым электролитом и добавкой. Выполните поочередно измерения, выбрав предварительно *Тип измерения* и нажав кнопку «Старт». Аналитический пик кадмия должен быть в районе  $-600$  мВ, свинца  $-400$  мВ, меди  $-100$  мВ.

9. Для отображения всех трех вольтамперограмм на одном рисунке слева в разделе Миниатюры, зажав клавишу Shift, выберите с помощью левой клавиши мыши необходимые вольтамперограммы (шаг 4).

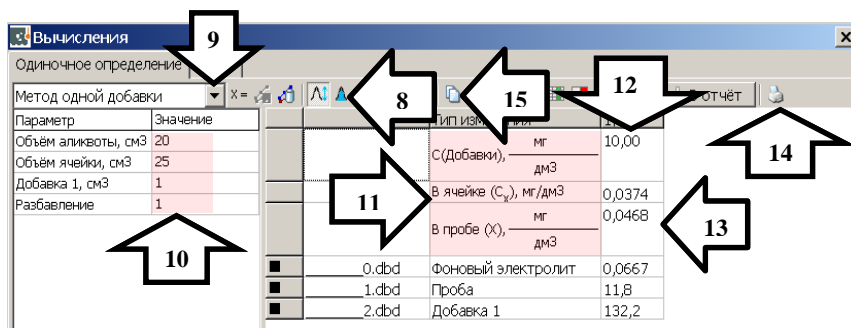
10. Для автоматического вычисления высоты или площади пика выбранных вольтамперограмм нажмите *Задать границы пиков* (шаг 5) и, зажав левой кнопкой мыши начальное значение пика, выделите необходимый диапазон (шаги 6, 7), в пределах которого программа будет проводить вычисления.



11. Для автоматического вычисления высоты или площади пика выбранных вольтамперограмм нажмите *Задать границы пиков* (шаг 5) и, зажав левой кнопкой мыши начальное значение пика, выделите необходимый диапазон (шаги 6, 7), в пределах которого программа будет проводить вычисления.

выделите необходимый диапазон (шаги 6, 7), в пределах которого программа будет проводить вычисления.

12. Для выполнения вычисления концентрации измеряемого элемента нажмите *Сервис – Вычисления*. Появится окно вычисления. Выберите, по какой величине вести расчет: площадь или высота пика (шаг 8). Выберите, как выполнялось измерение (шаг 9). Обычно методом одной добавки. Введите значения параметров: объем аликвоты – объем пробы взятый для анализа; объем ячейки – общий объем раствора пробы с фоновым электролитом; объем добавки и коэффициент разбавления (без разбавления ставят значение 1) (шаг 10).



Укажите размерность концентрации добавки, желаемую размерность концентрации элемента в ячейки и пробе (обычно мг/л или мкг/л для водных объектов) (шаг 11). Введите концентрацию добавки согласно выбранной размерности (шаг 12). При правильном вводе всех значений программа автоматически рассчитает концентрацию в пробе (шаг 13). Сохраните измерения.

13. Полученные данные можно распечатать, нажав печать (шаг 14), или сохранить в буфер обмена (шаг 15). Для копирования графика в главное меню нажмите *Правка – Копировать диаграмму в буфер обмена*.

14. По окончании измерения закройте программу. Все электроды сполосните дистиллированной водой и оботрите фильтровальной бумажкой. Электрод сравнения отсоедините и поместите в раствор хлорида калия.



### Порядок работы на жидкостном хроматографе «Стайер»

Базовая ионная хроматографическая система предназначена для анализа неорганических анионов в водах различного происхождения и водных растворах.

Ионный хроматограф «Стайер» предназначен для качественного и количественного анализа неорганических  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^+$  и др. и органических ионов в водных растворах и водах различного происхождения (природных, сточных, питьевых, в т.ч. бутилированных). В лабораторном практикуме комплектуется кондуктометрическим и спектрофотометрическим детекторами (см. рисунок).



