НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

АГРОНОМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Практикум

НОВОСИБИРСК 2015

УДК 543.4/5 (076.5)
ББК 24.46, я 7

Кафедра химии

Составитель:
Ю.И. Коваль, доц.

Рецензент:
канд. хим. наук, доц. *А.С. Хомченко* (НГПУ)

Физико-химические методы исследований: практикум / Новосиб. гос. аграр. ун-т; сост.: Ю.И. Коваль. – Новосибирск, 2015. – 165 с.

Практикум содержит теоретические основы, лабораторные работы, вопросы и задания для самостоятельной работы по основным разделам дисциплины «Физико-химические методы исследований».

Предназначен для студентов Биолого-технологического факультета очной и заочной форм обучения, обучающихся по направлениям подготовки: 27.03.01 – *Стандартизация и метрология,* 19.03.03 – *Продукты питания животного происхождения,* 19.03.04 – *Технология продукции и организация общественного питания,* 38.03.07 – *Товароведение.*

Утвержден и рекомендован к изданию учебно-методическим советом биолого-технологического факультета (протокол № 4 от 30 июня 2015г.).

© Новосибирский государственный аграрный университет, 2015

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Физико-химические методы исследований» предназначена для формирования знаний и умений, необходимых в производственно-технологической, организационно-управленческой, научно- исследовательской, и проектно-конструкторской деятельности.

В соответствии с назначением основной *целью* дисциплины является приобретение соответствующих компетенций бакалавров в ходе освоения учебной дисциплины.

Исходя из цели, в процессе изучения дисциплины решаются следующие *задачи:*

- освоение методов и средств химических исследований веществ и их превращений;
- формирование навыков выполнения химических лабораторных операций;
- освоение методами количественного определения веществ и оценки погрешностей при проведении эксперимента.

Таблица 1

Тематический план учебной дисциплины

№ п/п	Наименование разделов и тем	Количество часов			
		Лекции (Л)	Вид занятия (ЛР, ПЗ)	Самостоятельная работа (СР)	Всего по теме
1	2	3	4	5	6
Семестр №__5_(6)_					
	Введение в физико-химические методы исследования	2	-	1	3
Раздел 1. Хроматографические методы анализа					
1.1	Принципы хроматографического разделения веществ. Классификация и области применения хроматографических методов	2	8	4	14
1.2	Газовая хроматография: классификация методов	2	4	4	10
1.3	Методы жидкостной хроматографии	2	4	4	10
Раздел 2. Спектроскопические методы анализ					
2.1	Основы спектроскопических методов анализа. Классификация спектроскопических методов	2	6	4	12
2.2	Методы атомной и молекулярной спектроскопии	3	6	4	13
2.3	Сущность методов масс-спектрометрии и резонансной магнитной спектроскопии	1	4	4	9
Раздел 3. Электрохимические методы анализа					
3.1	Сущность электрохимических методов анализа. Основные понятия. Классификация электрохимических методов анализа	2	4	4	10
3.2	Сущность методов потенциометрии и кулонометрии	2	6	4	12
3.3	Методы вольтамперометрии кондуктометрии	2	6	4	12
Контрольная работа		-	-	***12***	***12***
Подготовка к экзамену		-	-	***27***	***27***
Итого		**20**	**48**	**76**	**144**

Порядок аттестации студентов очной формы обучения по дисциплине

Для аттестации студентов по дисциплине используется балльно-рейтинговая система, позволяющая выставлять оценки по шкале ECTS.

Таблица 2

*Критерии выставления оценок (балльная структура оценки)**

№ п/п	Формы контроля (позиции)	Кол-во	Кол-во баллов за единицу позиции	Max кол-во баллов
1.	Посещение лекций, наличие конспекта	10	2	20
2.	Посещение практических занятий	24	0,5	12
3.	Выполнение лабораторных работ с оформлением и защитой	6	3	18
4.	Активная работа на семинаре	3	«2» – 0 «3» – 3 «4» – 4 «5» – 5	15
5.	Коллоквиум	3	«1, 2 задания» – 0 «3 задания» – 6 «4 задания» – 8 «5 задания» – 10	30
6	Выполнение и защита индивидуальной контрольной работы	1 *20 заданий*	1	20
7	Экзамен	1	«Отлично» – 20 «Хорошо» – 15 «Удовлетворительно» – 10	20

*Максимальное количество баллов, набранное студентом за 1 семестр – 144 баллов (соответствует 4 зачетным единицам).

Таблица 3

Критерии выставления итоговой оценки

Отлично	121–144 баллов
Хорошо	97–120 баллов
Удовлетворительно	73–96 баллов
Неудовлетворительно	Менее 72 баллов

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основной

Лебухов В. И., Окара А. И., Павлюченкова Л. П. Физико-химические методы исследования: Учебник / Под ред. А. И. Окара. – СПб.: Изд-во «Лань», 2012. – 480 с.: ил. (ЭБС «Лань»).

Дополнительный

1. Основы аналитической химии: учеб. для вузов. в 2 кн.: **Кн. 2.** / под ред. *Ю.А. Золотова*. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1999. – 494 с.

2. *Коренман Я.И.* Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов: уч. пособие для студентов вузов в 4-х кн: **Кн. 2**. Оптические методы анализа / Я.И. Коренман. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: КолосС, 2005. – 288с.

3. *Коренман Я.И.* Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов: уч. пособие для студентов вузов в 4-х кн: **Кн. 3.** Электрохимические методы анализа / Я.И. Коренман. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: КолосС, 2005. – 232с.

4. *Коренман Я.И.* Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов: уч. пособие для студентов вузов в 4-х кн: **Кн. 4.** Хроматографические методы анализа / Я.И. Коренман. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: КолосС, 2005. – 296с.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Физико-химические методы анализа основаны на проведении реакций, конец которых определяется с помощью приборов, поэтому эти методы называются также *инструментальными*. Известно несколько десятков физико-химических методов анализа.

Важнейшими физико-химическими методами анализа являются:

1) хроматографические методы;
2) спектральные и другие оптические методы;
3) электрохимические методы.

Хроматография – это метод разделения сложных смесей, основанный на распределении веществ между двумя фазами, одна из которых неподвижна, а другая – поток, движущийся через неподвижную фазу. Хроматография основана на многократном повторении актов сорбции и десорбции веществ при их перемещении в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента. Для хроматографического разделения смесей веществ может быть использован любой механизм сорбции.

В группу хроматографических методов анализа входят методы газовой и газожидкостной хроматографии, жидкостной распределительной хроматографии и др.

Наиболее обширной является группа *спектральных и* других *оптических методов анализа*, включающая методы эмиссионной спектроскопии, абсорбционной спектроскопии, люминесценции, рефрактометрии и др.

Оптические методы используют связь между анализируемым веществом и его оптическими свойствами.

Электрохимические методы анализа основаны на существовании зависимости между составом анализируемого

вещества и его электрохимическими свойствами. Электрохимические методы анализа, основанные на измерении электрической проводимости, потенциалов и других свойств, включают методы кондуктометрии, потенциометрии, полярографии, кулонометрии и др.

Кроме перечисленных физико-химических методов существуют и *другие методы инструментального анализа*.

Масс-спектрометрические методы основаны на определении масс ионизированных атомов, молекул после их разделения в результате комбинированного действия электрических и магнитных полей. Масс- спектрометр разделяет с помощью электрических и магнитных полей пучки заряженных частиц (обычно ионов) с разным отношением массы частицы т к ее заряду **е.**

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) основан на явлении резонансного поглощения некоторыми атомами, молекулами или радикалами энергии переменного электромагнитного поля радиочастотного диапазона.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) использует явление резонансного поглощения энергии переменного электромагнитного поля радиочастотного диапазона веществом, находящимся в постоянном магнитном поле, обусловленное магнетизмом атомных ядер. ЯМР основан на существовании у атомного ядра магнитного момента. ЯМР по своей природе подобен ЭПР.

Радиометрические методы основаны на использовании радиоактивных изотопов и измерении радиоактивного излучения.

Достоинства и недостатки инструментальных методов исследований

Инструментальные методы позволяют проводить анализ без разрушения исследуемого образца, частично или полностью автоматизировать процесс анализа, а так же проводить его дистанционно.

Физико-химические методы дают возможность определять малое содержание компонентов в анализируемых объектах (предел обнаружения до 10^{-5}–10^{-10}% ,в зависимости от метода анализа). Химические методы анализа (титриметрический и гравиметрический) не позволяют обнаружить такое количество определяемого компонента. Их предел обнаружения – 10^{-3} %.

Современные аналитические приборы укомплектованы программным обеспечением, совместимым с ПК, что в значительной степени облегчает обработку полученных результатов и решения других аналитических вопросов.

Ряд методов характеризуется высокой экспрессностью, что позволят корректировать технологический процесс.

Для применения физико-химических методов часто требуются дорогостоящие приборы, эталоны и стандартные растворы, кроме того погрешность данных анализов составляет 2–5 %, что выше погрешности классических химических методов.

Основные приемы, используемые в физико-химических методах анализа – это метод прямых измерений и метод титрования (косвенный метод).

В прямых методах используется зависимость физико-химического свойства вещества, называемого *аналитическим сигналом*, от природы анализируемого вещества и его концентрации.

Методы титрования. В этих методах анализируемый раствор титруется раствором известной концентрации (титрантом). В ходе титрования изменяется интенсивность аналитического сигнала I и строится кривая титрования в координатах I – V, где V – объем добавленного титранта, мл.

Точка эквивалентности находится на кривой титрования. Дальнейшие расчеты аналогичны тем, которые проводятся в классическом титриметрическом анализе.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие методы анализа называют инструментальными и почему?
2. Какие основные группы физико-химических методов анализа Вы знаете?
3. Что такое аналитический сигнал?
4. Что такое эталон?
5. Какие методы прямого измерения Вы знаете? Дайте им краткую характеристику.

Раздел 1. Хроматографические методы анализа

Хроматография – процесс, основанный на многократном повторении актов сорбции и десорбции вещества при перемещении его в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента. Разделение сложных смесей хроматографическим способом основано на различной сорбируемости компонентов смеси. В процессе хроматографирования так называемая *подвижная фаза* (элюент), содержащая анализируемую пробу, перемещается через *неподвижную фазу*. Обычно неподвижная фаза представляет собой вещество с развитой поверхностью, а подвижная – поток газа или жидкости, фильтрующейся через слой сорбента. При этом происходит многократное повторение актов сорбции – десорбции, что является характерной особенностью хроматографического процесса и обуславливает эффективность хроматографического разделения.

Качественный хроматографический анализ, т.е. индетификация вещества по его *хроматограмме*, может быть выполнен сравнением хроматограических характеристик, чаще всего *удерживаемого объема* (т.е. объема подвижной фазы, пропущенной через колонку от начала ввода смеси до появления данного компонента на выходе из колонки), найденных при определенных условиях для компонентов анализируемой смеси и для эталона.

Количественный хроматографический анализ проводят обычно на хроматографе. Метод основан на измерении различных параметров хроматографического пика, зависящих от концентрации хроматографируемых веществ – высоты, ширины, площади и удерживаемого объема или произведения удерживаемого объема на высоту пика.

В количественной газовой хроматографии применяют методы абсолютной градуировки и внутренней нормализации, или нормировки. Используется также метод внутреннего стандарта. При *абсолютной градуировке* экспериментально определяют зависимость высоты или площади пика от концентрации вещества и строят градуировочные графики или рассчитывают соответствующие коэффициенты. Далее определяют те же характеристики пиков в анализируемой смеси, и по градуировочному графику находят концентрацию анализируемого вещества. Этот простой и точный метод является основным при определении микропримесей.

При использовании метода *внутренней нормализации* принимают сумму каких-либо параметров пиков, например сумму высот всех пиков или сумму их площадей, за 100%. Тогда отношение высоты отдельного пика к сумме высот или отношение площади одного пика к сумме площадей при умножении на 100 будет характеризовать массовую долю (%) компонента в смеси. При таком подходе необходимо, чтобы зависимость величины измеряемого параметра от концентрации была одинаковой для всех компонентов смеси.

1.1 Виды хроматографических методов

Хроматография впервые была введена в аналитическую практику русским ботаником М.С. Цветом. В первых же работах с помощью этого метода М.С. Цвет установил, что считавшийся однородным зеленый пигмент растений хлорофилл на самом деле состоит из нескольких веществ. При пропускании экстракта зеленого листа через колонку, заполненную порошком мела, и промывании петролейным эфиром он

получил несколько окрашенных зон, что, несомненно, говорило о наличии в экстракте нескольких веществ. Впоследствии это было подтверждено другими исследователями. Этот метод он назвал *хроматографией*, хотя сам же указал на возможность разделения и бесцветных веществ.

Вещество подвижной фазы непрерывно вступает в контакт с новыми участками адсорбента и частью адсорбируется, а адсорбированное вещество контактирует со свежими порциями подвижной фазы и частично десорбируется.

Таким образом, создателю хроматографического метода был известен один механизм взаимодействия разделяемых веществ с материалом колонки – молекулярная адсорбция.

М.С. Цвет сформулировал закон, который назвал законом адсорбционного замещения:

Вещества, растворенные в определенной жидкости, образуют определенный адсорбционный ряд А, В, С,…, выражающий относительное адсорбционное сродство его членов к адсорбенту. Каждый из членов адсорбционного ряда, обладая большим адсорбционным сродством, чем последующий, вытесняет его из соединения и в свою очередь вытесняется предыдущим.

Таким образом, основным условием для осуществления хроматографического процесса – процесса разделения веществ на колонке – М.С. Цвет считал различие в адсорбируемости.

В современной хроматографии для разделения веществ кроме молекулярной адсорбции используют и другие физико-химические явления. Имеется несколько классификаций, основанных на различных принципах. Общепринятыми являются следующие.

По агрегатному состоянию применяемых фаз. Согласно этой классификации хроматографию подразделяют на газовую и жидкостную. Газовая включает газо-жидкостную и газо-адсорбционную хроматографию. Жидкостная хроматография подразделяется на жидкостно – жидкостную, жид-

костно – адсорбционную и жидкостно – гелевую. Первое слово в этой классификации характеризует агрегатное состояние подвижной фазы.

По механизмам разделения, т.е. по характеру взаимодействия между сорбентом и сорбатом. По этой классификации хроматографию подразделяют на следующие виды:

1. адсорбционная хроматография – разделение основано на различии в адсорбируемости разделяемых веществ твердым адсорбентом;

2. распределительная хроматография – разделение основано на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газовая хроматография) и на различии в растворимости разделяемых веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах;

3. ионообменная хроматография – разделение основано на различии в способности разделяемых веществ к ионному обмену;

4. проникающая хроматография – разделение основано на различии в размерах или формах молекул разделяемых веществ, например, при применении молекулярных сит (цеолитов);

5. осадочная хроматография – разделение основано на образовании различных по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом;

6. адсорбционно-комплексообразовательная хроматография – разделение основано на образовании координационных соединений различной прочности в фазе или на поверхности адсорбента.

Следует иметь в виду, что очень часто процесс разделения протекает по нескольким механизмам.

По применяемой технике:

1) колоночная хроматография – разделение веществ проводится в специальных колонках;

2) плоскостная хроматография: а – бумажная – разделение веществ проводится на специальной бумаге; б – тонко-

слойная – разделение веществ проводится в тонком слое сорбента.

В колоночной и тонкослойной хроматографии можно использовать любой из приведенных выше механизмов разделения, в бумажной хроматографии чаще всего применяют распределительный и ионообменный механизмы.

По способу относительного перемещения фаз различают фронтальную, или элюэнтную, и вытеснительную хроматографию.

Фронтальный метод. Это простейший по методике вариант хроматографии. Он состоит в том, что через колонку с адсорбентом непрерывно пропускают анализируемую смесь, например, компонентов А и В в растворителе Solv. В растворе, вытекающем из колонки, определяют концентрацию каждого компонента и строят график в координатах концентрация вещества – объем раствора, прошедшего через колонку. Эту зависимость обычно и называют *хроматограммой* или *выходной кривой.*

Вследствие сорбции веществ А и В сначала из колонки будет вытекать растворитель Solv, а затем растворитель и менее сорбирующийся компонент А, затем и компонент В и, таким образом, через некоторое время состав раствора при прохождении через колонку меняться не будет. Метод применяется, например, для очистки раствора от примесей, если они сорбируются существенно лучше, чем основной компонент, или для выделения из смеси наиболее слабо сорбирующегося вещества.

Проявительный (элюентный) метод. При работе по этому методу в колонку водят порцию анализируемой смеси, содержащей компоненты А и В в растворителе Solv, и колонку непрерывно промывают газом-носителем или растворителем Solv. При этом компоненты анализируемой смеси разделяются на *зоны*: хорошо сорбирующееся вещество В занимает верхнюю часть колонки, а менее сорбирующийся компонент А будет занимать нижнюю часть.

В газе или растворе, вытекающем из колонки, сначала появляется компонент А, далее – чистый растворитель, а затем компонент В. Чем больше концентрация компонента, тем выше пик и больше его площадь, что составляет основу количественного хроматографического анализа. Проявительный метод дает возможность разделять сложные смеси, он наиболее часто применяется в практике. Недостатком метода является уменьшение концентрации выходящих растворов за счет разбавления растворителем или газом-носителем.

Вытеснительный метод. В этом методе анализируемую смесь компонентов А и В в растворителе Solv вводят в колонку и промывают раствором вещества D (вытеснитель), которое сорбируется лучше, чем любой из компонентов анализируемой смеси.

Концентрация раствора при хроматографировании не уменьшается, в отличие от проявительного метода. Существенным недостатком вытеснительного метода является возможное наложение зоны одного вещества на зону другого, поскольку зоны компонентов в этом методе не разделены зоной растворителя.

В хроматографии чаще всего используют методику *проявительного (элюентного) анализа,* в этом случае наблюдаемый пик в координатах концентрация – объем называют *хроматографическим пиком и* характеризуют *высотой, шириной и площадью.*

В аналитической практике широко используют *метод газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ)*. Это связано с чрезвычайным разнообразием жидких неподвижных фаз, что облегчает выбор селективной для данного анализа фазы. Для обеспечения селективности колонки важно правильно выбрать неподвижную жидкую фазу. Эта фаза должна быть хорошим растворителем для компонентов смеси (если растворимость мала, компоненты выходят из колонки очень быстро), нелетучей (чтобы не испарялась при рабочей температуре

колонки), химически инертной, должна обладать небольшой вязкостью (иначе замедляется процесс диффузии) и при нанесении на носитель образовывать равномерную пленку, прочно с ним связанную. Разделительная способность неподвижной фазы для компонентов данной пробы должна быть максимальной.

Носители неподвижных жидких фаз. Твердые носители для диспергирования неподвижной жидкой фазы в виде однородной тонкой пленки должны быть механически прочными с умеренной удельной поверхностью (порядка 20 $м^2/г$), небольшим и одинаковым размером частиц, а также быть достаточно инертными, чтобы адсорбция на поверхности раздела твердой и газообразной фаз была минимальной. Самая слабая адсорбция наблюдается на носителях из силанизированного хромосорбата, стеклянных гранул и флуоропака (фторуглеродный полимер). Кроме того, твердые носители не должны реагировать на повышение температуры и должны легко смачиваться жидкой фазой. В газовой хроматографии хелатов в качестве твердого носителя чаще используют силанизированные диатомитовые носители – диамитовый кремнезем, или кизельгур.

Газо-жидкостная хроматография (ГЖХ) – один из самых современных методов многокомпонентного анализа. Его отличительные черты – экспрессность, высокая точность, чувствительность, возможность автоматизации. Метод позволяет решить многие аналитические проблемы. Количественный ГЖХ анализ можно рассматривать как самостоятельный аналитический метод, более эффективный при разделении веществ, относящихся к одному и тому же классу.

Жидкостно-жидкостная хроматография по сути близка к газо-жидкостной. На твердый носитель также наносится пленка жидкой фазы, и через колонку, наполненную таким сорбентом, пропускают жидкий раствор. Этот вид хроматографии называют жидкостно-жидкостной распределительной хроматографией. Жидкость, нанесенную на носитель, назы-

вают неподвижной жидкой фазой, а растворитель, передвигающийся через носитель, – подвижной жидкой фазой. Жидкостно-жидкостная хроматография проводится в колонке (колоночный вариант) или на бумаге (бумажная хроматография, хроматография на бумаге).

Разделение смеси веществ в жидкостно-жидкостной хроматографии основываются на различии коэффициентов распределения вещества между несмешивающимися растворителями. Коэффициент распределения вещества равен:

$$K_{п/н} = c_п / c_{н,}$$

где $c_п$ и $c_н$ – концентрация вещества в подвижной и неподвижной фазах.

Для членов одного гомологического ряда установлены некоторые закономерности в величинах $K_{п/н}$. Известна, например, зависимость $K_{п/н}$ в данном гомологическом ряду от числа атомов углерода.

Поиск несмешивающихся фаз, обеспечивающих разделение, обычно производится эмпирически на основе экспериментальных данных. Широкое применение в жидкостно-жидкостной хроматографии получили тройные системы, состоящие из двух несмешивающихся растворителей и третьего, растворимого в обеих фазах. Такие системы позволяют получать набор несмешивающихся фаз различной селективности. В качестве примера можно привести систему из несмешивающихся между собой гептана и воды, в которую введен этанол, растворяющийся в обоих растворителях.

Хотя в качестве подвижной и неподвижной фаз выбираются растворители, не смешивающиеся между собой, все же во многих системах наблюдается некоторая взаимная растворимость. Чтобы предотвратить процессы взаимного растворения жидкостей в ходе хроматографирования, подвижную фазу предварительно насыщают неподвижной. Для сохранения неизменного состава фаз применяют также метод химического закрепления неподвижной фазы на сорбенте. При этом используют взаимодействие растворителя с груп-

пами OH^- на поверхности носителя. Адсорбенты с закрепленной на их поверхности жидкой фазой выпускаются промышленностью.

Эффективность колонки связана с вязкостью, коэффициентом диффузии и другими физическими свойствами жидкостей. Носитель неподвижной фазы должен обладать достаточно развитой поверхностью, быть химически инертным, прочно удерживать на своей поверхности жидкую фазу и не растворяться в применяемых растворителях. В качестве носителей используют вещества различной химической природы: гидрофильные носители – силикагель, целлюлоза и др. и гидрофобные – фторопласт, тефлон и другие полимеры.

Кроме обычных носителей, используемых для заполнения колонок, в распределительной хроматографии применяют специфический носитель (хроматографическая бумага), а методика называется *распределительная хроматография* на бумаге или распределительная *бумажная хроматография.*

Важной характеристикой в бумажной распределительной хроматографии является величина $R_f = x / x_f$, где x – смещение зоны компонента; x_f – смещение фронта растворителя. При идеальных условиях коэффициент R_f определяется только природой вещества, параметрами бумаги и свойствами растворителей, но не зависит от концентрации вещества и присутствия других компонентов. В действительности коэффициент R_f в некоторой степени оказывается зависящим от этих факторов и техники эксперимента. Тем не менее, при достаточном постоянстве условий опыта и не слишком больших колебаниях в составе смеси этот коэффициент остается вполне постоянным и может быть использован для идентификации компонента смеси.

Хроматографическая бумага должна быть химически чистой, нейтральной, инертной по отношению к компонентам раствора и подвижному растворителю и быть однородной по плотности. Имеют значение также такие свойства, как структура молекул целлюлозы в бумаге, сорбируемость, ориента-

ция волокна и другие, влияющие на скорость движения растворителя и на иные характеристики процесса.

При выборе в качестве неподвижной фазы бумаги необходимо учитывать, что некоторые органические вещества превращают гидрофильную бумагу в гидрофобную. Для этого ее можно пропитать растворами различных гидрофобных веществ – парафина, растительного масла и др.

В выбранных растворителях компоненты пробы должны иметь разную растворимость, иначе разделения вообще не произойдет. В растворителе, являющемся подвижной фазой, растворимость каждого компонента должна быть меньшей, чем в растворителе неподвижной фазы, но все же составлять вполне заметное значение. Это ограничение связано с тем, что если растворимость вещества будет очень велика, вещество будет двигаться вместе с фронтом растворителя, а если растворимость будет мала, вещество останется на начальной линии.

Для разделения водорастворимых веществ в качестве подвижной фазы обычно выбирают органический растворитель, а в качестве неподвижной – воду. К растворителям предъявляются следующие требования: растворители подвижной и неподвижной фаз не должны смешиваться, состав растворителя в процессе хроматографирования не должен изменяться, растворители должны легко удаляться с бумаги, быть доступными и нетоксичными для человека.

Индивидуальные растворители в распределительной хроматографии используют относительно редко. Чаще для этой цели применяют смеси веществ, например бутилового или амилового спирта с метиловым или этиловым, насыщенные водные растворы фенола, крезола и др., смеси бутилового спирта с уксусной кислотой, аммиаком т.д. Применение различных смесей растворителей позволяет плавно изменять R_f и тем самым создавать наиболее благоприятные условия разделения.

Качественный состав пробы в методе бумажной рас-

пределительной хроматографии может быть установлен по специфической окраске отдельных пятен на хроматограмме, либо по числовому значению R_f каждого компонента.

Количественные определения в распределительной хроматографии выполняются по хроматографическим характеристикам (площадь пятна на хроматограмме и интенсивность его окраски), либо по методу вымывания. В последнем случае хроматограмму разрезают на отдельные части по числу пятен, каждое пятно обрабатывают соответствующим экстрагентом и определяют количество экстрагированного вещества любым подходящим методом: фотометрическим, полярографическим и т. д.

Бумажная хроматография может выполняться в двух вариантах: восходящим и нисходящим потоком растворителя. Известна в настоящее время еще и горизонтальная, или радиальная, хроматография (рис. 1).

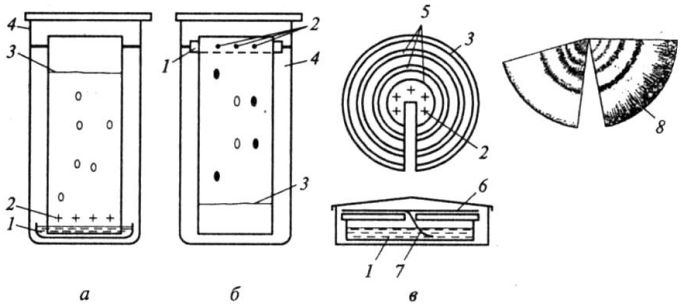


Рис. 1. Техника бумажной хроматографии:

а – способ восходящей хроматографии (верхний конец бумаги закреплен на держателе),

б – способ нисходящей хроматографии (резервуар с растворителем находится в верхней части установки),

в – способ горизонтальной круговой хроматографии:

1 – резервуар с растворителем, 2 – стартовые точки, 3 – фронт растворителя, 4 – сосуд для хроматографирования, 5 – компоненты после разделения, 6 –фильтровальная бумага, 7 – фильтр, 8 – готовая круговая хроматограмма.

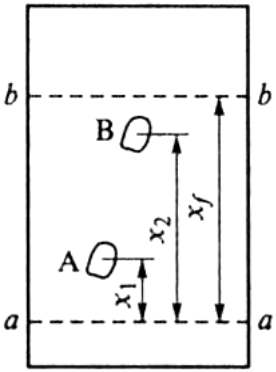


Рис. 2. *Схема бумажной хроматографии:*
a-a-стартова линия;
b-b- граница фронта растворителя в конце опыта,
A, B – положение компонентов A и B в конце опыта.

Тонкослойная хроматография. Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ), получивший в настоящее время широкое распространение, был разработан Н.А. Измайловым и М.С. Шрайбер в 1938 г.

В методе ТСХ неподвижная твердая фаза тонким слоем наносится на стеклянную, металлическую или пластмассовую пластинку. В 2–3 см от края пластинки на стартовую линию вносят пробу анализируемой жидкости и край пластинки погружают в растворитель, который действует как подвижная фаза жидкостной адсорбционной хроматографии. Под действием капиллярных сил растворитель движется вдоль слоя сорбента и с разной скоростью переносит компоненты смеси, что приводит к их разделению. Диффузия в тонком слое происходит в продольном и поперечном направлениях, поэтому процесс следует рассматривать как двумерный.

Сорбционные свойства системы в ТСХ характеризуются *подвижностью,* т.е. величиной R_f, которая рассчитывается из экспериментальных данных по уравнению:

$$R_f = X_i / X_f$$

где X_i – расстояние от стартовой линии до центра зоны *i*-го компонента;

X_f – расстояние, пройденное за это же время растворителем.

Основные элементы установок ТСХ. Подложки для сорбента (пластинки) обычно изготавливают из стекла, алюминиевой фольги или полиэфирной пленки. В качестве сорбента в ТСХ применяют силикагели, оксид алюминия, крахмал, целлюлозу.

Наиболее распространенным сорбентом является *силикагель* – гидратированная кремневая кислота, образующаяся при действии минеральных кислот на силикат натрия с последующей сушкой полученного золя. После размалывания золя используют фракцию определенной зернистости (обычно 5–20 мкм). Силикагель является полярным сорбентом, у которого в качестве активных центров выступают ОН– группы. Он легко сорбирует на поверхности воду и образует водородные связи.

Оксид алюминия является слабоосновным сорбентом и используется в основном для разделения соединений слабоосновного и нейтрального характера. Недостатком пластин на основе оксида алюминия является обязательная активация поверхности перед использованием в сушильном шкафу при температуре 100–150°С и низкая по сравнению с силикагелем, адсорбционная емкость слоя.

Кизельгур – сорбент, полученный из природных минералов: диатомовых земель. Сорбент обладает гидрофильными свойствами, но более низкой адсорбционной емкостью слоя по сравнению с силикагелем.

Целлюлоза – тонкослойные пластины с нанесенной целлюлозой очень эффективны для разделения сложных органических молекул. Адсорбент представляет собой в основном шарики целлюлозы диаметром 50 мкм, закрепленные на носителе крахмалом.

В *ионообменных* хроматографических пластинках в качестве адсорбента пользуют ионообменные смолы, содержащие четвертичный аммоний или активные сульфогруппы, участвующие в ионном обмене. Тонкослойная хроматография на такого типа пластинках проводится с подвижными фазами, содержащими сильные кислоты или щелочи. Данные пластинки эффективны для разделения высокомолекулярных и амфотерных соединений.

Вышеперечисленные сорбенты являются наиболее распространенными, но помимо них существует множество веществ, используемых как сорбенты. К ним относятся тальк, сульфат кальция, крахмал и ид. В то же время даже указанные сорбенты могут быть модифицированы для придания им новых сорбционных свойств (пропитка сорбентов реактивами, например нитратом серебра). Именно такое разнообразие возможных фаз при минимальных затратах позволяет использовать ТСХ для огромного числа веществ.

В качестве *подвижной фазы* используют либо чистые растворители (этилацетат, бензол и т. п.), либо их смеси. Подбор подвижной фазы проводится последующим правилам.

1. Разделяемые компоненты должны иметь сравнительно небольшую растворимость в подвижной фазе (если растворимость вещества высокая, то они будут перемещаться с фронтом, при низкой растворимости – оставаться на старте). В распределительной хроматографии растворимость веществ должна быть выше в подвижной фазе, чем в неподвижной.

2. Состав подвижной фазы должен быть постоянным и легко воспроизводимым.

3. Подвижная фаза не должна вызывать химические изменения разделяемых компонентов.

4. В выбранной подвижной фазе анализируемые вещества должны иметь различные значения *Rf* и распределяться по всей длине хроматограммы. Значение *Rf* должно быть в пределах 0,05–0,85.

5. При выборе подвижной фазы необходимо учитывать природу разделяемых веществ. Так, при хроматографировании веществ, имеющих основные свойства, подвижная фаза не должна обладать кислотными свойствами, и наоборот.

По направлению движения растворителя различают *восходящую, нисходящую, двумерную и радиальную* ТСХ.

Метод восходящей тонкослойной хроматографии наиболее распространен и основан на том, что фронт растворителя поднимается по пластине под действием капиллярных сил. Для этого метода используется наиболее простое оборудование, так как в качестве хроматографической камеры можно использовать любую емкость с плоским дном и плотно закрывающейся крышкой, в которую свободно помещается хроматографическая пластинка. Метод восходящей ТСХ имеет ряд своих недостатков. Так, поднятие фронта растворителя по пластинке происходит неравномерно: в нижней части скорость движения растворителя самая высокая, а по мере поднятия фронта уменьшается. Связано это с тем, что в верхней части камеры насыщенность парами растворителя меньше, поэтому растворитель с хроматографической пластинки испаряется интенсивнее, следовательно, уменьшается его концентрация, и скорость движения замедляется. Для устранения этого недостатка по стенкам хроматографической камеры прикрепляют полоски фильтровальной бумаги, по которым поднимающаяся подвижная фаза насыщает парами камеру по всему объему.

По окончании хроматографирования непроточным методом зоны на хроматограмме проявляют химическим или физическим способом. При химическом способе пластинку опрыскивают раствором реактива, взаимодействующего с компонентами смеси. В физических способах проявления используется способность некоторых веществ флуоресцировать под действием ультрафиолетового излучения, часто при добавлении флуоресцирующего индикатора, взаимодействующего с компонентами смеси. После проявления хромато-

граммы приступают к идентификации веществ и дальнейшему анализу.

Качественный анализ в ТСХ. Наиболее общий подход к качественному анализу основан на значениях R_f. Хроматографическая подвижность является чувствительной характеристикой вещества, однако она существенно зависит от условий определения. При соблюдении стандартных условий получаются воспроизводимые значения R_f, которые можно использовать в аналитических целях при сравнении с табличными, если они получены в тех же условиях опыта.

Самым надежным является методом свидетелей, когда на стартовую линию рядом с пробой наносятся индивидуальные вещества, соответствующие предполагаемым компонентам смеси. Влияние различных факторов на все вещества будут одинаковым, поэтому совпадение R_f компонента пробы и одного из свидетелей дает основание для отожествления веществ с учетом возможных наложений. Несовпадение R_f интерпретируется более однозначно: оно указывает на отсутствие в пробе соответствующего компонента. На практике стандартное вещество (свидетель) в том же растворителе наносится на стартовую линию вместе с анализируемой пробой и хроматографируется в тех же условиях.

Количественный анализ в ТСХ. Количественные определения в ТСХ могут быть сделаны непосредственно на пластинке, либо после удаления вещества с пластинки. При непосредственном определении на пластинке измеряют тем или иным методом площадь пятна (например, с помощью миллиметровой кальки) и по заранее построенному градуировочному графику находят количество вещества.

Наиболее точным считается метод, в котором вещество после разделения удаляется с пластинки и анализируется спектрофотометрическим или иным методом. Удаление вещества с пластинки обычно производят механическим путем, хотя иногда применяют вымывание подходящим растворителем.

Ионообменная хроматография. Ионообменная хроматография основана на обратимом стехиометрическом обмене ионов, находящихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника.

Применяемые в настоящее время синтетические ионообменники обладают рядом важных достоинств: они имеют высокую *обменную емкость* и воспроизводимые ионообменные и другие свойства, устойчивы к действию кислот и оснований, не разрушаются в присутствии многих окислителей и восстановителей. Обычно синтетический ионообменник представляет собой высокополимерное соединение, например поперечно-сшитый полистирол, содержащий различные функциональные группы, которые и определяют наиболее характерные свойства смол.

Типы ионообменных смол. В зависимости от знака разряда функциональных групп ионообменные смолы являются *катионитами* или *анионитами*. Катиониты содержат функциональные кислотные группы [$–SO_3^-$; $–COO^-$; $–PO_3^-$; $–N(CH_2CO_2^-)_2$]. Функциональными группами каркаса анионитов являются четвертичные $–NR_3^+$, третичные $–NR_2H^+$ или первичные $–NH_3^+$ аммониевые, пиридиновые или другие основания.

Важной характеристикой ионообменника является его *обменная емкость*. Обменную емкость ионита численно можно выразить количеством молей эквивалента противоиона на единицу массы или объема смолы.

Практическое применение ионообменной хроматографии. Методы ионообменной хроматографии используют преимущественно для разделения ионов. Количественные

определения компонентов после разделения могут быть выполнены любым подходящим методом.

Простейшая методика ионообменного разделения состоит в поглощении компонентов смеси ионитом и последовательном элюировании каждого компонента подходящим растворителем.

Методами ионообменной хроматографии определяют очень многие анионы в питьевой и технической воде, в продуктах технологической переработки в пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности. Методами ионообменной хроматографии определяют главным образом катионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также органические катионы замещенных солей аммония.

1.2 Решение типовых задач по теме «Хроматографические методы»

Разработано несколько примеров количественного расчета по хроматограммам:

1. Метод абсолютной градуировки. Он состоит в сопоставлении параметров пика определяемого вещества с параметрами пика на градуировочном графике. Градуировочный график представляет собой зависимость параметров пика от концентрации или массы определяемого вещества. Содержание определяемого компонента находят по градуировочной зависимости (графический способ) или рассчитывают, используя градуировочный коэффициент K_Q (аналитический способ). Градуировочный коэффициент вычисляют по результатам анализа нескольких стандартных образцов по формуле:

$$K_Q = \frac{C_{ст} \cdot V_{ст}}{S_{ст} \cdot 100}$$

где $C_{ст}$ – концентрация компонента, % объемн.

$V_{ст}$ – объем стандартной смеси,

$S_{ст}$ – площадь пика.

Находят среднее значение – K_Q и затем содержание компонента в исследуемом образце по формуле:

$$C_x,\% = K_Q \frac{S_x}{V_x} \cdot 100$$

где S_x *и* V_x – площадь пика и объем анализируемого образца соответственно.

2. Метод внутренней нормализации. Концентрацию компонента (С*i*) определяют как отношение произведения площади пика данного компонента (С*i*) на коэффициент относительной чувствительности (К*i*) к сумме произведений этих параметров для всех компонентов.

$$Ci = \frac{Ki \cdot Si}{\sum_{i=1}^{i=n} Ki \cdot Si} \cdot 100\%$$

где *n* – число компонентов в анализируемой смеси.

Коэффициент относительной чувствительности (К*i*) какого-либо вещества *i* равен:

$$Ki = \frac{S_1 \cdot C_i}{Si \cdot C_1}$$

где S_1, C_1 – площадь пика и концентрация компонента, чувствительность детектора, которому принята за 1:

Si, Ci – площадь пика и концентрация *i*-го компонента.

3. Метод внутреннего стандарта. Он основан на введении в анализируемую пробу точно известного количества вещества, не содержащегося в пробе (внутренний стандарт). Физико-химические свойства внутреннего стандарта должны быть близки свойствам компонентов анализируемой

смеси. Метод целесообразно использовать в тех случаях, когда на хроматограмме отсутствуют или не полностью регистрируются пики некоторых компонентов смеси. Параметры пиков внутреннего стандарта и определяемого вещества пропорциональны их массам:

$$\frac{m_{ст}}{m_i} = \frac{K_{ст} \cdot S_{ст}}{Ki \cdot Si_{ст}}, \text{ откуда } \quad m_i = \frac{m_{ст} \cdot Ki \cdot Si}{K_{ст} \cdot S_{ст}}$$

4. Метод стандартной смеси. Он заключается в том, что анализируют стандартную смесь известного состава, содержание компонентов, в которой близко к содержанию их в анализируемой смеси рассчитывают по уравнению:

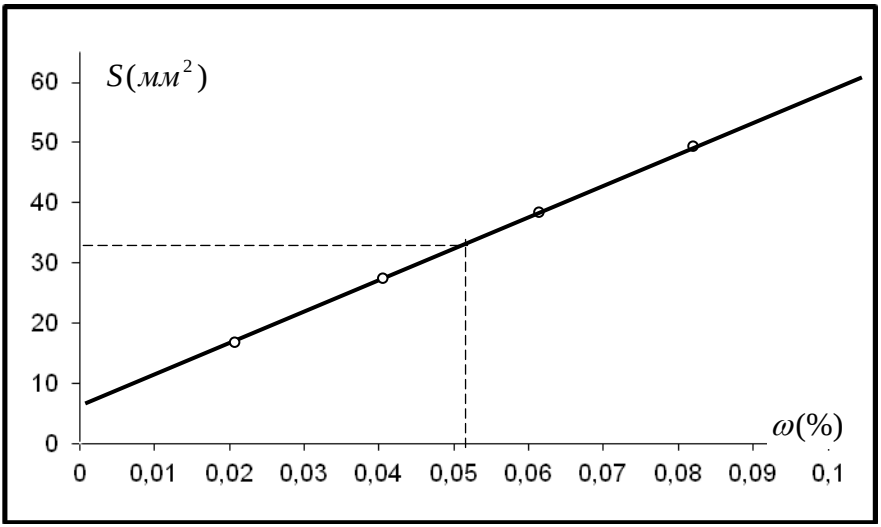
$$\frac{Ci}{Ci_{ст}} = \frac{Si}{Si_{ст}}$$

где C*i* и $Ci_{ст}$ – содержание *i*-го компонента в анализируемой и стандартной смеси;

S*i* и $Si_{ст}$ – соответствующие площади пиков *i*-го компонента в анализируемой и стандартной смеси.

Пример 1. При хроматографировании стандартных образцов с массовой долей фенола 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10% в органическом растворителе, получены пики, площадью соответственно 12; 23; 36; 47; 61 $мм^2$. $1м^3$ анализируемого газового выброса, содержащего пары фенола, прокачали через 10 мл такого же растворителя ($\rho = 0{,}85 г/см^3$). При хроматографировании концентрата получили пик фенола, площадью $30 мм^2$. Определить массовую концентрацию фенола в газовом выбросе (г/л). Дозирование стандартных и исследуемого образцов в хроматограф проводилось одним и тем же устройством.