Жидкостной хроматограф «Стайер»

Спектрофотометрический детектор UVV-104M представляет собой одноволновой спектрофотометрический детектор с ручной установкой длины волны, работающий в диапазоне длин волн 190...600 нм. В детекторе установлен монохроматор с голографической вогнутой решеткой высокого разрешения. Детектор комплектуется высококачественной дейтериевой лампой Westinghouse IST WL 24198 с гарантированным ресурсом работы не менее 1000 часов. Для предотвращения образования пузырьков газа в колонку и детектор, хроматограф обязательно комплектуется дегазатором.

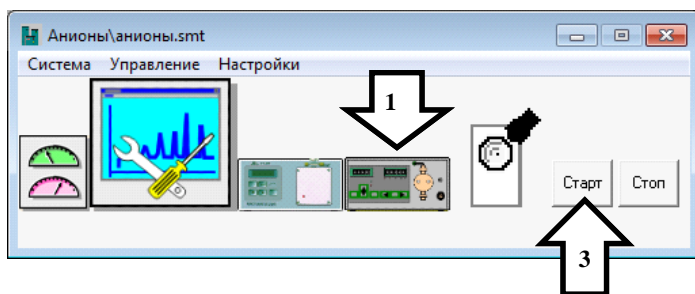
Кондуктометрический детектор CD-510 работает в диапазоне измерения сопротивления ячейки  $50...10^7$  Ом. Для дополнительной стабилизации температуры элюат термостатируется на входе в ячейку в полимерном капилляре (0,25 мм ID) с суммарным «мертвым» объемом (включая объем ячейки), не превышающим 70 мкл, что позволяет использовать инструмент для работы с колонками с внутренним диаметром от 2 мм. Специализированная конструкция ячейки с электродами из нержавеющей стали предотвращает газобразование, снижая тем самым шум детектора.

### **Порядок работы**

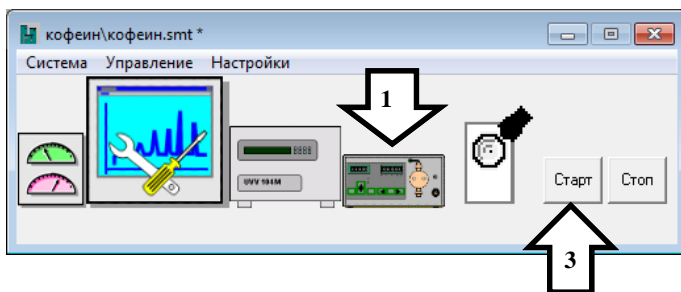
1. Включите компьютер и все блоки хроматографа (выключатели находятся на задней панели блоков).
2. Залейте свежую порцию элюента в резервуар для подвижной фазы.
3. При определении кофеина включите блок дегазатора и блок термостата (установить температуры 30 °C и начать термостатирование).
4. Наденьте на промывочный клапан шприц, открутите клапан на 1–2 оборота (против часовой стрелки) и нажмите на блоке кнопку «Промывка». Прокачайте через насос 15 мл. Нажмите кнопку «Стоп». После остановки насоса закройте промывочный клапан.
5. Выставьте на блоке насоса стрелками вверх и вниз скорость потока 0,2 мл/мин. Нажмите кнопку «Пуск». *Категорически запрещается нажимать кнопку «Промывка» при закрытом промывочном клапане!*

Убедитесь, что давление в системе стабильно (варьируется в диапазоне  $\pm 2$  атм.). Постепенно доведите скорость подачи подвижной фазы до 1,2 мл/мин (при определении анионов), увеличивая поток на 0,2 мл/мин каждые 2–3 мин. Давление будет на уровне примерно 40 атм. При определении кофеина скорость потока составляет 0,8 мл/мин.