Решение (графический способ): Построим градуировочный график зависимости площади пика от содержания фенола в стандартах и найдем содержание его в концентрате.



По графику $C_x = 0{,}05\%масс.$ Найдем массу фенола в 10 $см^3$ растворителя

$$m_{растворитая} = U \cdot \rho = 10 \cdot 0{,}85 = 8{,}5г$$

$$m_{фенола} = \frac{0{,}05 \cdot 8{,}5}{100} = 0{,}425 \cdot 10^{-2} г = 4{,}25мг$$

Это количество фенола содержится в 1 $м^3$ (1000л) анализируемого газового выброса.

Найдем массовую концентрацию фенола в выбросе (г/л)

$$C_x = \frac{4{,}25}{1000} = 4{,}25 \cdot 10^{-3} мг/л = 4{,}25 \cdot 10^{-6} г/л$$

Пример 2. При анализе 1,0; 2,0 и 3,0 $см^3$ калибровочной смеси с объемной долей пропана 12,1% и азота 87,9% на хроматограммах получены пики пропана, площади которых соответственно равны 427, 846 и 1272 $см^3$. Определите объемную долю пропана в исследуемой газовой смеси, если при

хроматографировании 2,5 $см^3$ ее получен пик пропана площадью 1006 $мм^2$.

Решение (аналитический способ). Вычислим значения градуировочных коэффициентов для стандартных смесей.

$$K_{Q_1} = \frac{12{,}1 \cdot 1}{427 \cdot 100} = 2{,}83 \cdot 10^{-4} \quad , K_{Q_2} = \frac{12{,}1 \cdot 2}{848 \cdot 100} = 2{,}86 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{Q_3} = \frac{12{,}1 \cdot 3}{1272 \cdot 100} = 2{,}85 \cdot 10^{-4}$$

Определим среднее значение

$$\overline{K_Q} = 2{,}85 \cdot 10^{-4}$$

Найдем массовую долю пропана в анализируемой газовой смеси, %:

$$\omega_x = K_Q \cdot \frac{S_x}{V_x} \cdot 100 = 2{,}85 \cdot 10^{-4} \frac{1006}{2{,}5} \cdot 100 = 11{,}47\%$$

Пример 3. При хроматографировании стандартного образца с массовой долей бензола 20% и толуола 80% получены пики, с площадями $45 мм^2$ *и* $150 мм^2$ соответственно. Исследуемый образец, содержащий те же компоненты, дал площади пиков бензола и толуола $60 мм^2$ *и* $105 мм^2$ соответственно. Определить массовую долю бензола и толуола в исследуемом образце, %.

Решение: По данным хроматографирования стандартного образца вычислим коэффициент относительной чувствительности детектора к толуолу ($K_{тол}$), *приняв* $K_{бенз} = 1$.

$$K_{тол} = \frac{S_{бенз} \cdot C_{тол}}{C_{бенз} \cdot S_{тол}} = \frac{45 \cdot 80}{150 \cdot 20} = 1{,}2$$

Найдем массовую долю бензола и толуола в исследуемом образце:

$$\omega_{тол} = \frac{S_{тол} \cdot K_{тол}}{S_{бенз} \cdot K_{бенз} + S_{тол} \cdot K_{тол}} \cdot 100 = \frac{105 \cdot 1{,}2 \cdot 100}{60 \cdot 1 + 105 \cdot 1{,}2} = 67{,}74\%$$

$$\omega_{бенз} = \frac{S_{бенз} \cdot K_{бенз}}{S_{бенз} \cdot K_{бенз} + S_{тол} \cdot K_{тол}} \cdot 100 = \frac{60 \cdot 100}{60 \cdot 1 + 105 \cdot 1{,}2} = 32{,}26\%$$

Пример 4. 4,8000 г смеси эфиров анализировали на содержание этилацетата с введением в смесь 0,1250 г бутанола в качестве внутреннего стандарта. Площади пиков этилацетата и бутанола равны $75 мм^2$ *и* $92 мм^2$ соответственно. Определить массовую долю, (%) этилацетата анализируемой смеси, если

$$K_{этилац} = 0{,}79;\ K_{бут} = 0{,}77$$

Решение: Найдем массу этилацетата в анализируемой смеси из соотношения:

$$\frac{m_{бут}}{m_{этилац}} = \frac{K_{бут} \cdot S_{бут}}{K_{этилац} \cdot S_{этилац}}$$

$$m_{этилац} = \frac{0{,}1250 \cdot 75 \cdot 0{,}79}{92 \cdot 0{,}77} = 0{,}1045 г$$

Определим массовую долю этилацетата в смеси:

$$\omega_{этилац} = \frac{0{,}1045}{5{,}800} \cdot 100 = 2{,}177\%$$

Пример 5. Газовую смесь, содержащую H_2S, CS_2 и другие газы, не регистрируемые на хроматограмме, анализировали на содержание сероуглерода методом внутреннего стандарта. Перед хроматографированием 75 $см^3$ анализируемых газов и 25 $см^3$ воздуха, содержание сероуглерода методом внутреннего стандарта. Перед хроматографированием 75 $см^3$ анализируемых газов и 25 $см^3$ воздуха, содержащего 7% (объемн.). SO_2 (внутренний стандарт), смешали при н.у. При хроматографировании 50 мкл полученной смеси получили пики SO_2 *и* CS_2 площадью $43 мм^2$ *и* $57 мм^2$, соответствен-

но. Определить содержимое CS_2 в газовой смеси $(г/м^3)$, *если* $K_{SO_2}=1.07,\ K_{CS_2}=1.02$

Решение: Найдем объем SO_2 в 25 см^3 воздуха:

$$U_{SO_2}=\frac{25\cdot 7}{100}=1{,}75(см^2)=1{,}75\cdot 10^{-3}(л)$$

Найдем массу SO_2 в 25 см^3 воздуха :

$64г$ SO_2 $(1моль)$ – *занимают объем* $22{,}4л$ $(н.у.)$

m_{SO_2} – *занимают объем* $1{,}75\cdot 10^{-3}л$

$$m_{SO_2}=\frac{1{,}75\cdot 10^{-3}\cdot 64}{22{,}4}=5\cdot 10^{-3}г$$

$5\cdot 10^{-3}г$ SO_2 содержатся в газовой смеси, занимающей объем

$$U_{анал.}+U_{вн.ст.}=75+25=100см^3(н.у.)$$

Найдем массу SO_2 в 50 мкл, введенных в хроматограф

$5\cdot 10^{-3}г$ SO_2 *содержится в* $100см^3$ *газовой смеси*

$m_{вн.ст}$ SO_2 *содержится в* $50\cdot 10^{3}см$

$$m_{SO_2}=\frac{50\cdot 10^{-3}\cdot 5\cdot 10^{-3}}{100}=2{,}5\cdot 10^{-6}г$$

Найдем массу CS_2 в 50 мкл хроматографируемой газовой смеси:

$$\frac{m_{SO_2}}{m_{CS_2}}=\frac{S_{SO_2}\cdot K_{SO_2}}{S_{CS_2}\cdot K_{CS_2}};\ отсюда\ m_{CS_2}=\frac{2{,}5\cdot 10^{-6}\cdot 57\cdot 1{,}02}{43\cdot 1{,}07}=3{,}159\cdot 10^{-6}г$$

Найдем содержание CS_2 *в* $100см^3$ газовой смеси

$3{,}159\cdot 10^{-6}г$ CS_2 содержится в 50 мкл

$m\,г$ CS_2 содержится в 100^*10^{-3} мкл

Тогда $m_{CS_2}=\frac{3{,}159\cdot 10^{-6}\cdot 10^5}{50}=6{,}318\cdot 10^{-3}г$

Такое же количество $(6{,}318\cdot 10^{-3}г)$ CS_2 *содержалось в* $75см^3$

исходной газовой смеси. Найдем содержание CS_2 в газовой смеси, $г/см^3$

$$6{,}318 \cdot 10^{-3} г \text{ содержится в } 75 \cdot 10^{-6} м^3$$

$$C^x_{CS_2} \text{ содержится в } 1 м^3$$

$$C^x_{CS_2} = \frac{6{,}318 \cdot 10^{-3}}{75 \cdot 10^{-6}} = 84{,}24 г/м^3$$

Пример 6. Определить массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным:

Компонент	Пропан	Бутан	Пентан	Циклогексан
S, мм^2	175	203	182	35
k	0,68	0,68	0,69	0,85

Решение: Расчеты проводим по *методу внутренней нормализации,* согласно которому:

$$\omega_i = S_i \cdot k_i / \text{S } S_i \cdot k_i \cdot 100\% ,$$

где ω_i – массовая доля *i*-го компонента в смеси, %;

S_i – площадь пика *i*-го компонента;

k_i – поправочный коэффициент, определяемый чувствительностью детектора к *i*-му компоненту.

Найдем приведенную суммарную площадь пиков:

$$\text{S } S_i \cdot k_i = 175 \cdot 0{,}68 + 203 \cdot 0{,}68 + 182 \cdot 0{,}69 + 35 \cdot 0{,}85 = 412{,}4.$$

Отсюда массовая доля (%) пропана равна

$$\omega(\text{пропана}) = (175 \cdot 0{,}68 / 412{,}4) \cdot 100\% = 28{,}6\%.$$

Аналогично находим массовые доли ω (%) остальных компонентов смеси: ω(бутана) = 33,46%, ω(пентана) = 30,46%, ω(циклогексана) = 7,22%.

При выполнении анализа по *методу внутреннего стандарта* расчет проводят по формуле

$$\omega_i = (S_i \cdot k_i) / (S_{ст} \cdot k_{ст}) \cdot R \cdot 100\%,$$

где $S_{ст}$ – площадь пика вещества, введенного в качестве внутреннего стандарта;

$k_{ст}$ – его поправочный коэффициент;

R – отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемой пробы.

Пример 7. Реакционную массу после нитрования толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта. Определить процент непрореагировавшего толуола по следующим экспериментальным данным:

Взято толуола, г	12,7500
Внесено этилбензола, г	1,2530
$S_{толуола}$, мм^2	307
$k_{толуола}$	1,01
$S_{этилбензола,}$ мм^2	352
$k_{этилбензола}$	1,02

Решение: Расчет проводят по методу внутреннего стандарта, используя формулу:

$$\omega_i = (S_i \cdot k_i) / (S_{ст} \cdot k_{ст}) \cdot R \cdot 100\%,$$

Подставляем данные задачи в эту формулу:

$$\omega_i = (307 \cdot 1,01) / (352 \cdot 1,02) \cdot (1,2530 / 12,75) \cdot 100 = 8,49\%$$

Пример 8. Для хроматографического определения никеля на бумаге, пропитанной раствором диметилглиоксима, приготовили три стандартных раствора. Для этого навеску 0,2480 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ растворили в мерной колбе на 50 мл. Затем из этой колбы взяли 5,0; 10,0 и 20,0 мл и разбавили в колбах на 50 мл. Исследуемый раствор также разбавили в мерной колбе на 50 мл.

Постройте калибровочный график в координатах h – C_{Ni} и определите содержание никеля (мг) в исследуемом растворе, если высота пиков стандартных растворов равна h_1 = 25,5; h_2 =37,5; h_3 = 61,3, а высота пика исследуемого раствора равна h_x = 49,0 мм.

Решение: Находим массу никеля в навеске $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, учитывая, что $M(NiCl_2 \cdot 6H_2O)$ и M(Ni) – молярные массы $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и Ni соответственно равны 238 г/моль и 59 г/моль. Тогда масса никеля в исследуемой навеске $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ составит:

$$m_{Ni} = (59 \cdot 0{,}248) / 238 = 0{,}0615 \text{ г}$$

0,0615г – 50 мл содержание никеля в первой колбе 0,00615 г/50мл

X г – 5 мл

0,0615г – 50 мл содержание никеля во второй колбе 0,0123 г/50мл

*X*г – 10 мл

0,0615 – 50 мл содержание никеля в третьей колбе 0,0246 г/50 мл

*X*г – 20 мл

На основании проведенных расчетов строим график в координатах: *h*, мм – содержание никеля (*C*, г/50 мл). На график наносим высоту пика исследуемого раствора *h*=49 мм и находим содержание никеля в исследуемом растворе *C* = 18,45 мг/50мл.

Пример 9. Навеску, массой 2,000 г содержащую нитрат натрия и органические вещества в молекулярной форме, растворили в 100 мл воды и 15,0 мл полученного раствора пропустили через катионит в H^+ - форме. Элюат оттитровали 14 мл 0,0750М раствора щелочи. Рассчитать массовую долю $NaNO_3$ в образце.

Решение: При пропускании раствора $NaNO_3$ через катионит в H^+ - форме, происходит катионный обмен по схеме:

$$NaNO_3 + H - OH \rightarrow NaOH + HNO_3$$

Органические примеси в молекулярной форме не участвуют в ионном обмене, следовательно, HNO_3 в элюате эквивалентно

количеству $NaNO_3$, содержащемуся в 15,0 мл анализируемого раствора к количеству щелочи, затраченному на титрование кислоты.

По правилу эквивалентности:

$$C_{(NaOH)} \cdot V_{(NaOH)} = C_{(NaNO_3)} \cdot V_{(NaNO_3)},$$

$$n_{(NaNO_3)} = n_{(HNO_3)} = n_{(NaOH)}$$

где С – молярная концентрация эквивалентов, моль/л;

n – количество моль-эквивалентов взаимодействующих веществ.

Как и в случае расчета массы вещества при определении методом косвенного титрования используем формулу:

$$m_{(NaNO_3)} = \frac{C_{(NaOH)} \cdot V_{(NaOH)} \cdot M_{(NaNO_3)} \cdot 100}{100 * 15} =$$

$$\frac{0.0750 \cdot 14 \cdot 94.99 \cdot 100}{1000 \cdot 15} = 0{,}5949г$$

Находим массовую долю $NaNO_3$ в образце:

$$\omega_{(NaNO_3)} = \frac{0{,}5949}{2{,}000} \cdot 100\% = 29{,}75\%$$

Пример 10. 100 мл 0,05н раствора $CuSO_4$ привели в контакт с 0,5 г катионита в Na^+ - форме. После достижения равновесия ионного обмена из полученного раствора отобрали 10 мл и оттитровали 5,00 мл 0,012н раствора ЭДТА. Определить обменную емкость катионита.

Решение: При контакте раствора $CuSO_4$ с катионитом в Na^+ - форме происходит катионный обмен по схеме:

$$2R - Na + CuSO_4 \Leftrightarrow R_2Cu + Na_2SO_4$$

Из условия задачи следует, что раствором ЭДТА титровались Cu^{2+} ионы, оставшиеся в растворе в избытке после завершения ионного обмена. Титрование происходило по схеме:

$$CuSo_4 + Na_2H_2Y \xrightarrow{pH=8} Na_2CuY + 2H^+$$

Вычислим количество молей эквивалентов Cu^{2+} в исходном растворе:

$$n^{исх.}_{Cu^{2+}} = \frac{C_{(Cu^{2+})} \cdot U_{(Cu^{2+})}}{1000} = 0{,}05 \cdot 0{,}1 = 5{,}0 ммоль$$

Вычислим количество молей эквивалентов Cu^{2+}, оттитрованных раствором трилона Б, содержащихся в 10 мл раствора:

$$n\left(Cu^{2+}\right) = n(ЭДТА) = C(ЭДТА) \cdot V(ЭДТА) = 0{,}012 \cdot 0{,}005 =$$

$$= 0{,}06 \cdot 10^{-3}\ ммоль = 0{,}06 моль$$

Вычислим количество молей эквивалентов Cu^{2+}, оставшихся в растворе:

$$n^{ост}_{Cu^{2+}} = n_{Cu^{2+}} \cdot \frac{100}{10} = 0{,}06 \cdot 10 = 0{,}6 ммоль$$

Найдем количество молей эквивалентов Cu^{2+}, вступивших в реакцию ионного обмена:

$$n_{Cu^{2+}} = n^{исх}_{Cu^{2+}} - n^{ост}_{Cu^{2+}} = 5{,}0 - 0{,}6 = 4{,}4 моль.$$

Вычислим ОЕ катионита:

0,5 г ионита вступило в реакцию с 4,4 моль Cu^{2+}

1,0 г ионита вступило в реакцию с ОЕ ммоль

$$ОЕ = \frac{4{,}4 \cdot 1}{0{,}5} = 8{,}8 \quad ммоль/г.$$

Пример 11. Определите обменную емкость катионита в H^+ - форме, с массовой долей влаги 12,0%, если 2,5000 г его прилито 100 мл 0,1н $CaCl_2$. После достижения равновесия на титрование 25 мл раствора израсходовано 13,00 мл 0,1М NaOH (поправочный коэффициент 0,9700).

Решение: Найдем массу сухого катионита:

$$m_{сух.} = \frac{m \cdot (100 - W)}{100}$$

где m – масса влажного ионита;

W – % массовая доля влажности, %.

$$m_{сух.} = \frac{2{,}5000 \cdot (100 - 12)}{100} = 2{,}2000 г;$$

При контакте раствора $CaCl_2$ с катионитом протекает реакция по схеме:

$$2RAnH^+ + CaCl_2 \Leftrightarrow (RAn)_2 Ca + 2HCl$$

Выделившееся количество HCl эквивалентно вступившему в реакцию обмена количеству Ca^{2+} - ионов.

При титровании HCl щелочью протекает реакция

$$HCl + NaOH \rightarrow H_2O + NaCl$$

Найдем практическую характеристику раствора титранта:

$$C^{практ}_{(NaOH)} = C^{теорет}_{(NaOH)} \cdot K = 0{,}1 \cdot 0{,}9700 = 0{,}09700 \; моль/л$$

Вычислим количество эквивалентов Ca^{2+}, прореагировавших с катионитом:

$$n^{прореаг}_{(Ca^{2+})} = \frac{C^{практ}_{(NaOH)} \cdot V \cdot 100}{25} = \frac{0{,}09700 \cdot 13 \cdot 100}{25} = 5{,}044 моль$$

Определим ОЕ ионита:

5,044 ммоль Ca^{2+} вступило в ионный обмен с 2,200 г ионита

ОЕ ммоль Ca^{2+} вступило в ионный обмен с 1,0000 г ионита

$$ОЕ = \frac{5{,}044 \cdot 1}{2{,}2000} = 2{,}29 ммоль/г$$

1.3 Лабораторный практикум по теме «Хроматографические методы»

1. Разделение и идентификация неорганических анионов методом круговой бумажной хроматографии

Цель работы: познакомиться со способами разделения смесей анионов методом бумажной хроматографии с последующей идентификацией.

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

Техника получения бумажных хроматограмм. Для получения первичной хроматограммы каплю исследуемого раствора наносят капиллярной пипеткой на реактивную бумагу. Для этого реактивную бумагу держат в одной руке горизонтально столу *(ни в коем случае нельзя класть на стол)*, капиллярную пипетку строго вертикально в другой руке, капле дают свободно падать на поверхность бумаги с высоты ~ 5 мм. После распространения раствора в радиальном направлении образуется первичная хроматограмма в виде круглого пятна. Промывание хроматограммы осуществляют путем последовательного нанесения капель дистиллированной воды или иной промывной жидкости в центр влажного пятна приемом, описанным выше. Для окончательного формирования зоны необходимо нанести 5–6 капель промывной жидкости. *Каждую новую каплю наносят лишь после полного впитывания предыдущей.* Промытая хроматограмма является одновременно и проявленной, если образующийся осадок имеет собственную окраску. Если осадок бесцветен, то хроматограмму проявляют. Для этого хроматограмму закрепляют на планшете и обрабатывают проявителем из пульверизатора, нанося его малыми порциями путем тонкого, равномерного опрыскивания. Следует избегать чрезмерного увлажнения хроматограммы, нанося новую порцию проявителя после полного впитывания предыдущей.

Методика анализа. При выполнении работы обращают особое внимание на положение хроматографических зон, их окраску и интенсивность, а также на изменения хроматограмм при проявлении. Сопоставляют наблюдения с характеристиками хроматографических зон анионов и их пределами обнаружения (ПО), приведенными в табл. 3–4. Хроматограм-

мы сохраняют и по окончании работы предъявляют преподавателю вместе с отчетом по работе.

а. Разделение и идентификация гексацианоферрат (II)-, иодид- и роданид-ионов

Таблица 3

Разделение анионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$, I^-, SCN^- на бумаге, модифицированной $FeCl_3$

Анион, по (г/мл)	*Характеристика зоны*	*Уравнения реакций*
$[Fe(CN)_6]^{4-}$ $7{,}5\cdot10^{-4}$	Темно-синее пятно в центре	$Fe^{3+} + Fe(CN)_6^{4-} \leftrightarrow Fe^{2+} + Fe(CN)_3^-$ $Fe^{2+} + Fe(CN)_6^{3-} + K^+ \leftrightarrow KFeFe(CN)_6$
I^- $3{,}7\cdot10^{-2}$	Синее кольцо после проявления	$2Fe^{3+} + 2I^- \leftrightarrow 2Fe^{2+} + I_2$
SCN^- $7{,}7\cdot10^{-3}$	Красно-бурое кольцо на периферии	$Fe^{3+} + nSCN^- \leftrightarrow [Fe(SCN)_n]^{3-n}$

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

б. Разделение и идентификация сульфид-, иодид- и бромид-ионов

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

мывают 5–6 каплями воды. Идентификацию разделяемых ионов проводят на основании данных, приведенных в табл. 4.

Таблица 4

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

Анион, по (г/мл)	*Характеристика зоны*	*Уравнения реакций*
S^{2-} $1{,}1 \cdot 10^{-4}$	Черное пятно в центре	$2Ag^+ + S^{2-} \leftrightarrow 2Ag_2S$
I^- $1.0\ 10^{-3}$	Желтое кольцо	$Ag^+ + I^- \leftrightarrow AgI$
Br^- $5{,}0\ 10^{-3}$	Бледно-сиреневое кольцо на периферии после высыхания	$Ag^+ + Br^- \leftrightarrow AgBr$

2. Разделение катионов и определение R_f методом бумажной хроматографии

Цель работы: познакомиться с разделением катионов методом бумажной хроматографии с последующей идентификацией их с помощью проявителя.

Сущность работы: анализируемая смесь содержит ионы металлов. С помощью специально подобранных растворителей разделяют катионы. Затем проводят идентификацию катионов, используя проявители – вещества, реагирующие с данным катионом с образованием окрашенных соединений.

Приборы и реактивы: разделительная камера; хроматографическая бумага; песчаная баня; смесь растворителей; проявители; растворы, содержащие ионы железа (III), кобальта (II), меди (II) (по 2 мг соответствующего металла в 1 мл раствора или их комбинации).

Растворитель: смесь, содержащая 87 % ацетона, 5 % воды и 1 % концентрированной соляной кислоты.

Проявители: гексацианоферрат (II) калия, 10 %-ный раствор роданида аммония.

Таблица 5

Примеры разделения смесей, состоящих из двух катионов

Разделяемые пары катионы	Проявитель	Цвет зоны
Fe (III) Cu (II)	$K_4[Fe(CN)_6]$ $K_4[Fe(CN)_6]$	Синий Буро-красный
Fe (III) Co (II)	NH_4CNS NH_4CNS	Красный Голубой

Ход работы: Вырезают полоску хроматографической бумаги шириной 1,5 см длиной 20 см. На полоске бумаги проводят стартовую линию на расстоянии приблизительно 2 см от края, на которую в центре капилляром наносят каплю исследуемого раствора так, чтобы диаметр пятна не превышал трех миллиметров. Пятно обводят простым карандашом и высушивают.

В разделительную камеру (стеклянный цилиндр) помещают 10–15 мл растворителя. Полоску бумаги с нанесенной на нее каплей анализируемого раствора опускают в цилиндр так, чтобы ее конец был погружен в растворитель не более чем на 0,5 см. Пятно не должно касаться растворителя, а полоска бумаги – стенок цилиндра. Цилиндр закрывают крышкой. Дают подняться растворителю на 10–15 см. При комнатной температуре это обычно происходит в течение 1,5–2 ч. Затем полоску вынимают, отмечают карандашом фронт растворителя и высушивают над горячей песчаной баней. После этого полоску опрыскивают раствором проявителя и снова высушивают. Окрашенные зоны указывают на присутствие того или иного катиона. Рассчитывают R_f.

3. Определение ионов методом ионообменной хроматографии

а. Определение натрия и аммония при их совместном присутствии.

Цель работы: разделение и определение ионов при совместном присутствии.

Сущность работы: при пропускании раствора, содержащего ионы натрия и аммония, через катионит КУ-2 в H^+– форме происходит реакция обмена катионов натрия и аммония на катион водорода:

$$RH + Na^+(NH_4^+) \rightarrow RNa(NH_4) + H^+.$$

Из хроматографической колонки будет выходить раствор, содержащий вместо ионов натрия и аммония эквивалентное количество ионов водорода. При титровании раствора щелочью находят суммарное количество катионов. Ионы аммония определяют формальдегидным методом:

$$4NH_4^+ + 6HCHO = (CH_2)_6N_4 + 6H_2O + 4H^+$$

Приборы и реактивы: ионообменная колонка (можно использовать бюретку для титрования); воронка; стакан (V= 250 мл); бюретка вместимостью 25 мл; коническая колба вместимостью 100 мл; стеклянная вата; пипетка; катионит КУ-2; метиловый оранжевый; фенолфталеин; 0,1 н раствор NaOH; 20 %-ный раствор формальдегида; анализируемый раствор солей натрия и аммония

Ход анализа. В подготовленную колонку пипеткой вносят порциями аликвоту анализируемого раствора. Раствор пропускают со скоростью не более 2–3 мл в минуту, добавление анализируемого раствора должно происходить с такой же скоростью. Элюат собирают в коническую колбу. По окончании фильтрации колонку промывают дистиллированной водой до нейтральной среды по метиловому оранжевому и промывные воды присоединяют к фильтрату.

Полученный раствор титруют раствором щелочи в присутствии индикатора фенолфталеина. В другую коническую колбу помещают аликвоту анализируемого раствора, прибавляют 5 мл раствора формальдегида и через 2–3 мин три капли фенолфталеина. Титруют раствором щелочи до бледно-розовой окраски. Вносят поправку на муравьиную кислоту, которая может содержаться в растворе формальде-

гида вследствие его окисления. Для этого титруют 10 мл раствора формальдегида 0,1 н. раствором щелочи в тех же условиях. Содержание ионов натрия и аммония рассчитывают по формулам:

$$m(NH_4)^+ = \frac{V_2 C M_{(NH_4)^+}}{1000 Va},$$

$$m(Na)^+ = \frac{(V_1 - V_2) C M_{(Na)^+}}{1000 Va},$$

где m_{Na^+} – масса иона натрия, г;

$m\ NH_4^+$ – масса иона аммония, г;

Va = Vпип объем аливкоты, мл;

$M\ Na^+$ – молярная масса иона натрия, г/моль;

$M\ NH_4^+$ – молярная масса иона аммония, г/моль;

V_1 – объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованный на титрование раствора, пропущенного через катионит, мл;

V_2 – объем щелочи, израсходованный на титрование аливкоты анализируемого раствора с формальдегидом, мл;

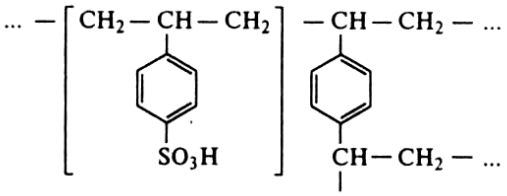
С – нормальность раствора NaOH, экв/л/

б. Определение концентрации ионов кальция

Цель работы: ознакомление с методом хроматографического определения концентрации ионов кальция.

Сущность работы: для определения концентрации ионов кальция в водном растворе можно использовать как катионообменники, так и анионообменники. В случае применения катионообменников, например КУ-2, определение основано на реакции обмена между катионами раствора и анионами сильнокислотного катионообменника.

Структура катионита КУ-2 (фрагменты структуры с активными группами выделены квадратными скобками)



Ионы кальция эквивалентно замещают активный водород сульфогруппы (—SO_3H):

$$2RH + Ca^{2+} = R_2Ca + 2H^+$$

Выделившуюся кислоту титруют щелочью.

Приборы и реактивы: ионообменная хроматографическая колонка 200 х 10 мл (можно использовать бюретку для титрования); коническая колба вместимостью 250 мл; пипетка вместимостью 20–25 мл; бюретка для титрования элюата, стакан (V= 200 мл); 0,1 н раствор NaOH; 6 н. раствор соляной кислоты; катионит КУ-2; метиловый оранжевый; фенолфталеин; анализируемый раствор – соль кальция.

Ход анализа. В подготовленную для анализа хроматографическую колонку вносят пипеткой порциями 20–25 мл раствора соли кальция. Раствор пропускают через колонку со скоростью не более 2–3 мл в мин, и добавление анализируемого раствора должно происходить с той же скоростью. Элюат собирают в коническую колбу для титрования. По окончании пропускания анализируемого раствора добавляют в колонку по 2–3 мл воды и пропускают с той же скоростью, как и анализируемый раствор (всего 20–25 мл воды). Затем пропускают через колонку воду со скоростью 5–8 мл/мин до нейтральной среды (по метиловому оранжевому) вытекающих промывных вод, которые присоединяют к элюату. Полученный раствор титруют раствором щелочи с индикатором фенолфталеином до появления слабо-розовой окраски. Содержание ионов кальция в анализируемом растворе находят по формуле:

$$g = \frac{0{,}1KV_1M_f V}{1000V_a},$$

где g – масса ионов кальция, г;

К – поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору NaOH;

Vx – объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на титрование элюата, мл;

M*f* – молярная масса эквивалента кальция, г/моль;

V – объем раствора соли кальция, выданный для анализа, мл;

Va = Vпип – объем аликвоты раствора соли кальция, взятой для анализа, мл.

4. Определение содержания углеводов методом тонкослойной хроматографии

Цель работы: ознакомиться с методом тонкослойной хроматографии углеводов.

Принцип метода. При проведении хроматографического разделения углеводов методом тонкослойной хроматографии пластинку с тонким слоем пористого носителя (например, пластинку SiluFol), на которую нанесены растворы углеводов, помещают в растворитель, который, продвигаясь за счет капиллярных сил, перемещает углевод. По завершению хроматографии проводят обработку пластинки, позволяющую выявить пятна углевода, и расчетным методом определяют массу углевода в исследуемом растворе.

Оборудование и реактивы: пластинки Silufol или SilufoI–UV, исследуемый (раствор меда) и стандартныйе (10 мкг в пробе) растворы углеводов (глюкозы, галактозы, фруктозы, сахарозы, мальтозы), растворитель – смесь бутанол-ацетон-вода (4:5:1), в случае использования пластинок Silufol нафторезорциновый реактив (свежеприготовленная смесь равных объемов 20 %-го водного раствора трихлоруксусной кислоты и 0,2 %-го спиртового раствора нафторезорцина). Микропипетки, пульверизатор в случае использования пла-

стинок SilufoI или источник ультрафиолетового света в случае использования пластинок Silufol–UV, хроматографическая камера, линейка, простой карандаш, сушильный шкаф.

Ход работы. На пластинке на расстоянии 2 см от нижнего края (линия старта) аккуратно намечают карандашом три точки нанесения растворов углеводов. С помощью микропипетки в отмеченные места наносят равные объемы исследуемого раствора углевода (5–20 мкг в пробе), разбавленного исследуемого раствора углевода и стандартного раствора углевода таким образом, чтобы получить пятна одного диаметра. После высушивания пятен пластинку помещают в хроматографическую камеру, на дне которой находится растворитель – смесь бутанол – ацетон – вода (4 : 5 : 1). Высота слоя растворителя – 1 см. Хроматографию проводят до прохождения растворителем 10 см от линии старта. После этого хроматограмму высушивают и проявляют. При использовании пластинок Silufol хроматограмму опрыскивают из пульверизатора раствором нафторезорцина и сушат в сушильном шкафу 5–10 мин при температуре 90–100 ºС для проявления пятен углевода. Пятна глюкозы и галактозы имеют сине–фиолетовый цвет, фруктозы – красно–черный, сахарозы и мальтозы — красный, лактозы — красно–фиолетовый, рамнозы – зеленый, ксилозы – светло–серый, манозы – светло–синий, арабинозы – сине–зеленый.

В случае использования пластинок Silufol–UV пятна углевода выявляют под ультрафиолетовым светом.

Определяют площадь пятен. Массу углевода в пробе исследуемого раствора (мкг) рассчитывают по формуле

$$\lg M = \lg M_{st} + \left(\frac{\sqrt{S} - \sqrt{S_{st}}}{\sqrt{S_p} - \sqrt{S}} \right) \lg P,$$

где M_{st} – масса углевода в пробе стандартного раствора;

S_{st}, S, *Sp* – площади пятна стандарта; исследуемого раствора и разбавленного исследуемого раствора;

P – фактор разведения.

Оформление работы. Привести расчеты по приготовлению реактивов. Провести ТСХ углеводов, идентифицировать их и определить содержание в пробе.

1.4 Вопросы и задачи для самостоятельной работы и подготовки к коллоквиуму

1. В чем сущность хроматографического разделения по методу: а) газо-адсорбционной хроматографии; б) газо-жидкостной хроматографии; в) распределительной жидкостно-жидкостной хроматографии; г) осадочной хроматографии; д) тонкослойной хроматографии; е) ионообменной хроматографии?

2. Каковы области применения, достоинства и недостатки методов адсорбционной хроматографии?

3. Какие требования предъявляются к адсорбентам и растворителям? Назовите наиболее распространенные растворители и адсорбенты в жидкостно-адсорбционной хроматографии.

4. Какие способы применяют для определения эффективности хроматографических разделений?

5. Каковы области применения, достоинства и недостатки методов газовой хроматографии?

6. Какие требования предъявляются к жидкой фазе в газо-жидкостной хроматографии? Какие вещества используют в качестве жидкой фазы, в качестве твердого носителя?

7. Дайте определения следующих понятий: а) высота хроматографического пика; б) ширина хроматографического пика; в) приведенный удерживаемый объем; г) общий удерживаемый объем.

8. В чем сущность качественного хроматографического анализа по величине удерживаемого объема?

9. В чем сущность методов количественного анализа: а) абсолютной калибровки; б) внутренней нормализации (нормировки); в) внутреннего стандарта?

10. В чем сущность ионообменной хроматографии?

11. В чем сущность распределительной хроматографии на бумаге? Дайте определение R_f.

12. На чем основан качественный анализ методами осадочной и распределительной хроматографии на бумаге?

13. Приведите примеры аналитических определений методами осадочной и распределительной хроматографии на бумаге, укажите основные способы измерений при количественных определениях.

14. Каковы области применения, достоинства и недостатки а) тонкослойной хроматографии; б) осадочной хроматографии; в) ионообменной хроматорграфии?

15. Дайте определение понятиям «катионит» и «анионит». Какие функциональные группы они содержат?

16. Каково строение катионита КУ-2? Как происходят процессы обмена и регенерации катионита КУ-2?

17. Что из себя представляют амфотерные иониты – амфолиты?

18. От каких факторов зависит ионообменная способность ионитов?

19. Значения R_f при хроматографическом разделении ионов на бумаге в среде бутанола, насыщенного 2 М раствором HCl составляют: Cd – 0,6; Zn – 0,6; Bi – 0,5; Al – 0,1; Co — 0,0. Какие из ионов не могут быть четко идентифицированы изсмеси: а) Zn, Al, Co; б) Cd, Zn, Co; в) Bi, Al, Co?

20. Через колонку, содержащую 10 г катионита, пропустили 200 мл 0,1 М раствора $ZnSO_4$. Вытекающий из колонки раствор собирали порциями по 50 мл и в каждой порции определяли содержание ионов цинка. Получили следующие значения концентраций (моль/л): 1 – 0,01; II – 0,034; III – 0,045; IV – 0,061; V – 0,062. Определите полную динамическую емкость катионита (моль/г).

21. Дня количественного определения аминоуксусной кислоты в анализируемом образце использовали метод тонкослойной хроматографии. Для стандартных образцов получены следующие результаты:

Концентрация аминоуксусной кислоты, мкг/0,01 мл	5,0	10,0	15,0
Площадь пятна, $мм^2$	14,1	23,6	36,2

Для построения калибровочного графика использована зависимость площади пятна от концентрации аминоуксусной кислоты. Навеску массой 1,008 г растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. Затем 0,01 мл раствора хроматографировали методом ТСХ и получили пятно площадью 18,6 $мм^2$. Определите массовую долю аминоуксусной кислоты в анализируемой навеске.

22. При анализе методом ТСХ пентахлорфенола в сточной воде из 1 л его экстрагировали 20 мл петролейного эфира. Экстракты упаривали до 0,1 мл. Затем концентрированный экстракт и три стандартных раствора с концентрацией пентахлорфенола 0,1; 0,05; 0,01 М нанесли на хроматографическую пластинку. После хроматографирования получены пятна площадью S_1=35 $мм^2$, S_2=17 $мм^2$, S_3=14 $мм^2$, S_4=28 $мм^2$. Определите молярную концентрацию пентахлорфенола в сточной воде.

23. При хроматографии 5 мкл стандартных растворов валериановой кислоты с массовой концентрацией $8 \cdot 10^{-4}$; $16 \cdot 10^{-4}$; $23 \cdot 10^{-4}$; $32 \cdot 10^{-4}$; $40 \cdot 10^{-4}$ мг/мл получили пики соответствующей высоты 12, 23, 37, 49, 61 мм. Для определения содержания кислоты в образце лекарственного препарата массой 50 мг провели её количественное извлечение диэтиловым эфиром. Объем экстракта 25 мл. 1 мл полученного экстракта перенесли в колбу вместимостью 50 мл и довели до метки эфиром. На хроматографе 5 мкл последнего раствора валериановой кислоты соответствовал пик высотой 42 мм. Определите массовую долю валериановой кислоты в препарате.

24. Продукты окисления изобутанола содержат ацетон, трет-бутанол и другие вещества, не регистрируемые на хроматограмме. Для определения ацетона и трет-бутанола в анализируемую пробу добавили в качестве внутреннего стандарта н-гептана (7 массовых частей на 100 массовых частей исходной смеси). Массовые коэффициенты чувствительности равны: $К_{ацетона}$=1,10; $К_{трет\text{-}бутанола}$=1,57; $К_{гептана}$=1,28.

Площадь пиков соответственно составила $S_{ацетона}$=24 мм^2; $S_{трет\text{-}бутанола}$=210мм^2; $S_{гептана}$=128 мм^2. Определите массовые доли ацетона и трет-бутанола в пробе.

25. Навеску химически чистого Fe_2O_3 массой 0,1596 г растворили в кислоте, перевели в мерную колбу вместимостью 250 мл и довели до метки водой (раствор №1). Для приготовления стандартных растворов в мерные колбы, вместимостью 50 мл поместили 1,0; 2,0; 3,0 мл раствора №1 и развели до метки водой. На хроматографическую бумагу нанесли по 0,05 мл стандартных растворов и после проявления получили окрашенные зоны железа (III), шириной 2,8; 6,0; 8,7 мм. 10 мл исследуемого раствора разбавили в мерной колбе, вместимостью 10 мл и при хроматографировании 0,05 мл получили окрашенную зону железа, шириной 5,5 мл. Определите массовую концентрацию железа в исследуемом растворе (г/л).

26. При анализе методом газовой хроматографии смеси толуола(I), этилбензола(2), ксилола(3), стирола(4) к анализируемой пробе массой 2,034 г добавлено 0,4168г н-октана в качестве внутреннего стандарта. Площади пиков компонентов составили: S_1=146мм^2; S_2=120мм^2; S_3=234 мм^2; S_4=121 мм^2; $S_{н\text{-}октана}$=146 мм^2. Коэффициенты относительной чувствительности соответственно равны: $К_1$=0,97; $К_2$=1,01; $К_3$=1,06; $К_4$=1,05. Определите мольную долю компонентов в анализируемой смеси.

27. В анализе технического образца анилина навеску массой 0,042 г растворили в 50 мл бутилацетата. 5 мкл этого раствора хроматографировали. На хроматограмме анилину

соответствовал пик площадью 70 мм^2. При хроматографировании 5 мкл стандартных растворов с массовой концентрацией анилина в бутилацетате 0,4; 0,6; 1,0 мг/мл получены пики площадью соответственно 38, 58, 97 мм^2. Определите массовую долю анилина в образце.

28. Навеску медной руды, массой 1,2 г растворили в кислотах, перевели в мерную колбу, вместимостью 50мл и довели до метки водой. При хроматографировании на бумаге 0,05 мл полученного раствора площадь окрашенной зоны меди с аммиаком равнялась 24 мм^2. Хроматографирование при аналогичных условиях 0,05 мл стандартных растворов, содержащих ионы меди с известной массовой концентрацией 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мг/мл показало окрашенные зоны площадью, соответственно 6,7; 15,5; 21,0; 28,5; 35,0 мм^2. Определите массовую долю меди в руде.

29. В ходе анализа фракции смолы пиролиза на содержание стирола и толуола, в исследуемую пробу массой 0,6781 г добавили н-октан в качестве внутреннего стандарта массой 0,1389 г. Площадь пиков $S_{октана}$= 49 мм^2; $S_{стирола}$= 40 мм^2; $S_{толуола}$= 78 мм^2.

30. Для определения обменной емкости 5,0 г анионита в OH^--форме обработали 100 мл 0,05 М раствора NaCl. После установления равновесия 25 мл полученного раствора оттитровали 12 мл 0,04 М раствора нитрата серебра. Определить статическую обменную емкость анионита.