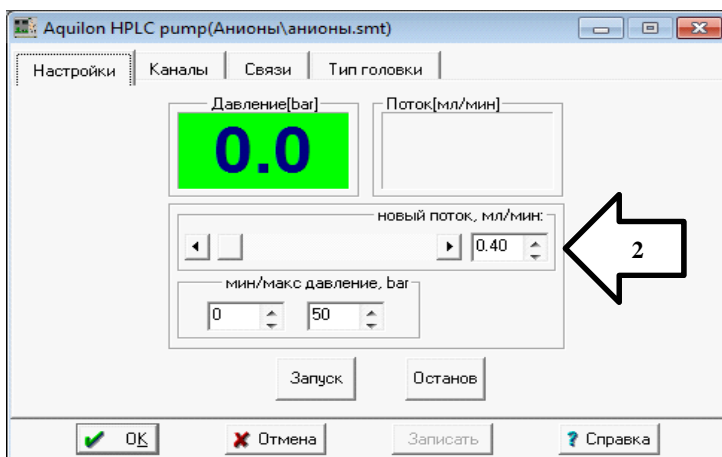
6. Запустите программу на рабочем столе «Мультихром». Введите имя пользователя «1» и пароль «1»:



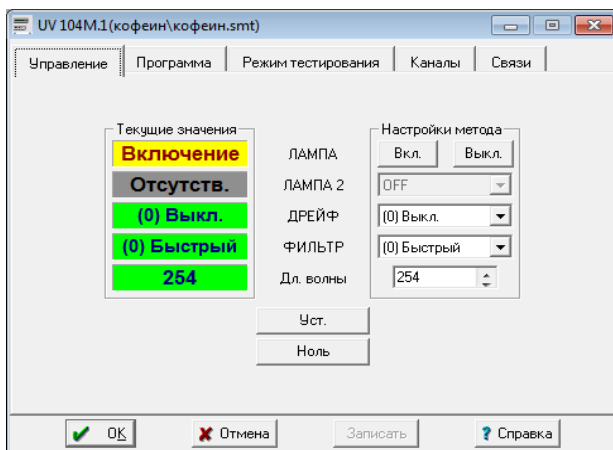
При определении кофеина окно имеет следующий вид:



В основном открывшемся окне выберите двойным кликом блок насоса (шаг 1). При определении анионов установите актуальную скорость потока 1,2 мл/мин (шаг 2) и нажмите «Запуск» а затем «ОК». Скорость потока можно задавать из открывшегося окна.



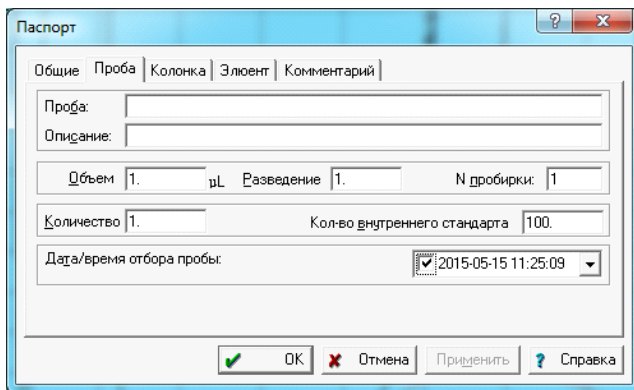
7. При определении кофеина двойным щелчком на блоке детектора (третий слева) откроется окно, в котором включите лампу и установите нужную длину волны 254 нм, нажмите «ОК»:



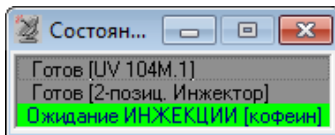
8. После выхода на скорость 1,2 мл/мин (0,8 мл/мин) необходимо дать системе уравновеситься около 20 мин (при определении анионов электропроводность должна быть ниже 100 мкСм/см, при определении кофеина базовая линия должна выйти на прямую).