31. Определить массовую долю NaCl в образце, если навеска массой 2,000 г растворена в колбе вместимостью 100 мл. 10 мл полученного раствора внесено в колонку с катионом в H^+-форме. Элюат собран в коническую колбу и оттитрован 15 мл 0,102 М раствором NaOH в присутствии индикатора метилового оранжевого. Сколько граммов сухого ионита необходимо взять, чтобы выполнить данный анализ, если обменная емкость катионита 4,8 ммоль/г?

32. Для определения обменной емкости 3,0 г анионита в Cl^--форме обработали 150 мл 0,1 М раствора NaOH. После установления равновесия 10 мл элюата оттитровали 7,5 мл 0,025 М раствора серной кислоты. Рассчитать статическую обменную емкость анионита.

Раздел 2. Оптические методы анализа

К *оптическим (спектральным)* методам анализа относят физико-химические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения излучения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения. Оптические методы включают в себя большую группу спектральных методов анализа.

В методах атомной спектроскопии мы имеем дело с узкими линейчатыми спектрами, а в методах молекулярной спектроскопии – с широкими слабоструктурированными спектрами. Это определяет возможность их применения в количественном анализе и требования, предъявляемые к измерительной аппаратуре – спектральным приборам.

Характеристика электромагнитного излучения. Электромагнитное излучение имеет двойственную природу. В одних проявлениях ведет себя как физическое поле с непрерывными свойствами (преломление, интерференция, дифракция, отражение, рассеяние), которые описываются на основе волновой природы излучения. В других случаях электромагнитное излучение проявляет себя как поток дискретных частиц (квантов), и такие явления, как испускание и поглощение атомами и молекулами, описываются на основе корпускулярной природы излучения.

Для описания волновых свойств электромагнитное излучение удобно представить в виде электрического силового

поля, колеблющегося перпендикулярно направлению распространения волны.

К волновым характеристикам излучения относятся *частота колебаний*, *длина волны* и *волновое число*, к квантовым – *энергия квантов*.

Частота ***n*** показывает число колебаний электрического поля в 1с, измеряется в герцах (1 Гц = $1с^{-1}$). Частота определяется источником излучения.

Длина волны λ показывает наименьшее расстояние между точками, колеблющимися в одинаковых фазах. Это линейная единица, в системе СИ измеряется в метрах (м) и его долях.

Произведение частоты и длины волны представляет собой скорость излучения (см / с):

$$C = \lambda \cdot \nu$$

При переходе из вакуума в другую среду скорость распространения уменьшается. То же происходит с длиной волны, поскольку частота излучения неизменна.

Волновое число $\overline{\nu}$ показывает число волн, приходящихся на 1 см. Если длина волны выражена в см, то

$$\overline{\nu} = 1 / \lambda \ (см^{-1})$$

Энергия электромагнитного излучения Е зависит от частоты излучения и определяется соотношением:

$$E = h \nu$$

где h – постоянная Планка, равная $6{,}62 \cdot 10^{-34}$ Дж· с.

Совокупность всех частот (длин волн) электромагнитного излучения называют электромагнитным спектром. В зависимости от длины волны в электромагнитном спектре выделяют следующие участки (рис. 3):

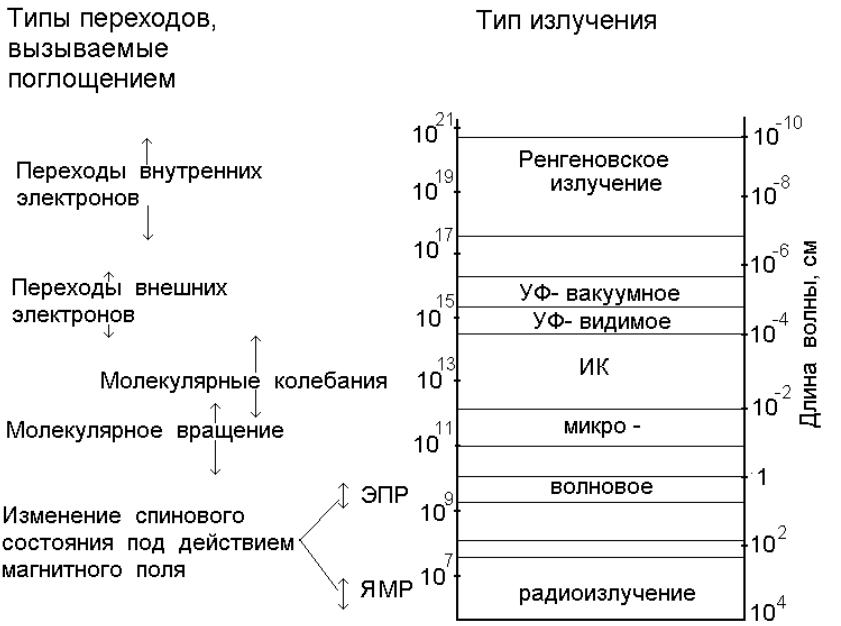


Рис. 3.Области электромагнитного спектра

2.1 Основные виды оптических методов анализа

Фотометрический анализ относится к абсорбционным методам, т.е. основан на измерении поглощения света веществом. Он включает спектрофотометрию, фотоколориметрию и визуальную фотометрию, которую обычно называют колориметрией.

Каждое вещество поглощает излучение с определенными (характерные только для него) длинами волн, т.е. длина волны поглощаемого излучения индивидуальна для каждого вещества, и на этом основан качественный анализ по светопоглошению.

Основой количественного анализа является закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon l c$$

где $A = -\lg (I / I_0) = -\lg T$ – оптическая плотность;

I_0 и I – интенсивность потока света, направленного на поглощающий раствор и прошедшего через него;

c – концентрация вещества, моль/л;

l – толщина светопоглощающего слоя;

е – молярный коэффициент светопоглощения;

T – коэффициент пропускания.

Для определения концентрации анализируемого вещества наиболее часто используют следующие методы: 1) молярного коэффициента светопоглощения; 2) градуировочного графика; 3) добавок; 4) дифференциальной фотометрии; 5) фотометрического титрования.

Метод молярного коэффициента поглощения. При работе по этому методу определяют оптическую плотность нескольких стандартных растворов $A_{ст}$, для каждого раствора рассчитывают $e = A_{ст} / (lc_{ст})$ и полученное значение е усредняют. Затем измеряют оптическую плотность анализируемого раствора A_x и рассчитывают концентрацию c_x по формуле

$$c_x = A_x /(el).$$

Ограничением метода является обязательное подчинение анализируемой системы закону Бугера-Ламберта-Бера, по крайней мере, в области исследуемых концентраций.

Метод градуировочного графика. Готовят серию разведений стандартного раствора, измеряют их поглощение, строят график в координатах $A_{ст} – C_{ст}$. Затем измеряют поглощение анализируемого раствора и по графику определяют его концентрацию.

Метод добавок. Этот метод применяют при анализе растворов сложного состава, так как он позволяет автоматически учесть влияние «третьих» компонентов. Сущность его заключается в следующем. Сначала определяют оптическую плотность A_x анализируемого раствора, содержащего определяемый компонент неизвестной концентрации c_x, а затем в анализируемый раствор добавляют известное количество определяемого компонента ($c_{ст}$) и вновь измеряют оптическую плотность $A_{x+ст}$.

Оптическая плотность A_x анализируемого раствора равна

$$A_x = \varepsilon\, l\, c_x,$$

а оптическая плотность анализируемого раствора с добавкой стандартного

$$A_{x+ст} = \varepsilon\, l\, (c_x + c_{ст}).$$

Концентрацию анализируемого раствора находим по формуле:

$$c_x = c_{ст}\, A_x / (A_{x+ст} - A_x).$$

Метод дифференциальной фотометрии. Если в обычной фотометрии сравнивается интенсивность света, прошедшего через анализируемый раствор неизвестной концентрации, с интенсивностью света, прошедшего через растворитель, то в дифференциальной фотометрии второй луч света проходит не через растворитель, а через окрашенный раствор известной концентрации – так называемый раствор сравнения.

Фотометрическим методом можно определять также компоненты смеси двух и более веществ. Эти определения основаны на свойстве аддитивности оптической плотности:

$$A_{см} = A_1 + A_2 + \ldots + A_n$$

где $A_{см}$ – оптическая плотность смеси;

A_1, A_2, A_n – оптические плотности для различных компонентов смеси.

Фотометрические методы анализа применяются для контроля разнообразных производственных процессов. Эти методы могут быть применены для анализа больших и малых содержаний, но особенно ценной их особенностью является возможность определения примесей (до 10^{-5}...10^{-6}%). Методы абсорбционной спектроскопии используют в химической, металлургической, фармацевтической и других отраслях, а также в медицине и сельскохозяйственном производстве.

Промышленностью выпускаются приборы для абсорбционной спектроскопии: колориметры, фотометры, фотоэлек-

троколориметры, спектрофотометры и т. д., в которых используют различные комбинации осветителей, монохроматоров и приемников света.

При проведении спектрофотометрических анализов используют более сложные приборы, чем фотоэлектроколориметры. С помощью отечественных спектрофотометров СФ-4А, СФ-9, СФ-26, импортных U-1800, U-2800, Specord UV-VIS, серии Helios и других проводят измерения в *ультрафиолетовой* области. Отечественные спектрофотометры ИКС-16, ИКС-21, ИКС-22Ф, импортные UR-10, UR-20, IR-75, ИК-Фурье спектрометры серии AVATAR используются дляпроведения анализов в *инфракрасной* области.

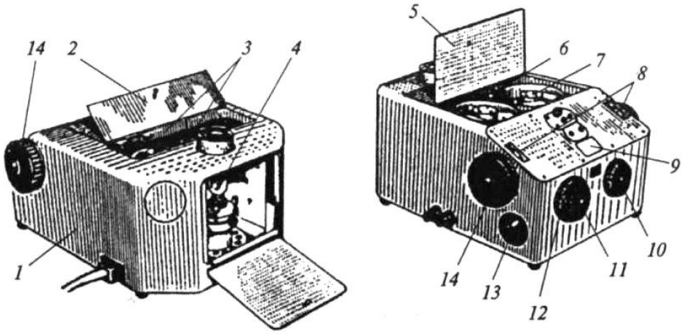


Рис. 4. Внешний вид фотоэлектроколориметра «ФЭК-М»: 1 – корпус, 2 – крышка отделения светофильтра, 3 – секторы со светофильтрами, 4 – лампа, 5 – крышка кюветного отделения, 6 – рукоятка шторки, 7 – кюветосодержатель, 8 – шкала, 9 – гальванометр, 10 – лимб смены светофильтров, 11 – оптический клин тонкой настройки, 12 – оптический клин грубой настройки, 13– переключатель чувствительности отсчетный барабан.

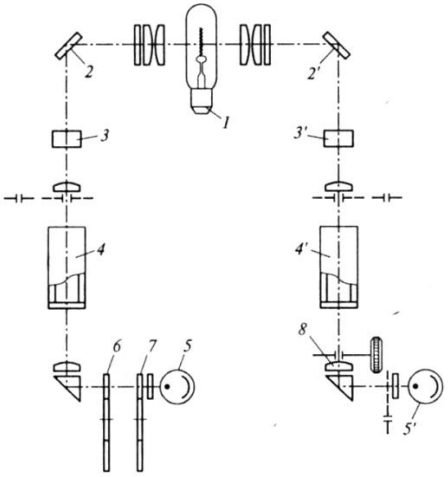


Рис. 5. Оптическая схема фотоэлектроколориметра «ФЭК-М»:1 – источник света, 2, 2′ – зеркала, 3, 3′ – светофильтры, 4, 4′ – кюветы, 5, 5′ – селеновые фотоэлементы, 6, 7 – нейтральные клинья (их вводят для ослабления светового потока), 8 – диафрагма, связанная с барабаном.

Эмиссионный спектральный анализ основан на получении и изучении спектров испускания (эмиссионных спектров). По положению и относительной интенсивности отдельных линий в этих спектрах проводят качественный спектральный анализ. Сравнивая интенсивность специально выбранных спектральных линий в спектре пробы с интенсивностью тех же линий в спектрах эталонов, определяют содержание элемента, выполняя, таким образом, количественный спектральный анализ.

Качественный спектральный анализ основан на индивидуальности эмиссионных спектров каждого элемента и сводится, как правило, к определению длин волн линий в спектре и установлению принадлежности этих линий тому или иному элементу. Расшифровка спектров осуществляется либо на стилоскопе (визуально), либо, чаще всего, на спек-

тропроекторе или микроскопе после фотографирования спектров на фотопластинку.

Количественный спектральный анализ основан на том, что интенсивность спектральных линий элемента зависит от концентрации этого элемента в пробе. Зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации имеет сложный характер. В некотором интервале концентраций при постоянстве условий возбуждения эта зависимость выражается эмпирическим уравнением Б.Б. Ломакина:

$$I = a\, c^b,$$

где I – интенсивность спектральной линии;

a – постоянная, объединяющая свойства линии (искровая, дуговая линия, узкая, широкая), условия возбуждения (скорость испарения, скорость диффузии) и другие факторы;

c – концентрация элемента в пробе;

b – коэффициент самопоглощения.

Наиболее широко распространенными приборами в эмиссионном спектральном анализе являются кварцевые спектрографы ИСП различных модификаций. В приборах для визуального спектрального анализа – стилоскопы и стилометры. В фотоэлектрических методах используют квантометры различных модификаций.

Пламенная эмиссионная спектроскопия. Появление специализированных пламенных эмиссионных спектрометров привело к обособлению методов фотометрии пламени и придало ему известную самостоятельность.

Как и любой другой прибор эмиссионной спектроскопии, фотометр для фотометрии пламени имеет источник возбуждения (пламенная горелка), диспергирующий элемент (обычно светофильтр) и приемник света – рецептор (обычно фотоэлемент). В спектрофотометрах для пламени вместо светофильтров применяют призмы и дифракционные решетки. Анализируемый раствор вводится в пламя горелки в виде

аэрозоля. При этом растворитель испаряется, а соли металла диссоциируют на атомы, которые при определенной температуре возбуждаются. Возбужденные атомы, переходя в нормальное состояние, излучают свет характерной частоты, который выделяется с помощью светофильтров, а его интенсивность измеряется фотоэлементом.

Количественные определения проводят методом калибровочного графика и методом добавок по формуле:

$$c_x = c_{доб}\, I_x / (\, I_{x+доб} - I_x),$$

где c_x – концентрация определяемого элемента;

I_x и $I_{x+доб}$ – показания прибора при фотометрировании исследуемого раствора без добавок и с добавкой стандартного раствора определяемого элемента.

Методами эмиссионного спектрального анализа выполняется значительная часть анализов в металлургической промышленности. Анализируется исходное сырье и готовая продукция. Существенную роль этот метод играет для анализа природных и сточных вод, почвы, атмосферы и других объектов окружающей среды, а также в медицине, биологии и т.д.

Средний предел обнаружения методами эмиссионной спектроскопии составляет от 10^{-3}...10^{-4}% до 10^{-5}%. Погрешность определения характеризуется в среднем величиной 1-2%.

Физическую основу *атомно-абсорбционной спектроскопии* составляет поглощение резонансной частоты атомами в газовой фазе. Если на невозбужденные атомы направить излучение света с резонансной частотой поглощения атомов, то излучение будет поглощаться атомами, а его интенсивность уменьшится. И таким образом, если в эмиссионной спектроскопии концентрация вещества связывалась с интенсивностью излучения, которое было прямо пропорционально числу возбужденных атомов, то в атомно-абсорбционной спектро-

скопии аналитический сигнал (уменьшение интенсивности излучения) связан с количеством невозбужденных атомов.

Число атомов в возбужденном состоянии не превышает 1–2% от общего числа атомов определяемого элемента в пробе, поэтому аналитический сигнал в атомно-абсорбционной спектроскопии оказывается связанным с существенно большим числом атомов, чем в эмиссионной спектроскопии, и, следовательно, в меньшей степени подвержен влиянию случайных колебаний при работе атомно-абсорбционного спектрофотометра.

Уменьшение интенсивности резонансного излучения в условиях атомно-абсорбционной спектроскопии подчиняется экспоненциальному закону убывания интенсивности в зависимости от длины оптического пути и концентрации вещества, аналогичному закону Бугера-Ламберта-Бера. Если I_0 – интенсивность падающего монохроматического света, а I – интенсивность этого света, прошедшего через пламя, то величину $\lg(I_0/I)$ можно назвать оптической плотностью. Концентрационная зависимость оптической плотности выражается уравнением

$$\lg (I_0/I) = A = k\, l\, c\ ,$$

где k – коэффициент поглощения;

l – толщина светопоглощающего слоя (пламени);

c – концентрация.

В практике атомно-абсорбционного анализа для количественных определений обычно применяют метод градуировочного графика и метод добавок.

Комплектные приборы для атомно-абсорбционной спектроскопии выпускаются во многих странах.

Методы атомно-абсорбционной спектроскопии могут быть использованы или используются в анализе практически любого технического или природного объекта, особенно там, где необходимо определить небольшие содержания элементов. Методики атомно-абсорбционного определения разрабо-

таны более чем для 70 элементов периодической системы Д.И. Менделеева.

Предел обнаружения с помощью атомно-абсорбционного анализа для многих элементов характеризуется величиной порядка 10^{-5}...10^{-6}%. Погрешность определения обычно составляет примерно 5% и в зависимости от различных условий изменяется в пределах от 3 до 10%.

Метод имеет также ряд ограничений. Атомно-абсорбционным методом не определяются элементы, резонансные линии которых лежат в далеком ультрафиолете (углерод, фосфор, галогены и др.).

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

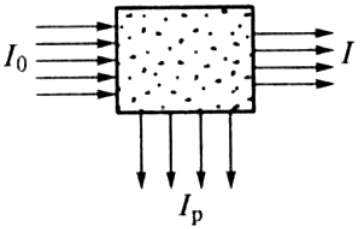


Рис. 6. Схема прохождения светового потока через суспензию

Пробу освещают потоком света с интенсивностью I_0, а затем, так же как в молекулярной абсорбционной спектроскопии, измеряют интенсивность прошедшего излучения I_t или определяют интенсивность излучения, рассеянного под определенным углом (например, I_{90} при 90^o).

С ростом числа частиц суспензии отношение I_t/I_0 уменьшается, а отношения вида I_{90}/I_0 увеличиваются, во всяком случае, до умеренных концентраций. Для очень разбавленных суспензий измерение под углом гораздо чувствительнее, чем измерения, когда источник и приемник излучения находятся на одной линии, поскольку при этом можно наблюдать слабый рассеянный свет на темном фоне. Метод, в котором используют интенсивность прошедшего света I_t, называют *турбидиметрией,* а метод с измерением под углом 90^o (или каким-либо другим) – *нефелометрией.* При турби-

диметрических измерениях величина, называемая *мутностью*, соответствует оптической плотности и может быть определена из соотношения, аналогичного основному закону светопоглощения:

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

где S – мутность;

k – коэффициент пропорциональности, называемый *коэффициентом мутности;*

b – длина пути;

N – число рассеивающих частиц в единице объема.

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

Используемое в нефелометрии расчетное соотношение следующее:

$$I = K_a\, c\, I_0,$$

где K_a – эмпирическая константа системы (а – угол, под которым проводят измерения);

c – концентрация.

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

Применение методов, основанных на измерении рассе-

яния света, достаточно ограничено, прежде всего потому, что на измеряемый сигнал сильно влияет размер частиц. Поэтому необходимо строгое соблюдение идентичности условий построения градуировочного графика и анализа исследуемого раствора. Можно сказать, что и нефелометрия, и турбидиметрия могут быть полезными для селективных аналитических реакций, в результате которых образуется твердое соединение. Описаны методики определения аммиака иодидом ртути (реактив Несслера), фосфата в виде малорастворимого соединения с молибденом и стрихнином, сульфата бария с пределами обнаружения десятые-сотые доли микрограмма в миллилитре и др.

Более интересно применение методов, основанных на рассеянии света, для определения средней молекулярной массы полимеров в растворах.

Еще одно направление практического использования таких методов – это применение лазеров для дистанционного определения частиц, содержащихся в воздушном пространстве.

Люминесцентный анализ. Люминесценция – свечение вещества после поглощения им энергии возбуждения:

$$M^* \rightarrow M + h\nu$$

Переходя в более низкое энергетическое состояние, возбужденные частицы испускают квант света – люминесцируют. От излучения нагретых тел люминесценция отличается неравновесностью, так как практически не включает тепловую энергию. Это избыточное над тепловым излучение часто называют *холодным светом*. Из различных типов люминесценции наибольшее значение для аналитической химии имеет флуоресценция – свечение, затухающее сразу после прекращения возбуждения.

Качественный люминесцентный анализ основан на возникновении или исчезновении люминесцентного излучения, т.е. использует сам факт люминесценции исследуемого вещества.

Количественный люминесцентный анализ основан на использовании соотношения, связывающего интенсивность флуоресценции $I_л$ с концентрацией флуоресцирующего вещества c:

$$I_л = k\,c$$

В практике количественного люминесцентного анализа обычно применяют метод градуировочного графика. В настоящее время разработаны методы количественного люминесцентного определения почти всех элементов периодической системы при их содержании в среднем 0,5...5,0 мкг (при относительной погрешности 5...10%).

Для измерения интенсивности флуоресценции используют приборы, имеющие следующие основные узлы: источник возбуждения, светофильтры, ячейку с анализируемым веществом, приемник излучения и измерительное устройство.

Обычно люминесценцию возбуждают облучением объекта коротковолновыми лучами видимого или УФ диапазона спектра. В качестве источников возбуждения используют лампы накаливания или газоразрядные лампы. В последнее время для этой цели применяют лазеры. Из газоразрядных ламп в люминесцентном анализе обычно используют ртутные лампы, дающие линейчатый спектр.

Для измерения люминесценции служат приборы двух типов: флуориметры и спектрофлуориметры. Они могут использоваться, в частности, для определения качества пищевых продуктов методом люминесцентного анализа в лабораториях санитарной экспертизы, СЭС, торговых и перерабатывающих предприятиях.

Рефрактометрический и *поляриметрический* оптические методы широко используют в практике анализа пищевых продуктов.

При прохождении через поверхность раздела двух сред световой луч отклоняется от первоначального направления, т.е. преломляется. Величина угла отклонения зависит орт

концентрации и температуры среды. Угол падения и преломления связан соотношением, которое называется показателем преломления. *Рефрактометрия* основана на измерении показателя преломления.

Некоторые вещества обладают оптической активностью. Они способны вращать плоскость поляризованного луча. Метод *поляриметрии* основан на определении угла вращения поляризованного луча.

Если монохроматический луч А проходит через поверхность раздела двух сред, то одна часть света A' отражается от поверхности раздела, а другая часть В проходит через вторую среду, изменяя при этом направление (рис. 7). Эту часть монохроматического света называют *преломленным светом.*

Преломление луча света описывается законом Снелля:

$$n_1 \cdot \sin\alpha = n_2 \cdot \sin\beta,$$

где α – угол падения, град;

β – угол преломления, град;

n_1, n_2 – показатель преломления 1-й и 2-й сред.

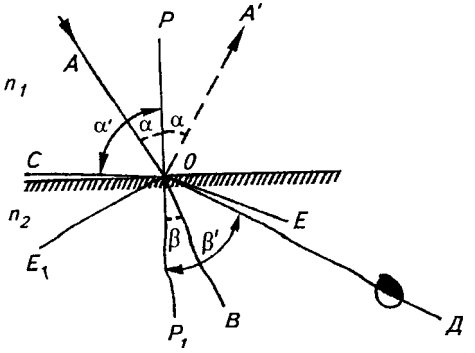


Рис. 7. Схема преломления лучей света

Метод рефрактометрии основан на определении показателя преломления (рефракции). Показатель преломления зависит от температуры и концентрации раствора, а также от длины волны проходящего света.

Так как показатель преломления зависит от такого фактора, как температура, поэтому рефрактометрические измерения принято выполнять при температуре 20^0С. При отклонении температуры от 20^0С вводят соответствующие температурные поправки.

Для измерения показателя преломления жидких веществ и растворов применяют приборы, называемые рефрактометрами. Большинство рефрактометров устроено так, что исследуемое вещество помещается между двумя призмами (двумя половинами призмы). Свет, пропущенный через призму, преломляясь или отражаясь от границы раздела сред (призма-вещество), освещает только часть шкалы, образуя достаточно резкую границу света и тени. Положение этой границы на шкале зависит от угла полного внутреннего отражения исследуемого вещества. На шкале указаны показатели преломления, соответствующие различным значениям угла полного внутреннего отражения.

Для определения составных частей сырья и готовой продукции используют различные рефрактометры ИРФ-454, ИРФ-464 и др.

Все измерения проводят в белом свете. Показатель преломления прозрачных сред определяют в проходящем свете, а полупрозрачных – в отраженном.

Рефрактометрию широко применяют при установлении концентрации углеводов в различных продуктах, массовой доли сухих веществ. Этим методом пользуются также для количественного определения жиров в пищевых продуктах, для пофазного контроля в процессе производства пищевых продуктов – кондитерских, напитков, некоторых видов консервов и т.д.

Атомы молекул некоторых веществ способны поляризоваться, т.е. приобретать дипольный момент в электрическом поле. Поляризация атомов обусловлена смещением в молекуле атомов разного типа, что связано с несимметричным распределением в молекуле электронной плотности –

ассиметрические атомы. Вещества, содержащие такие атомы, обладают оптической активностью. Они способны вызывать вращение плоскости поляризации проходящего через исследуемое вещество света. Метод исследования веществ, основанный на измерении величины угла вращения плоскости поляризации света при прохождении его через оптически активные вещества, называется *поляриметрией.* Величина такого вращения в растворах зависит от их концентрации, поэтому поляриметрию широко применяют для измерения концентрации оптически активных веществ, например сахаров.

Вещества, обладающие свойством изменять направление колебаний при прохождении через них поляризованного света, называются оптически анизотропными, или оптически активными.

Оптическая активность веществ обусловлена особенностями строения кристаллической решетки - в этом случае вещества проявляют оптическую активность только в твердом кристаллическом состоянии, или особенностями строения молекул – оптическая активность таких веществ проявляется только в растворах.

К веществам последней группы относятся главным образом такие органические вещества, как сахароза, фруктоза, глюкоза, винная кислота. Поляриметрический метод разработан для количественного определения веществ именно этой группы.

Оптическая активность вещества характеризуется удельным вращением, под которым понимается угол, на который повернется плоскость поляризации при прохождении поляризованного луча через раствор, в 1 мл которого содержится 1 г растворенного вещества, при толщине слоя раствора (длине поляризационной трубки), равной 1 дм.

Под плоскостью поляризации понимается плоскость, проходящая через поляризованный луч перпендикулярно направлению его колебаний.

Удельное вращение зависит не только от природы вещества, но и от температуры, длины поляризованного света и растворителя, поэтому его принято относить к температуре 20^0С и желтой линии натрия и обозначать $[\sigma]_{Д}^{20}$ с указанием растворителя.

Угол вращения плоскости поляризации [α] определяют по формуле:

$$\alpha = [\sigma]\frac{l \cdot c}{100},$$

где l – длина трубки, дм;

c – концентрация вещества, г/100 мл;

σ – удельное вращение, град.

Пользуясь формулой, вычисляем количество вещества в граммах, содержащееся в 100 мл раствора, т.е. концентрацию (с).

$$c = \frac{\alpha \cdot 100}{1 \cdot [\sigma]},$$

Исследования методом поляриметрии осуществляют с помощью прибора поляриметра или его разновидностью сахариметра, с помощью которого можно определять содержание сахарозы в растворе неизвестной концентрации без предварительного взятия навески.

2.2 Решение типовых задач по теме «Оптические методы»

Пример 1. При фотоколориметрическом определении Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой из стандартного раствора с содержанием железа 10 мг/см^3 приготовили ряд разведений в мерных колбах вместимостью 100 см^3, измерили оптическое поглощение и получили следующие данные:

$V_{ст}$, см^3	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
A	0,12	0,25	0,37	0,50	0,62	0,75

Определите концентрацию Fe^{3+} в анализируемых растворах, если их оптическое поглощение равно 0,30 и 0,50.

Решение. Строим калибровочный график для стандартного раствора и находим концентрацию при оптическом поглощении 0,30 и 0,50. Она равна 24 и 40 мг/100 см^3 соответственно.

Пример 2. После растворения 0,2500 г стали раствор разбавили до 100,0 мл. В три колбы вместимостью 50,0 мл поместили по 25,00 мл этого раствора и добавили: в первую колбу стандартный раствор, содержащий 0,50 мг Ti, растворы H_2O_2 и H_3PO_4, во вторую – растворы H_2O_2 и H_3PO_4, в третью – раствор H_3PO_4 (нулевой раствор). Растворы разбавили до метки и фотометрировали два первых раствора относительно третьего. Получили значения оптической плотности: $A_{х+ст}$ = 0,650, $A_х$ = 0,250.

Рассчитать массовую долю (%) титана в стали.

Решение. Определяем концентрацию титана, добавленного со стандартным раствором:

$$c_{ст} = 0{,}50 / 50{,}00 = 1{,}00 \cdot 10^{-2} \text{ мг/мл},$$

где 0,50 мг – масса добавленного титана;

50,00 мл – объем раствора.

Вычисляем концентрацию титана по формуле

$c_х = c_{ст}A_х / (A_{х+ст} - A_х)$; $c_х = 1{,}00 \cdot 10^{-2} \cdot 0{,}250 / (0{,}650 - 0{,}250) = 6{,}25 \cdot 10^{-3}$ мг/мл.

Определяем массу титана во взятой навеске:

m = (6,25 · 10^{-3} · 50,00 · 100,0) / 25,00 = 1,25 мг = 1,25 · 10^{-3} г.

и рассчитываем его массовую долю (%):

w_{Ti} = (1,25 · 10^{-3} · 100) / 0,2500 = 0,50%.

Пример 3. Для определения длины волны интересующей линии l_x были выбраны две линии в спектре железа с известными длинами волн: l_1 = 325,436 и l_2 = 328,026 нм. На измерительной шкале микроскопа были получены следующие отсчеты: b_1=9,12, b_2=10,48, b_x=10,33 мм. Какова длина волны искомой линии в спектре анализируемого образца?

Решение. Так как выбранные линии железа l_1 и l_2 находятся соответственно слева и справа от интересующей линии, для расчета l_x используем уравнение

$$l_x = l_1 + (a_1 / (a_1 + a_2))(l_2 - l_1).$$

Сначала находим значения расстояний a_1 и a_2 на шкале по данным отсчета:

$a_1 = b_x - b_1$ = 10,13 – 9,12 = 1,01 мм; $a_2 = b_2 - b_x$ = 10,48 – 10,13 = 0,35 мм.

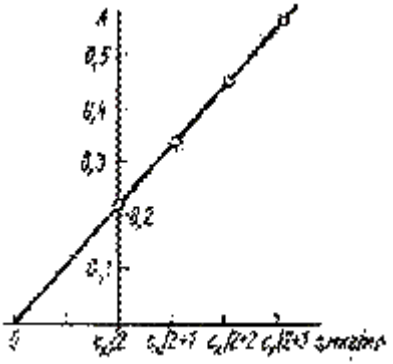
Подставляем соответствующие числовые значения в уравнение и находим значение l_x:

l_x = 325,436 + 1,01/ (1,01+0,35) (328,026 – 325,436) = 327,360 нм.

Пример 4. Определите содержание Ca^{2+} в растворе (в мкг/см^3), если при фотометрировании пламени этого раствора методом добавок получены следующие результаты при добавках стандарта x=10 мкг/см^3.

Решение. Строим калибровочный график пламенно - фотометрического определения Ca^{2+} таким образом, чтобы раствор без добавки приравнивался к нулевой концентрации. Отрезок на оси абсцисс, отсекаемый прямой, дает C_x = 5 мкг/см^3.

Пример 5. При определении марганца в сплаве методом добавок навеску массой 0,5000г растворили и разбавили раствор до 200,0 мл. Отобрали четыре одинаковые порции раствора и к каждой порции добавили такие же порции стандартных растворов марганца, содержащих 0; 2; 4; 6 мкг/мл марганца.



На атомно - абсорбционном спектрофотометре измерили оптическую плотность для аналитической линии 279,48 нм, распыляя растворы в пламени ацетилен-воздух. Получили значения оптической плотности соответственно 0,225; 0,340; 0,455; 0,570. Вычислите массовую долю марганца в сплаве (%).

Решение. Принимаем концентрацию исследуемого раствора за c_x. Тогда концентрации измеряемых растворов составляют $c_x/2$; $(c_x/2)+1$; $(c_x/2)+2$; $(c_x/2)+3$ мкг/мл. На оси абсцисс произвольно выбираем точку $c_x/2$ и откладываем от нее точки: $(c_x/2)+1$; $(c_x/2)+2$; $(c_x/2)+3$. Для построения градуировочного графика на оси ординат откладываем соответствующие точкам значения оптической плотности A.

Считаем, что зависимость $A–c$ линейна, находим положение точки на прямой при A=0, экстраполируя построенную по четырем точкам прямую до пересечения с осью абсцисс, как это показано на рисунке. Длина отрезка $0–c_x/2$ соответствует $c_x/2$=2,0 мкг/мл. Следовательно, c_x=4,0 мкг/мл.

Вычисляем массовую долю (%) Mn в сплаве: $w(Mn)=(4{,}0 \cdot 200{,}0 \cdot 10^{-6} \cdot 100\%) / 0{,}5 = 0{,}16\%$ Mn.

Пример 6. Из навески $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ массой 0,3260 г приготовили 100,0 мл раствора. В мерные колбы вместимо-

стью 50,0 мл вместили по V (мл) полученного раствора, добавили к ним стабилизирующий коллоид и серную кислоту для образования $PbSO_4$, довели до метки дистиллированной водой и измерили кажущуюся оптическую плотность:

V, мл	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00
$A_{каж}$	0,65	0,40	0,32	0,27	0,22

Пробу объемом 50,0 мл анализируемой воды разбавили до 200,0 мл и 10,00 мл полученного раствора обработали так же, как и стандартные растворы. Определите концентрацию (г/л) свинца в воде, если кажущаяся оптическая плотность составила 0,53.

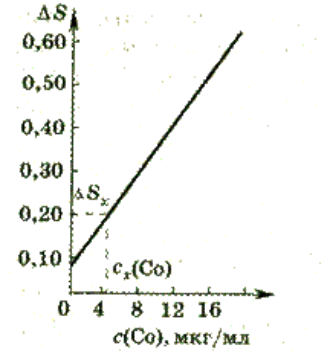
Решение: Рассчитываем концентрации стандартных растворов после разбавления и строим градуировочный график в координатах $A_{каж}$–c. По графику находим концентрацию свинца $c(Pb) = 1{,}00 \cdot 10^{-4}$ г/мл. Рассчитываем массу свинца в 1 л анализируемой воды:

$c(Pb)=(1{,}00 \cdot 10^{-4} \cdot 200{,}0 \cdot 50{,}0 \cdot 1000)/ (10{,}00 \cdot 50{,}0) = 2{,}00$ г/л.

Пример 7. При анализе пробы массой 0,9816 г на содержание кобальта хемилюминесцентным фотографическим методом на одну фотопластинку снимали свечение пробы анализируемого раствора, стандартов и холостого опыта. В ячейки кюветы помещали по 0,5 мл раствора соли кобальта, прибавляли салицилат натрия (для устранения мешающего действия катионов меди и железа) и одинаковое количество перекиси водорода. Затем кювету выдерживали до полного прекращения свечения; пластинку фотометрировали на микрофотометре МФ-2. Значение ΔS стандартных растворов, содержащих 4,0; 8,0; 12,0; 16,0 мкг/мл кобальта, составили 0,17; 0,28; 0,40; 0,53 соответственно. Вычислите массовую долю (%) кобальта в пробе, если ΔS_x =0,20.

Решение. В хемилюминесцентном фотографическом методе используется зависимость ΔS – разности почернений пятен в их центрах и фона холостой пробы – от концентрации

определяемого элемента. При соблюдении ряда условий эта зависимость близка к линейной.



Определение кобальта хемилюминесцентным фотографическим методом

Строим градуировочный график в координатах ΔS–c и по графику определяем концентрацию кобальта, равную 5,0 мкг/мл. Массовую долю (%) кобальта в пробе находим по формуле:

$\omega_{Co}=(m_{Co}\cdot 10^{-6}\cdot 100)/m = (5{,}0\cdot 0{,}5\cdot 10^{-6}\cdot 100)/0{,}9816 = 2{,}55\cdot 10^{-4}\%$.

где m_{Co} – масса кобальта, мкг; m – навеска пробы, г.

2.3 Лабораторный практикум по теме «Оптические методы»

1. Фотометрическое определение марганца и хрома при их совместном присутствии

Цель работы: ознакомление с фотометрическим определением элементов при их совместном присутствии методом калибровочного графика.

Сущность работы: одновременное определение концентрации двух веществ (хрома и марганца) при их совместном присутствии основано на различии спектров поглощения окрашенных растворов перманганат- и дихромат-ионов. Спектры поглощения определяемых ионов частично накладываются друг на друга (рис. 8). В этом случае при фотометрировании с разными светофильтрами можно пренебречь светопоглощением лишь одного из компонентов окрашенной смеси. При 550 ± 20 нм поглощает преимущественно перманганат-ион и оптическая плотность А

= 550 нм обусловлена только перманганат-ионом (незначительным светопоглощением дихромат-иона пренебрегаем). При 430 ± 20 нм поглощают оба аниона и оптическая плотность раствора A = 430 нм аддитивно складывается из оптической плотности, обусловленной перманганат-ионом, и оптической плотности, обусловленной дихромат-ионом.

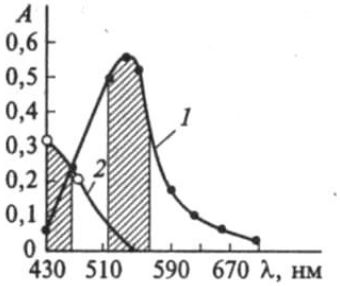


Рис. 8. Спектры поглощения $KMnO_4$ (1) и $K_2Cr_2O_7$ (2), частично накладывающиеся друг на друга

Измеряют оптическую плотность стандартных растворов $KMnO_4$ при 550 и 430 нм и оптическую плотность стандартных растворов $K_2Cr_2O_7$ при 430 нм. Строятся три калибровочных графика (рис. 9).

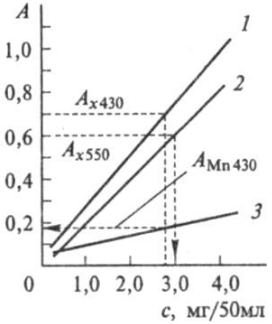


Рис. 9. Калибровочный график для определения марганца и хрома при их совместном присутствии: 1 – кривая для определения хрома при 430 нм, 2 – кривая для определения марганца при 550 нм, 3 – кривая для определения оптической плотности раствора

перманганата калия при 430 нм.

По величине оптической плотности анализируемого раствора, измеренного в области 550 нм, и калибровочной кривой 2 сразу определяют неизвестную концентрацию марганца. Одновременно при помощи калибровочной кривой 3 определяют оптическую плотность раствора перманганат-иона при 430 нм. Затем по разности оптических плотностей исследуемого раствора и раствора $KMnO_4$, измеренных при 430 нм ($\Delta A_X = A_{x(430)} - A_{Mn(430)}$), определяют концентрацию хрома.

Приборы и реактивы: фотоэлектроколориметр «ФЭК-М»; кюветы; пипетка вместимостью 1 мл; пипетка вместимостью 10 мл; мерная колба вместимостью 100 мл; мерная колба вместимостью 1 л; мерные колбы вместимостью 50 мл; полумикробюретка вместимостью 5 мл; 50 %-ная серная кислота; 0,1 н. стандартный раствор $KMnO_4$.

Перед применением 9,1 мл стандартного раствора $KMnO_4$ помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят раствор дистиллированной водой до метки. Раствор содержит 0,1 мг марганца в 1 мл.

Стандартный раствор $K_2Cr_2O_7$: навеску 0,2818 г $K_2Cr_2O_7$ помещают в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят раствор дистиллированной водой до метки. Раствор содержит 0,1 мг хрома в 1 мл; исследуемый раствор, содержащий $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$.

Ход анализа. Для построения калибровочного графика в мерные колбывместимостью 50 мл помещают с помощью микробюретки 1,0; 2,5; 5,0;

7,5 и 10 мл подготовленного стандартного раствора перманганата калия. Затем добавляют в каждую колбу по 5 мл раствора серной кислоты. Содержимое колб доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность полученной серии в кювете толщиной 1 см при длинах волн 550 и 430 нм. Полученные

данные помещают в табл. По данным строят калибровочный график (см. рис. 9, кривые 2, 3): найденные величины оптической плотности откладывают по оси ординат, а соответствующие им концентрации (мг/50 мл) – по оси абсцисс. Затем в колбы той же вместимости помещают такие же количества стандартного раствора дихромата калия. Добавляют в каждую колбу по 5 мл раствора серной кислоты, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность в тех же кюветах при длине волны 430 нм. Полученные данные помещают в табл. 6.По полученным данным строят калибровочный график для дихромата калия (см. рис. 9, кривая l).

Таблица 6

Стандартный набор	Номер эталона	Объем эталона в растворе	С, мг/50 мл		А	
			Mn	Cr	При 550 нм	При 430 нм
					A1 A2 A3	A1 A2 A3
$KMnO_4$	1 2 3 4 5	1,0 2,5 5,0 7,5 10	0,1 0,25 0,50 0,75 1,00			
$K_2Cr_2O_7$	1 2 3 4 5	1,0 2,5 5,0 7,5 10		0,1 0,25 0,50 0,75 1,00		

Аликвотную порцию анализируемого раствора (5 мл) помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл серной кислоты. Содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой итщательно перемешивают. Оптическую плотность полученного раствора измеряют при 430 и 550 нм в кювете толщиной 1 см. В качестве нулевого

раствора используют дистиллированную воду. Содержание марганца в растворе определяют по кривой 2 (см. рис. 9). По найденной концентрации марганца при помощи кривой 3 определяют его оптическую плотность при длине волны 430нм – $A_{Mn(430)}$. Затем находят разность оптической плотности смеси и перманганат-иона при 430 нм по формуле^

$$\Delta A_{x(430)} = A_{см(430)} - A_{Mn(430)},$$

где $A_{см(430)}$ – оптическая плотность смеси, найденная при длине волны 430 нм.