9. Приготовьте стандартные образцы анионов (кофеина) с требуемой концентрацией каждого. *Отфильтруйте, используя мембранный нейлоновый фильтр с размером пор 0,22 мкм!*

10. Для запуска анализа нажмите кнопку «Старт» (шаг 3). Откроется окошко ввода информации об образце:



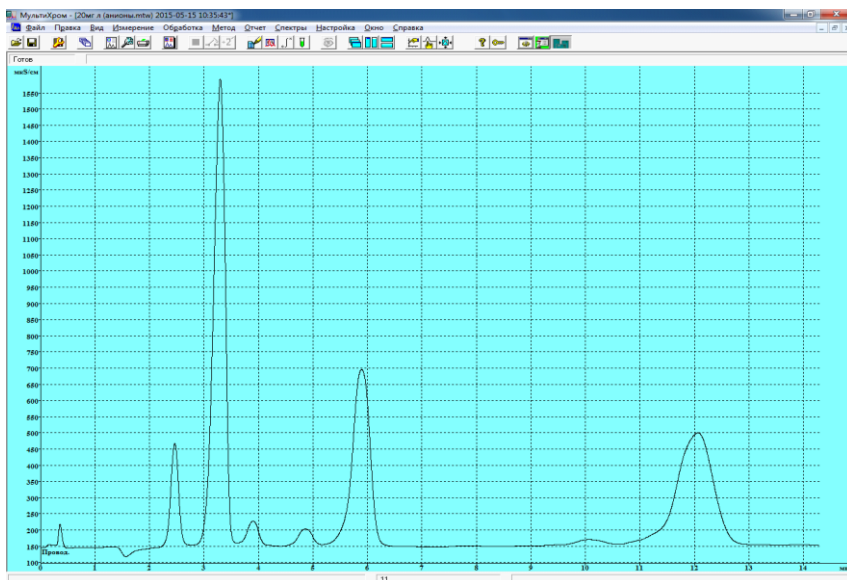
Дайте название пробы и ее описание в случае необходимости и нажмите «ОК». Состояние системы перейдет в режим ожидания (зеленый цвет надписи):



Отфильтрованный образец отберите в заранее промытый деионизованной водой стеклянный шприц с тупой иглой. Следите за отсутствием пузырьков воздуха в шприце. Необходимо отобрать примерно 200 мкл.

11. Убедитесь, что кран-переключатель ручного инжектора находится в положении «LOAD». Вставьте шприц в игольный порт до упора. Введите образец в петлю так, чтобы в шприце осталось 50 мкл. Переведите кран переключателя в положение «Inject» до упора. В этот момент в окошке с хроматограммой на белом фоне произойдет изменение фона на синий. Это свидетельствует о начале записи данных.


12. Спустя 14 мин хроматограмма будет готова. Она имеет следующий вид:




13. После окончания записи переведите кран-переключатель обратно в положение «LOAD». Промойте шприц деионизованной водой.

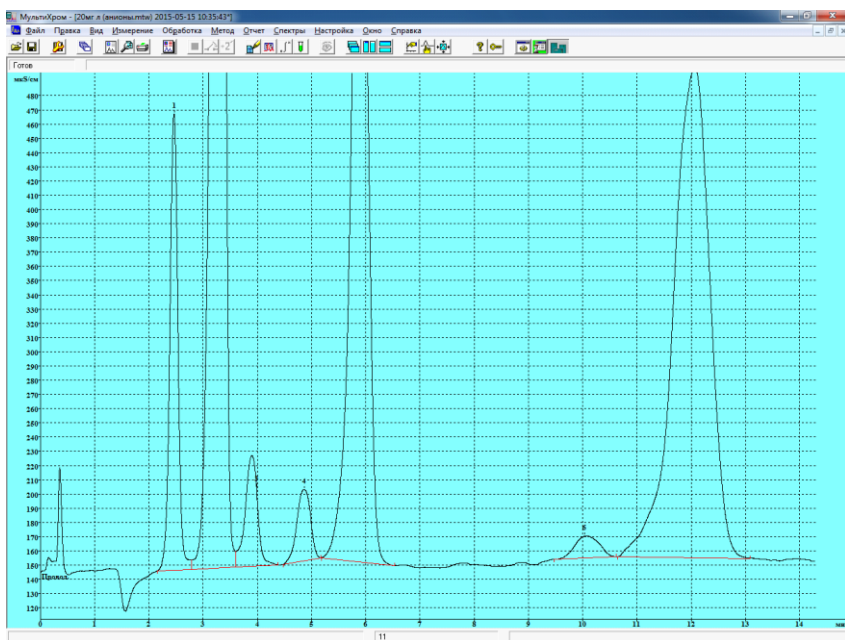
14. Проведите анализ всех оставшихся стандартных растворов.


15. Пока идет анализ можно приступить к обработке хроматограмм. Откройте файл с уже проанализированным стандартным образцом.

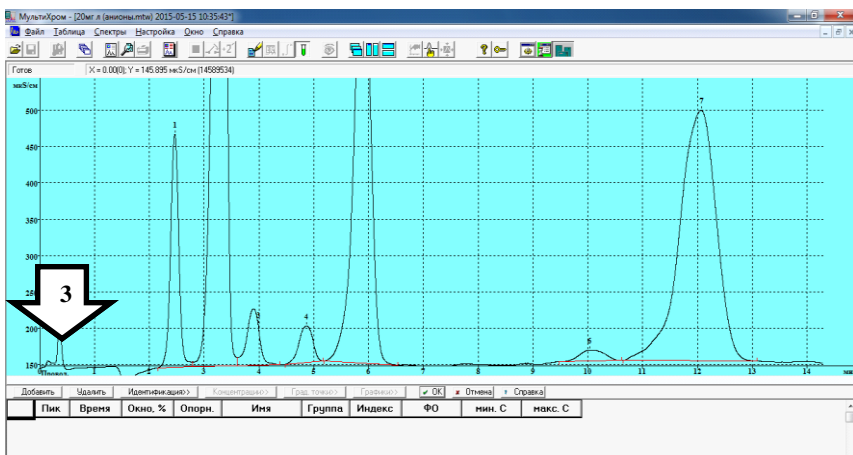
16. Необходимо провести разметку пиков. Панель инструментов для этого открывается при нажатии на кнопку: . Панель инструментов выгядит следующим образом:



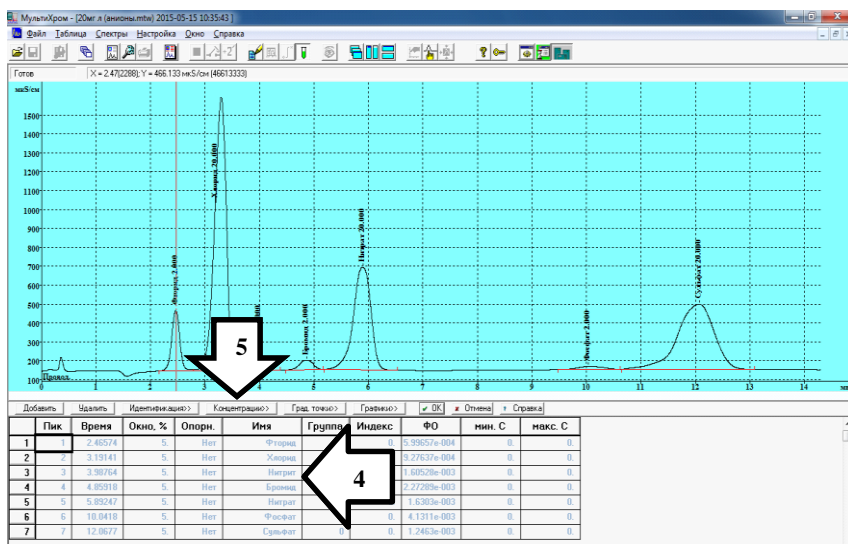
После разметки пиков выйдите из режима разметки, нажав на , после этого нажмите «Сохранить». После разметки пиков хроматограмма должна выглядеть следующим образом:



17. Размеченные пики можно добавлять в таблицу компонентов. Для этого используется функция . Открывается таблица:



18. Нажмите столько раз «Добавить» (шаг 3), сколько компонентов присутствует в стандартном образце. При анализе 7 анионов таблица должна выглядеть так:



Дайте название каждому пику (шаг 4). Войдите в раздел «концентрации» (шаг 5):

Таблица концентраций

Единицы концентрации:  Тип данных:

	Имя	Эта хр-ма
1	Фторид	2.
2	Хлорид	20.
3	Нитрит	2.
4	Бромид	2.
5	Нитрат	20.
6	Фосфат	2.
7	Сульфат	20.

Точки:



Нажмите «Добавить»:

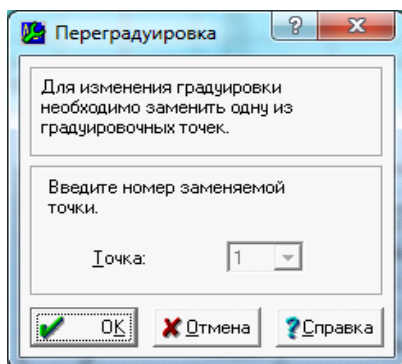
Укажите номер градуировочной точки и поставьте флажок у поля «Градуировать сразу» и нажать «ОК». В таблицу добавится выбранная точка (в данном случае точка 1):

	Имя	Эта хр-ма	Точка 1
1	Фторид	2.	0.
2	Хлорид	20.	0.
3	Нитрит	2.	0.
4	Бромид	2.	0.
5	Нитрат	20.	0.
6	Фосфат	2.	0.
7	Сульфат	20.	0.

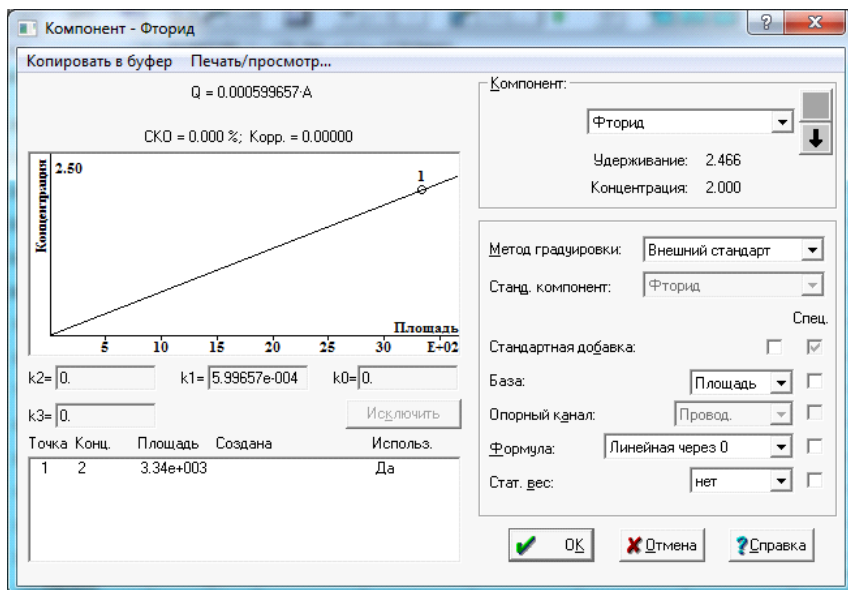
Введите актуальную концентрацию для каждого анализта (шаг 6):

	Имя	Эта хр-ма	Точка 1
1	Фторид	2.	20.
2	Хлорид	20.	20.
3	Нитрит	2.	20.
4	Бромид	2.	20.
5	Нитрат	20.	20.
6	Фосфат	2.	20.
7	Сульфат	20.	20.