По найденной величине $\Delta A_{x(430)}$ при помощи кривой 1 вычисляют содержание хрома в исследуемом растворе.

2. Определение концентрации хлорид-ионов турбидиметрическим методом

Цель работы: ознакомление с турбидиметрическим методом анализа суспензий.

Сущность работы: турбидиметрическое определение концентрации хлорид-ионов основано на осаждении хлорид-ионов нитратом серебра и образовании малорастворимого соединения AgCl (суспензия хлорида серебра). Для повышения устойчивости суспензии в нее добавляют раствор желатина (природный биологический полимер – белок). Для предотвращения гидролиза хлорида серебра в суспензию вводят азотную кислоту. Определение концентрации хлорид-иона проводят методом градуировочного графика.

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

Приготовление раствора желатина: 0,5 г желатина растворяют при нагревании в 100 мл воды, раствор отфильтровывают и охлаждают до комнатной температуры.

Приготовление раствора нитрата серебра: 0,8495 г $AgNO_3$ (х. ч.) растворяют в 1л дистиллированной воды (раствор хранят в темной склянке).

Приготовление стандартного раствора хлорида калия: навеску 0,1 г KCl (х. ч.), взвешенную на аналитических весах, растворяют в мерной колбе вместимостью 500 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой. *1 мл такого раствора соответствует приблизительно 0,1 мг хлора (действительное содержание хлора рассчитывают по массе навески).*

Ход анализа:

1. Готовят стандартный раствор хлорида калия.
2. Рассчитывают действительную концентрацию хлора в растворе, исходя из массы навески.
3. В мерные колбы вместимостью 50 мл пипеткой последовательно помещают 2, 4, 5, 6, 7 мл стандартного раствора КС1, добавляют 10 мл азотной кислоты, 2 мл раствора желатина и 10 мл раствора $AgNO_3$. Доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.
4. Через 5 мин (время образования суспензии AgCl) растворы поочередно переносят в кювету фотоэлектроколориметра и не менее трех раз измеряют оптическую плотность.
5. Находят среднее значение оптической плотности каждой суспензии. По полученным данным строят градуировочный график: по оси абсцисс откладывают концентрацию хлорид-ионов (в мг/мл), а по оси ординат – соответствующее среднее значение оптической плотности суспензии.
6. Аналогично готовят суспензию хлорида серебра из анализируемого раствора КС1. Для этого определенное количество анализируемого раствора КС1 (например, 5 мл) помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и выполняют ана-

логичные операции как для стандартного раствора.

7. Оптическую плотность полученной суспензии измеряют после перемешивания через 5 мин.

8. По градуировочному графику определяют содержание хлорид-иона в исследуемом растворе.

3. Рефрактометрическое определение содержания глицерина в водных растворах

Цель работы: изучить устройство, принципы действия рефрактометра, освоить рефрактометрические методы анализа различных объектов.

Реактивы и оборудование: универсальный лабораторный рефрактометр, дистиллированная вода, этиловый спирт, стеклянные палочки, пробирки с притертыми крышками, градуированные пипетки 10см3, груша резиновая, конические колбы 100см^3, глицерин.

Изучение устройства и принципов действия рефрактометра

Принцип действия рефрактометра основан на том, что определяется лишь угол преломления исследуемой жидкости, а показатель преломления измерительной призмы известен.

Устройство рефрактометра показано на рис. 10.

Порядок работы с рефрактометром

1. Перед началом работы необходимо проверить установку нуль-пункта рефрактометра. Установку нуль-пункта и измерения на рефрактометре необходимо проводить при одной и той же температуре. Проверка и установка нуль-пункта проводится по дистиллированной воде. При исследовании дистиллированной воды граница светотени должна находиться наделении 1,33299 шкалы ηд и 0% шкалы сухих веществ. Проверка и установка нуль-пункта по дистиллированной воде проводится следующим образом:

– открыть верхнюю камеру и промыть дистиллированной водой или спиртом поверхности измерительной и осветительной призм и насухо вытереть чистой льняной салфеткой;

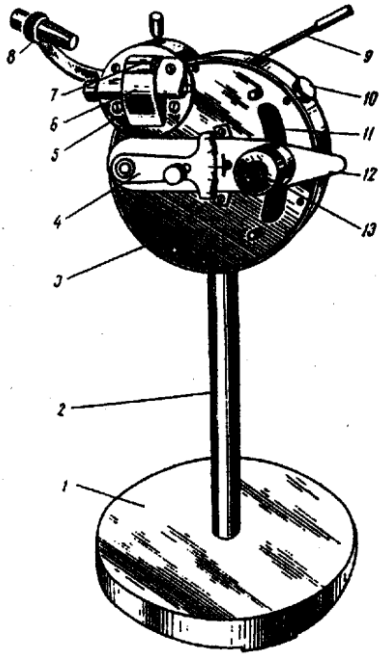


Рис. 10. Рефрактометр РПЛ – 3: 1 – основание; 2 – штатив; 3 – корпус; 4 – дисперсионный лимб с ручкой; 5 – нижняя камера; 6 – шарнир соединения камер; 7 – верхняя камера; 8 – осветитель; 9 – термометр в оправе; 10 –пробка для установления нуля; 11 – шкала; 12 – рычаг; 13 – окуляр.

– оплавленным концом палочки нанести на плоскость измерительной призмы одну-две капли дистиллированной воды и закрыть верхнюю камеру;

– смещая осветитель, луч света направить в окно верхней камеры;

– перемещением рукоятки с окуляром вдоль шкалы вверх и вниз найти в поле зрения границу светотени;

– границу светотени, перемещая рукоятку, совмещают с визирной линией (если при совмещении с центром перекрестия сетки она прошла через деление шкалы ηд = 1,33299 и 0% шкалы сухих веществ, нуль-пункт установлен правильно).

В случае отклонения от этих значений прибор необходимо установить на нуль через отверстие (10).

– измерение произвести три раза. Среднее арифметическое трех измерений является конечным результатом измерений.

После проведения измерений необходимо открыть верхнюю камеру, промыть, досуха вытереть плоскости верхней и нижней камер и плавно опустить верхнюю камеру прибора.

Расчет концентраций вещества по показателям преломления раствора ведут следующими методами: по калибровочному графику, по таблицам, по рефрактометрическому фактору, методом добавок.

По калибровочному графику: калибровочный график строят по растворам вещества известной концентрации (концентрация — показатель преломления), измеряют показатель преломления анализируемого раствора, и на графике по показателю преломления определяют концентрацию.

По таблицам: для многих веществ составлены таблицы, в которых приведены показатели преломления растворов с известной концентрацией.

По рефрактометрическому фактору: если известен рефрактометрический фактор, для расчета концентраций используют формулу:

$$C = \frac{\eta_1 - \eta_0}{F},$$

где η_1 – показатель преломления раствора;

η_0 – показатель преломления растворителя;

F – рефрактометрический фактор, показывающий увеличение показателя преломления при росте концентрации вещества на 1% .

Рефрактометрический фактор определяют экспериментально или по таблицам показателей преломления.

Метод добавок: сначала определяют показатель преломления исследуемого раствора в трехкратном повторе, затем к исследуемому раствору добавляют определенные объемы стандартного раствора с известной концентрацией, каждый раз снимая показатель преломления в трехкратной повторности.

$$C_x = \frac{\eta_x \cdot C_{доб}}{\eta_{доб} - \eta_x} = \frac{\eta_x \cdot C_{доб}}{\Delta\eta},$$

где η_x — показатель преломления анализируемого раствора;

$\eta_{доб}$ — показатель преломления анализируемого раствора с добавкой стандартного раствора;

$C_{доб}$ — концентрация добавок с учетом общего объема, %.

Ход работы

а. Определение состава смеси глицерин – вода методом градуировочного графика.

В пробирках с притертыми пробками готовят стандартные растворы смеси глицерина и воды в соотношениях, указанных в табл. 7**.**

Таблица 7

Глицерин, мл	Вода, мл	Глицерин, мл	Вода, мл
1,0	9,0	6,0	4,0
2,0	8,0	7,0	3,0
3,0	7,0	8,0	2,0
4,0	6,0	9,0	1,0
5,0	5,0		

Растворы тщательно перемешивают. Измеряют показатели преломления чистых глицерина и воды, а также каждой смеси. Для этого на центральную часть сухой чистой по-

верхности нижней призмы наносят оплавленной стеклянной палочкой 1-2 капли раствора, закрывают плавно верхней призмой и определяют показатель преломления по левой шкале.

Определение проводят три раза.

Полученные данные заносят в табл. 8.

Таблица 8

№ смеси глицерин – вода	Содержание глицерина, %	Показатель преломления			
1	10	η_1	η_2	η_3	$\eta_{сред}$
2	20				
3	30				
4	40				
5	50				
6	60				
7	70				
8	80				
9	90				

Строят калибровочный график в координатах глицерин (%) – показатель преломления. Измеряют показатель преломления анализируемого раствора и по графику находят состав смеси глицерин – вода.

б. Определение концентрации глицерина в водном растворе методом добавок

1) Рефрактометр юстируют по дистиллированной воде ($\eta_д$ = 1,33299);

2) измеряют показатель преломления анализируемого раствора;

3) 5 мл анализируемого раствора переносят пипеткой в пробирку,

добавляют 1 мл стандартного раствора глицерина, перемешивают,

измеряют показатель преломления;

4) повторяют эту операцию, добавляют к 5 мл анализируемого раствора соответственно 2,3 мл стандартного рас-

твора глицерина. Каждый раз измеряют показатель преломления на рефрактометре;

5) концентрацию глицерина в анализируемом растворе рассчитывают по формуле приведенной выше.

Полученные данные заносят в табл. 9.

Таблица 9

№	Объем раствора		Показатели преломления				Концентрация анализируемогораствора С, %
	анализируемого	стандартного	η_1	η_2	η_3	$\eta_{сред}$	
1	5	0					
2	5	1					
3	5	2					
4	5	3					

Рассчитывают столько значений Сх, сколько было сделано добавок, а затем считают среднее значение Сх.

2.4 Вопросы и задачи для самостоятельной работы и подготовки к коллоквиуму

1. В чем сущность колориметрического, фотометрического и спектрофотометрического методов анализа?
2. Привести уравнение, связывающие коэффициент пропускания *T* и оптическую плотность *A*.
3. Какие факторы влияют на молярный коэффициент поглощения (е).
4. В каких координатах можно представить спектр поглощения?
5. Какова сущность закона Бугера-Ламберта-Бера?
6. Как проводится выбор оптимальных условий фотометрических определений: а) длина волны; б) толщина светопоглощающего слоя (кюветы); в) концентрации.
7. Объясните сущность методов определения концентрации анализируемого вещества: 1) градуировочного графика; 2) метода добавок.

8. В каком случае в фотометрическом анализе используется свойство аддитивности оптической плотности?

9. Назовите особенности спектрофотометрии в ультрафиолетовой области спектра и приведите примеры количественных определений.

10. На чем основан качественный анализ по поглощению в инфракрасной области спектра?

11. Назовите основные узлы приборов для анализов по светопоглощению. Каково назначение каждого из этих узлов?

12. Назовите фотометрические приборы, предназначенные для работы в: а) видимом; б) ультрафиолетовом; в) инфракрасном участке спектра.

13. Какова природа и происхождение атомных эмиссионных спектров? Почему атомные спектры имеют линейчатый характер?

14. От чего зависит интенсивность спектральных линий?

15. Назовите основные узлы спектральных приборов и укажите их назначение.

16. На чем основан качественный спектральный анализ? Какие приборы используются для проведения качественного анализа?

17. От каких факторов зависит интенсивность спектральных линий?

18. В чем сущность методов количественного спектрального анализа?

19. Какое свойство атомов и ионов лежит в основе метода пламенной фотометрии?

20. Какой принцип положен в основу работы пламенного фотометра?

21. Приведите общую характеристику методов эмиссионного спектрального анализа.

22. Приведите общую характеристику метода фотометрии пламени. Какие основные приемы работы использу-

ются в методе фотометрии пламени? Какие достоинства и недостатки имеет этот метод?

23. На чем основан атомно-абсорбционный анализ: а) на регистрации поглощения света атомами вещества; б) на регистрации света, поглощенного молекулами вещества; в) на регистрации света, испускаемого возбужденными молекулами?

24. Какие способы атомизации используются в атомно-абсорбционном анализе?

25. Из каких основных узлов состоит атомно-абсорбционный спектрофотометр?

26. Какие источники излучения используют в атомно-абсорбционном спектрофотометре? Каким требованиям должен удовлетворять источник излучения?

27. Какие методы определения концентрации веществ в растворе используют в атомно-абсорбционном анализе?

28. Назовите области применения атомно-абсорбционного анализа.

29. Почему метод атомно-абсорбционной спектроскопии практически не используют для определения щелочных металлов?

30. Можно ли методом атомно-абсорбционной спектроскопии определить одновременно 2-3 элемента в их смеси? Что для этого необходимо?

31. Приведите принципиальную схему атомно-абсорбционного спектрофотометра.

32. Почему термины «оптическая плотность» и «пропускание» в нефелометрии употребляются с определением «кажущиеся»?

33. На чем основаны методы нефелометрии и турбидиметрии?

34. В каких координатах в методе нефелометрии градуировочный график имеет нелинейный характер? Является ли это препятствием для нахождения концентрации с его

помощью? В каких координатах можно получить линейную зависимость «свойство-концентрация»?

35. От каких экспериментальных условий зависит точность измерения оптической плотности мутных растворов?

36. Почему нефелометрические измерения проводят в монохроматическом свете?

37. Назовите примеры нефелометрических и турбидиметрических определений и укажите условия проведения анализа.

38. Как связаны интенсивность света, прошедшего через суспензию, с концентрацией анализируемого вещества в методе турбидиметрии?

39. Какое расчетное соотношение лежит в основе нефелометрического метода анализа?

40. Какие условия нужно соблюдать для обеспечения необходимой точности турбидиметрических и нефелометрических определений?

41. Что называют люминесцентным излучением и какова его природа?

42. Сформулируйте основные закономерности люминесценции.

43. Какие виды люминесценции различают в зависимости от способа возбуждения?

44. Что такое флуоресценция?

45. Что такое квантовый выход в люминесценции и как он влияет на чувствительность анализа?

46. Приведите принципиальную схему прибора для измерения интенсивности флуоресценции. С чем связана необходимость использования двух светофильтров и где их место в схеме?

47. Почему для измерения флуоресценции используют только разбавленные растворы концентрацией $10^{-3}...10^{-4}$ моль/л и менее?

48. Как связана интенсивность флуоресценции с

концентрацией? Какие приемы флуоресцентного анализа основаны на использовании этой зависимости?

49. Назовите факторы, влияющие на интенсивность люминесценции.

50. Приведите примеры качественных определений методом люминесценции в технике, сельском хозяйстве, медицине и т.д.

51. Вычислите оптическую плотность раствора хлорида меди (II) с концентрацией 0,01000 моль/л с толщиной поглощающего слоя 1 см (e = 100).

52. Вычислите молярный коэффициент светопоглощения раствора окрашенного соединения железа (III) с концентрацией 0,1 мг в 50 мл раствора, если оптическая плотность раствора составила 0,410 при толщине поглощающего слоя 3 см.

53. Рассчитайте оптимальную толщину поглощающего слоя кюветы (мм), необходимую для измерения оптической плотности раствора сульфата меди (II), содержащего 5 мг соли в 50 мл раствора. Величина оптической плотности составляет 0,610, молярный коэффициент светопоглощения ε = 103.

54. Укажите, какой светофильтр надо использовать для турбидиметрического изучения монодисперсной коллоидной системы с размерами частиц 400 нм, если полоса пропускания светофильтров имеет следующие параметры: фиолетовый 400–450; синий 450–480; зеленый 500–560; желтый 575–590; красный 625–700 нм?

55. Для определения NaCl в растворе гидроксида натрия навеску его массой 2,174 г перенесли в мерную колбу на 25 мл и приготовили в ней суспензию AgCl. Кажущаяся оптическая плотность полученной суспензии составила 0,42. Для стандартных образцов, приготовленных в тех же условиях и содержащих 0,30; 0,50; 0,80 и 1,50 мл стандартного раствора NaCl с $T_{NaCl} = 0,1$ мг/мл кажущаяся оптическая плотность составила соответственно: 0,70; 0,55; 0,39 и 0,15. Опре-

делите массовую долю (%) NaCl в исследуемом растворе.

56. Для нефелометрического определения хлорид-ионов анализируемую пробу объемом 20 мл поместили в мерную колбу на 50 мл и приготовили суспензию AgCl. Кажущаяся оптическая плотность составила 0,36. Для стандартных растворов, содержащих 7, 5, 3, и 2 мг хлорид-ионов в 50 мл в тех же условиях кажущаяся оптическая плотность составила соответственно 0,15; 0,28; 0,47 и 0,66. Определите концентрацию хлорид-ионов в пробе (мг/мл).

57. Для определения примеси железа (III) в концентрированной серной кислоте 1,000 г ее поместили в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавили реагент и довели до метки дистиллированной водой. Оптическая плотность полученного раствора составила 0,56. Для стандартных растворов, содержащих 10,20,30 и 40 мг Fe в100 мл в тех же условиях, оптическая плотность составила: 0,16; 0,32; 0,49; и 0,63. Определите массовую долю Fe в кислоте.

58. Сколько граммов соли, указанной в таблице следует растворить в мерной колбе вместимостью 1000 мл, чтобы получить раствор, при фотометрировании которого в кювете l = 1 см получить оптическую плотность, равную 0,43

Вариант	Формула соли	ε
1	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	4900
2	$AgNO_3$	5400
3	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	9400
4	$K_2Cr_2O_7$	750
5	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	1900

Раздел 3. Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы исследования основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией анализируемого раствора и поддающийся правильному изме-

рению, может служить аналитическим сигналом.

Различают *прямые и косвенные электрохимические методы*. В прямых методах используют зависимость силы тока (потенциала и т.д.) от концентрации определяемого компонента. В косвенных методах силу тока (потенциал и т. д.) измеряют с целью нахождения конечной точки титрования определяемого компонента подходящим титрантом, т.е. используют зависимость измеряемого параметра от объема титранта.

Для любого рода электрохимических измерений необходима электрохимическая цепь или электрохимическая ячейка, составной частью которой является анализируемый раствор.

3.1 Характеристика основных электрохимических методов

Потенциометрические методы основаны на измерении разности потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения или, точнее, *электродвижущих сил* (ЭДС) различных цепей, поскольку экспериментально измеряется именно ЭДС, являющаяся разностью потенциалов.

Равновесный потенциал индикаторного электрода связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, *уравнением Нернста*:

$$E = E^\circ + R\,T/(n\,F)\,\ln\,(a_{\text{окис}}/a_{\text{восст}})$$

$$E = E^\circ + R\,T\,/(n\,F)\,\ln\,([\text{окисл}]\,\gamma_{\text{окисл}}/([\text{восст}]\,\gamma_{\text{восст}})),$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · К);

T – абсолютная температура;

F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль);

n – число электронов, принимающих участие в электродной реакции;

$a_{\text{окис}}$, $a_{\text{восст}}$ – активности соответственно окисленной и

восстановленной форм редокс-системы; [окисл] и [восст] - их молярные концентрации;

$\gamma_{окис}$, $\gamma_{восст}$ – коэффициенты активности;

$E°$ – стандартный потенциал редокс-системы.

Подставляя T = 298,15 К и числовые значения констант в уравнение, получаем:

$$E = E° + (0{,}059 / n) \lg (a_{окис}/a_{восст})$$

$$E = E° + (0{,}059 / n) \lg ([окисл]\ \gamma_{окисл}/([восст]\ \gamma_{восст}))$$

Методы прямой потенциометрии основаны на применении уравнения Нернста для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу электрода. Наибольшее распространение среди прямых потенциометрических методов получил метод определения pH, но создание в последнее время надежно работающих ионоселективных электродов значительно расширило практические возможности прямых методов. Показатель pH измеряют и методом потенциометрического титрования.

Для определения pH чаще всего используют стеклянный электрод. Основными достоинствами стеклянного электрода являются простота работы, быстрое установление равновесия и возможность определения pH в окислительно-восстановительных системах. К недостаткам относятся хрупкость материала электрода и сложность работы при переходе к сильнощелочным и сильнокислым растворам.

Кроме концентрации ионов водорода, прямым потенциометрическим методом с ионоселективными электродами можно определить содержание нескольких десятков различных ионов.