Далее нажмите «Градуировать», в появившемся окне нажать «ОК»:



После этого в разделе «Графики» можно увидеть предварительную калибровку для всех 7 анионов:

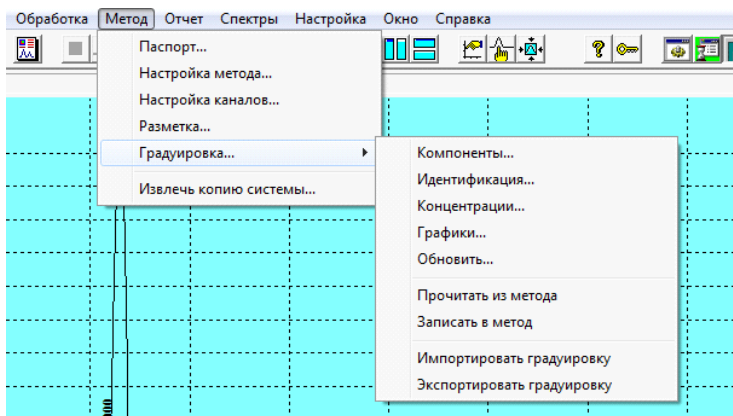


Для выхода из функции редактирования компонентов нажмите «ОК» (шаг 7):

Добавить		Удалить	Идентификация>>		Концентрации>>		Град. точки>	Графики>	OK	Отмена	Справка
	Пик	Время	Окно, %	Опорн.	Имя	Группа	Индекс	ФО	мин. С	макс. С	
1	1	2.46574	5.	Нет	Пик1	0	0.		0.	0.	
2	2	3.19141	5.	Нет	Пик2	0	0.		0.	0.	
3	3	3.98764	5.	Нет	Пик3	0	0.		0.	0.	
4	4	4.85918	5.	Нет	Пик4	0	0.		0.	0.	
5	5	5.89242	5.	Нет	Пик5	0	0.		0.	0.	
6	6	10.0418	5.	Нет	Пик6	0	0.	1.	0.	0.	
7	7	12.0677	5.	Нет	Пик7	0	0.	1.	0.	0.	

Нажать сохранить!!!!

19. Сохраните файл с получившейся градуировкой, для этого нажмите «Метод» – «Градуировка» – «Экспортировать градуировку»:



Выбрать путь, куда будет сохранена калибровка.

20. Текущую хроматограмму можно закрывать. Откройте файл со следующим уровнем концентрации стандарта. Загрузите сохраненную градуировку: «Метод» – «Градуировка» – «Импортировать градуировку». Выберите файл с градуировкой, куда сохранялось, нажмите «Открыть» и сделайте двойной щелчок на любом месте хроматограммы для загрузки параметров.

21. Произведите разметку пиков, откройте редактирование таблицы концентраций, зайдите во вкладку «Концентрации», добавьте точку, введите актуальные концентрации, нажмите «Калибровать». В таблице компонентов нажать «ОК» и «Сохранить». После добавление точки на градуировочной зависимости необходимо

заново пересохранить файл с градуировкой, для этого нажмите: «Метод» – «Градуировка» – «Экспортировать градуировку». Проведите данную операцию столько раз, сколько стандартных растворов имеется. Для контроля правильности построения градуировки необходимо периодически проверять градуировочные графики.

22. При записи хроматограммы образца полученная градуировка импортируется. Значения концентраций определяемых компонентов будут отображены на хроматограмме.

## Библиографический список

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. Кн. 2. Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2003. – 384 с.
2. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др.; под ред. Ю.А. Золотова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2004. – 361 с.
3. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Общие вопросы. Методы химического анализа: учебник для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др.; под ред. Ю.А. Золотова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2004. – 503 с.
4. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы: учеб. пособие для вузов / В.И. Фадеева, Ю.А. Барбалат, А.В. Гармаш и др.; под ред. Ю.А. Золотова. – 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2004. – 412 с.
5. Физико-химические методы анализа: учеб. пособие / К.Г. Боголицын, А.М. Айзенштадт, М.В. Богданов и др. – Архангельск: Изд-во АГТУ, 2001. – Ч.1. – 173 с.
6. Физико-химические методы анализа: учеб. пособие / К.Г. Боголицын, А.М. Айзенштадт, М.В. Богданов и др. – Архангельск: Изд-во АГТУ, 2003. – Ч. 2. – 228 с.
7. Швец А.А. Методические указания к лабораторным работам по применению инфракрасной спектроскопии в химии координационных соединений. – Ростов-на-Дону: РГУ, 1994. – 25 с.

## Оглавление

Введение .....	3
Работа № 1. Фотометрическое определение железа в виде роданидного комплекса.....	4
Работа № 2. Фотометрическое определение фосфора в виде фосфорно-молибденового комплекса .....	6
Работа № 3. Фотометрическое определение меди (II) в виде аммиачного комплекса .....	7
Работа № 4. Получение УФ-спектра стандартных растворов хромата и бихромата калия.....	10
Работа № 5. Проверка соблюдения закона Бугера–Ламберта–Бера.....	11
Работа № 6. Спектрофотометрическое определение лигнина в черных щелоках .....	13
Работа № 7. Спектрофотометрическое определение лигнина в техническом лигнине.....	14
Работа № 8. Спектрофотометрическое определение фенольных гидроксильных групп в лигнине.....	16
Работа № 9. Определение концентрации фенола в сточной воде .	19
Работа № 10. Фотометрическое определение хрома и марганца в растворе при их совместном присутствии.....	21
Работа № 11. Определение строения молекул методом молекулярной рефракции.....	24
Работа № 12. Определение концентрации раствора сахара поляризметрическим методом .....	30
Работа № 13. Определение функциональных групп и строения вещества по инфракрасному спектру.....	34
Работа № 14. Определение функциональных групп лигнина методом ИК-спектроскопии .....	36
Работа № 15. Потенциометрическое определение фторид-ионов в воде .....	38

Работа № 16. Определение щелочной ошибки стеклянного электрода .....	40
Работа № 17. Определение хлороводородной и борной кислот в их смеси методом потенциометрического титрования .....	45
Работа № 18. Определение карбоксильных групп в лигнине методом потенциометрического титрования .....	47
Работа № 19. Определение сильной и слабой кислот в их смеси методом кондуктометрического титрования .....	48
Работа № 20. Определение концентраций соды и щёлочи при их совместном присутствии в растворе методом кондуктометрического титрования .....	51
Работа № 21. Определение гидроксильных групп в лигнине методом кондуктометрического титрования .....	52
Работа № 22. Определение цинка методом амперометрического титрования раствором гексацианоферрата (II) калия.....	54
Работа № 23. Вольтамперометрическое определение металлов в воде .....	56
Работа № 24. Измерение массовой концентрации тиосульфата методом кулонометрического титрования .....	58
Работа № 25. Определение содержания $F^-$ , $Cl^-$ , $NO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ в водопроводной воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.....	61
Работа № 26. Определение содержания кофеина в лекарственных препаратах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.....	63
Контрольные вопросы .....	67
Спектральные методы анализа.....	67
Электрохимические методы анализа .....	68
Хроматографические методы анализа .....	69
Приложения.....	69
Библиографический список .....	116

**Учебное издание**

**Боголицын Константин Григорьевич,  
Иванченко Николай Леонидович,  
Шкаев Андрей Николаевич и др.**

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

*Учебное пособие*

Редактор *Е.А. Зажигина*  
Оригинал-макет и дизайн обложки *Е.А. Банниковой*

---

Подписано в печать 16.01.2018. Формат 60×84/16.  
Усл. печ. л. 6,9. Тираж 50 экз. Заказ № 5407.

---



Издательский дом им. В.Н. Булатова САФУ  
163060, г. Архангельск, ул. Урицкого, д. 56