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений. Вблизи точки эквивалетности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода. Так же, как и в других титриметрических методах,

реакции потенциометрического титрования должны протекать строго стехиометрически, иметь высокую скорость и идти до конца.

Для потенциометрического титрования собирают цепь из индикаторного электрода в анализируемом растворе и электрода сравнения. В качестве электродов сравнения чаще всего используют каломельный или хлорсеребряный электроды.

Тип применяемого индикаторного электрода при потенциометрическом титровании зависит от свойств титриметрической смеси и ее взаимодействия с электродом. В кислотно-основном титровании используют стеклянный электрод, в окислительно-восстановительном - инертный (платиновый) электрод или электрод, обратимый по отношению к одному из ионов, содержащихся в титриметриметрической смеси; в осадительном – серебряный электрод; в комплексонометрическом – металлический электрод, обратимый к титруемому иону металла.

Для нахождения точки эквивалентности часто строят дифференциальную кривую в координатах DE/DV – V. На точку эквивалентности указывает максимум полученной кривой, а отсчет по оси абсцисс, соответствующий этому максимуму, дает объем титранта, израсходованного на титрование до точки эквивалентности. Определение точки эквивалентности до дифференциальной кривой значительно точнее, чем по простой зависимости $E – V$.

Основными достоинствами метода потенциометрического титрования являются высокая точность и возможность проводить определения в разбавленных растворах, в мутных и окрашенных средах, а также определять несколько веществ в одном растворе без предварительного разделения. Значительно расширяется область практического применения потенциометрического титрования при использовании неводных растворителей. Они позволяют анализировать многокомпонентные системы, которые в водном растворе определить

не удается, провести анализ веществ, нерастворимых или разлагающихся в воде, и т. д. Потенциометрическое титрование легко может быть автоматизировано. Промышленность выпускает несколько типов автотитраторов, использующих потенциометрические датчики.

К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта и необходимость во многих случаях проводить при титровании большое количество отсчетов.

В потенциометрическом анализе основными измерительными приборами являются потенциометры различных типов. Они предназначены для измерения ЭДС электродной системы. Так как ЭДС зависит от активности соответствующих ионов в растворе, многие потенциометры позволяют непосредственно измерять также величину pX – отрицательный логарифм активности иона X. Такие потенциометры в комплекте с соответствующим ионоселективным электродом носят название *иономеров*. Если потенциометр и электродная система предназначены для измерения активности только водородных ионов, прибор называется pH-метром.

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении электропроводности анализируемого раствора. Электропроводностью называют величину, обратную электрическому сопротивлению *R*. Единицей измерения электропроводности является $Ом^{-1}$ или сименс (См). Растворы электролитов, являясь проводниками II рода, подчиняются закону Ома. По аналогии с сопротивлением проводников I рода, сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами *l* и обратно пропорционально площади их поверхности *S*

$$R = r\,(l / S),$$

где r – удельное сопротивление (Ом · см). При l = 1 см и

S = 1 см^2 имеем R=r, следовательно, удельное сопротивление равно сопротивлению 1 см^3 раствора, находящегося между двумя параллельными пластинами площадью 1 см^2, отстоящими друг от друга на 1 см.

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют удельной электропроводностью c=1/r. Удельная электропроводность (См · см$^{-1}$) численно равна току (в амперах) , проходящему через слой раствора с поперечным сечением, равным единице, под действием градиента потенциала 1 В на единицу длины.

Электропроводность разбавленных растворов электролитов зависит от числа ионов в растворе (т.е. от концентрации), числа элементарных зарядов, переносимых каждым ионом (т. е. от заряда иона), и от скорости движения одинаково заряженных ионов к катоду или аноду под действием электрического поля. С учетом всех этих факторов электропроводящие свойства ионов характеризуют эквивалентной ионной электрической проводимостью (подвижностью).

Эквивалентной электрической проводимостью называют проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см. Ее единицей измерения является См · см^2 · моль$^{-1}$.

Удельная и эквивалентная проводимость связаны соотношением:

$$l = 1000\ c / c,$$

где c – молярная концентрация эквивалента, моль-экв/л.

Методы прямой кондуктометрии основываются на том, что в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов электрическая проводимость растет с увеличением концентрации электролита.

В практической работе обычно используют заранее построенную градуировочную кривую зависимости электрической проводимости раствора от концентрации тех или иных электролитов. В связи с относительно близкими значениями

подвижностей ионов кондуктометрические измерения дают информацию главным образом лишь об общей концентрации ионов в растворе. Малая селективность кондуктометрического метода существенно ограничивает его применение.

Измерения электрической проводимости растворов широко применяют в титриметрическом анализе для определения точки эквивалентности (*кондуктометрическое титрование)*. В методах кондуктометрического титрования измеряют электрическую проводимость раствора после добавления небольших определенных порций титранта и находят точку эквивалентности графическим методом с помощью кривой в координатах с – $V_{\text{титранта}}$ (удельная электропроводность – объем раствора титранта). Практически в этом методе могут быть использованы такие химические реакции, в ходе которых происходит резкое изменение (обычно возрастание) электрической проводимости после точки эквивалентности (реакции кислотно-основного взаимодействия, осаждения и т. д.).

Токи, имеющие частоту порядка мегагерц и десятков мегагерц, называют токами высокой частоты. При таких частотах в растворе начинают играть роль эффекты *молекулярной*, или *деформационной, и ориентационной поляризации*. Поляризация обоих типов вызывает кратковременный электрический ток (ток смещения). Кроме того, поляризация молекул приводит к существенному изменению диэлектрической и магнитной проницаемостей раствора, что открывает новую возможность исследования свойств системы при титровании.

При построении кривой высокочастотного титрования показания прибора откладывают по оси ординат как функцию объема добавленного титранта. Промышленностью выпускаются стандартные высокочастотные титраторы.

В ячейках высокочастотного титрования электроды не соприкасаются с исследуемым раствором, что является одним из существенных достоинств метода.

В основе кулонометрических методов лежат законы электролиза Фарадея.

Законы Фарадея формулируются следующим образом.

1. *Количество электропревращенного (восстановленного или окисленного) в процессе электролиза вещества прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.*

2. *Массы различных веществ, выделенных или растворенных при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональны их электрохимическим эквивалентам.*

Электрохимический эквивалент – это масса вещества, выделившегося на электроде (или растворившегося с электрода) в процессе электролиза при протекании единицы количества электричества, т. е. 1 Кл.

Суть законов Фарадея заключается в том, что для выделения одного моля эквивалента любого вещества в процессе электролиза необходимо затратить одно и то же количество электричества, называемое *числом Фарадея* F=96500 Кл/моль.

$$m = (Q / F) \cdot M / n ,$$

где Q – количество электричества (Кл), необходимое для выделения на электроде m граммов вещества с молярной массой эквивалента, равной M / n (M – молярная масса вещества; n – число электронов, участвующих в электродной реакции).

$$Q = I \cdot t,$$

где I – сила тока, А (ампер);

t – время электролиза, с (секунда).

Ясно, что применение этой формулы требует, чтобы электролиз протекал со 100%-ной эффективностью тока (или со 100%-ным выходом по току), что возможно только в отсутствие конкурирующих реакций.

Различают два основных вида кулонометрических

определений – прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование. В методах *прямой кулонометрии* электрохимическому превращению непосредственно в кулонометрической ячейке подвергается анализируемое вещество. В методе кулонометрического титрования электролизу подвергается вспомогательное вещество, а далее продукт электролиза – титрант – реагирует с определяемым веществом. Кулонометрические определения могут проводиться при постоянном потенциале (*потенциостатическая кулонометрия*) и постоянной силе тока (*амперостатическая кулонометрия*). В прямой кулонометрии широко применяют потенциостатические методы. Массу определяемого вещества рассчитывают по приведенной выше формуле.

В методе кулонометрического титрования используются установки с постоянной силой тока. Содержание определяемого вещества рассчитывают по количеству электричества, израсходованного на генерацию необходимого для реакции с анализируемым веществом количества титранта. Кулонометрическое титрование в значительной степени сохраняет аналогию с другими титриметрическими методами. Основное различие относится к приготовлению титранта. В обычных титриметрических методах его заранее готовят по точной навеске или стандартизуют по специальным установочным веществам, а в методах кулонометрического титрования титрант генерируется электрохимическим методом.

Определение точки эквивалентности можно проводить потенциометрическим, амперометрическим, спектрофотометрическим и другими методами.

В кулонометрическом титровании используются химические реакции различных типов: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования и др. Различные восстановители (Fe^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, As^{3+} и др.) могут быть оттитрованы, например, перманганатом, который легко генерируется из $MnSO_4$ в ячейке с платиновым анодом. При анодном растворении хрома в серной кислоте получается

дихромат-ион, который также может быть использован для этого титрования. В кулонометрическом титровании широко применяют также свободный бром, генерируемый на платиновом аноде из бромида калия в соляной кислоте.

Установка для кулонометрического титрования при постоянной силе тока содержит следующие основные узлы: 1) источник постоянного тока; 2) устройство для определения количества электричества; 3) электрическую ячейку с генераторным электродом; 4) индикаторную систему для определения конца титрования; 5) хронометр для определения продолжительности электролиза.

Индикаторная система служит для индикации конечной точки титрования (к.т.т.). Наиболее часто для этой цели используют амперометрический и потенциометрический методы. В ячейку вводят индикаторные электроды: два платиновых электрода (при амперометрической индикации) или платиновый и каломельный электроды (при потенциометрической индикации). Силу тока или разность потенциалов измеряют соответствующими приборами, входящими в комплект установки для титрования (блок индикации). Иногда для определения к.т.т. используют фотометрический метод, помещая ячейку в кюветное отделение фотоэлектроколориметра и измеряя светопоглощение в ходе титрования. В отдельных случаях конец титрования устанавливают визуально, например, по появлению окраски раствора, вызванной избытком титранта. Приборостроительная промышленность серийно выпускает кулонометрические титраторы, в которых для индикации конечной точки титрования используется амперометрический или потенциометрический методы.

Вольтамперометрический метод анализа. Методы анализа, основанные на расшифровке поляризационных кривых (вольтамперограмм), получаемых в электролитической ячейке с поляризующимся индикаторным электродом и неполяризующимся электродом сравнения, называют вольтампе-

рометрическим. Вольтамперограмма позволяет одновременно получить качественную и количественную информацию о веществах, восстанавливающихся или окисляющихся на микроэлектроде (деполяризаторах), а также о характере электродного процесса.

В качестве поляризующегося микроэлектрода часто применяют *ртутный капельный электрод*, а сам метод называют в этом случае *полярографией*, следуя термину, который предложил Я. Гейровский, разработавший этот метод в 1922 г.

При небольшом потенциале катода сила тока сначала медленно увеличивается с возрастанием потенциала – это так называемый *остаточный ток*, его значение имеет порядок 10^{-7} А. По достижении потенциала восстановления на катоде начинается разряд ионов, определяемый диффузией, и сила тока резко возрастает, а затем становится постоянной – это предельный *диффузионный ток*.

Принципиальная схема полярографической установки: анализируемый раствор 1 находится в электролизере 2, на дне которого имеется слой ртути 3, являющийся анодом. Катодом служит ртутный капельный электрод 4, соединенный с резервауром ртути 5. Через электролизер протекает ток, напряжение которого, подаваемое на электроды, можно плавно менять с помощью реохорда или делителя напряжения 7 и измерять при этом гальванометром 6 силу тока, проходящего через раствор.

Зависимость тока I от приложенного напряжения E при обратимом электродном процессе передается *уравнением полярографической волны:*

$$E = E_{1/2} + (R\,T / n\,F) \ln (I_d - I) / I, \quad (1)$$

где $E_{1/2}$ – потенциал полуволны;

I_d – диффузионный ток.

При $I = I_d / 2$ уравнение (1) переходит в

$$E = E_{1/2} .(2)$$

Это соотношение показывает независимость потенциала полуволны от тока и, следовательно, от концентрации восстанавливающегося иона. *Потенциал полуволны* является, таким образом, качественной характеристикой иона в растворе данного фонового электролита, и определение потенциала полуволны составляет основу качественного полярографического анализа.

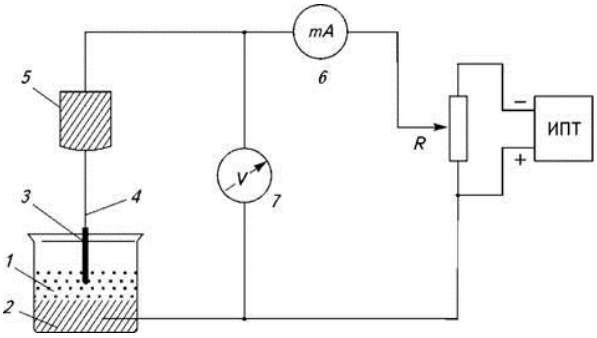


Рис. 11. Схема вольтамперметра: 1 – электрохимическая ячейка, 2 – анализируемый раствор, 3, 4 – микроэлектрод, 5 – место крепления электрода, 6 – микроамперметр, 7 – вольтметр. Цепь замкнута на источнике постоянного тока (ИПТ)

Количественный полярографический анализ основан на *уравнении Ильковича*, которое связывает диффузионный ток I_d с концентрацией иона c и рядом других величин:

$$I_d = 605\, z\, D^{1/2}\, m^{2/3}\, t^{1/6}\, c \quad (3)$$

где z – заряд иона;

D – коэффициент диффузии;

m – масса ртути, вытекающей из капилляра за 1 с, мг;

t – время образования капли (периода капания), с.

В практике количественного полярографического анализа коэффициент пропорциональности межу концентрацией вещества и силой диффузионного тока обычно устанавливают с помощью стандартных растворов. При постоянных условиях полярографирования D, m, и t постоянны, поэтому уравнение (3) переходит в

$$I_d = k\,c\,. \quad (4)$$

При анализе некоторых систем, для которых применимость уравнения (4) установлена вполне надежно, часто используют менее трудоемкий метод стандартных растворов. Так же широко распространен в количественной полярографии и метод добавок.

Особое место в полярографическом анализе занимает *амперометрическое титрование.*

Амперометрическое титрование представляет собой разновидность полярографического метода анализа. Амперометрическое титрование проводится следующим образом: часть исследуемого раствора помещают в электролизер, снабженный индикаторным электродом и электродом сравнения. Между электродами устанавливают напряжение на 0,3 – 0,5 В больше потенциала полуволны (или редокс-потенциала) исследуемого вещества и приступают к титрованию. В процессе титрования отмечают показания гальванометра, на основании результатов строят кривую амперометрического титрования, откладывая на оси ординат показания гальванометра, а на оси абсцисс – объем титранта. Точка перегиба соответствует объему титранта в точке эквивалентности. Содержание определяемого вещества вычисляют по объему титранта, израсходованному в точке эквивалентности. Концентрация титранта должна превышать концентрацию раствора титруемого вещества в 10–15 раз.

При амперометрическом титровании индикаторными электродами могут быть ртутный капельный электрод, платиновый вращающийся и другие электроды. В качестве элек-

тродов сравнения применяют насыщенный каломельный, хлорсеребряный и другие электроды.

Вид кривой амперометрического титрования будет зависеть от того, какой компонент реакции титрования вступает в электродную реакцию и при каком потенциале ведется титрование. Сама реакция титрования, естественно, будет протекать независимо от этих условий.

Амперометрическое титрование следует проводить при потенциале, отвечающем области диффузионного тока. Обычно титруют при потенциале на 0,2–0,3 В более отрицательном, чем потенциал полуволны полярографически активного соединения.

Полярографическая установка служит для получения *полярограмм*, т.е. кривых зависимости силы тока, протекающего через раствор, от потенциала, приложенного к рабочему электроду. Прибор состоит из трех основных узлов: электролитической ячейки с рабочим электродом и электродом сравнения, источника напряжения для поляризации рабочего электрода и устройства для регистрации тока. В качестве неполяризующегося электрода сравнения используется слой ртути на дне ячейки. Применяются также и другие электроды сравнения: каломельный, ртутно-сульфатный, хлорсеребряный и др. Рабочим электродом может быть также твердый микроэлектрод, изготавливаемый из платины, золота, графита и других материалов.

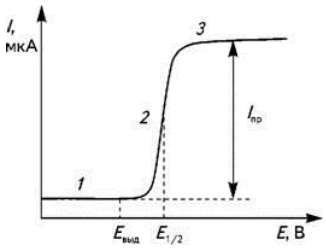


Рис. 12. Вольтамперометрическая кривая (вольтамперограмма).

1 – *остаточный ток*, его величина имеет порядок 10^{-7} А и обусловлена процессами восстановления следов примесей в растворе, в том числе и растворенного кислорода, а также током заряжения, или конденсаторным током.

2 – *участок диффузионного тока*,

3 – *участок предельного диффузионного тока*, его значение определяется концентрацией восстанавливаемого катиона.

Е выд. соответствует потенциалу выделения катиона, после которого начинает возрастать диффузионный ток при росте Е.

Потенциал $E_{1/2}$ – потенциал полуволны, его величина не зависит от концентрации анализируемого компонента, а определяется только его природой.

Участок вольтамперограммы, на котором наблюдается увеличение тока называют *волной*. Волны могут быть *анодными*, если электроактивное вещество окисляется, или *катодными*, если оно восстанавливается. Когда в растворе присутствуют окисленная (*Ox*) и восстановленная (*Red*) формы вещества, достаточно быстро (обратимо) реагирующие на микроэлектроде, на вольтамперограмме наблюдается непрерывная *катодно-анодная волна*, пересекающая ось абсцисс при потенциале, соответствующем окислительно-восстановительному потенциалу системы *Ox/Red* в данной среде.

Если электрохимическая реакция на микроэлектроде медленная (необратимая), на вольтамперограмме наблюдаются анодная волна окисления восстановленной формы вещества и катодная волна восстановления окисленной формы.

Когда электрохимической реакции предшествует адсорбция определяемого вещества на поверхности электрода, на вольтамперограммах наблюдаются не волны, а *пики*, что связано с экстремальной зависимостью адсорбции от потенциала электрода.

Нижняя граница определяемых концентраций С в методах вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала составляет 10^{-5}–10^{-6} М. Для ее снижения до 10^{-7}–10^{-8} М используют усовершенствованные инструментальные варианты

– *переменно-токовую и дифференциальную импульсную вольтамперометрию*.

Для всех вариантов вольтамперометрии используют способ снижения С, основанный на предварительном электрохимическом, адсорбционном или химическом накоплении определяемого компонента раствора на поверхности или в объеме стационарного микроэлектрода, с последующей регистрацией вольтамперограммы, отражающей электрохимическую реакцию продукта накопления. Эту разновидность вольтамперометрия называют *инверсионной*.

В инверсионной вольтамперометрии с предварительным накоплением С достигает 10^{-9}–10^{-11} М. Минимальные значения С получают, используя тонкопленочные ртутные индикаторные электроды, в том числе ртутно-графитовые, состоящие из мельчайших капелек ртути, электролитически выделенных на подложку из специально обработанного графита.

Установка для амперометрического титрования может быть собрана на основе любого полярографа. Обычно для этой цели используется самая простая полярографическая установка. При этом рабочим может быть как ртутный капающий, так и твердый микроэлектрод. В качестве источников тока могут применяться аккумуляторные батареи и различные выпрямительные устройства. В комплект установки для титрования входят также микробюретка и магнитная мешалка.

3.2 Решение типовых задач по теме «Электрохимические методы»

Пример 1. Вычислите электродный потенциал медного электрода, опущенного в раствор соли меди с концентрацией Cu^{2+} равной 0,1 моль/л; $E°_{Cu^{2+}/Cu^0}$ = 0,34 В.

Решение: E = 0,34 + (0,058 / 2) lg 10^{-1} = 0,311 В.

Пример 2. Рассчитайте концентрацию NH_4VO_3 в анализируемом растворе, если при потенциометрическом титровании 20,0 мл раствора NH_4VO_3 0,1 моль-экв/л раствором $FeSO_4$ были получены следующие данные:

V(мл)	10,0	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0	15,5	16,0
E(мв)	730	700	680	650	550	500	480	470

Решение: Точка эквивалентности, найденная по графику соответствует 14,35 мл раствора $FeSO_4$, затраченного на титрование анализируемого раствора NH_4VO_3.

$$C\ (NH_4VO_3) = 14,35\ (0,1/\ 20,0) = 0,0717 \text{ моль-экв/л}$$

Пример 3. Сопротивление ячейки с 0,1 моль-экв/л раствора NaCl равно 46,8 Ом. Площадь каждого электрода 1,50 $см^2$, а расстояние между ними 0,75 см. Определите удельную и эквивалентную электрическую проводимость.

Решение: Электрическая проводимость раствора вычисляется по формуле:

$$L = 1/\ R = 1/\ 46,8 = 0,0214\ Ом^{-1} = 0,0214\ См.$$

Рассчитываем удельную электрическую проводимость:

$$L = c\ (\ S / l\ );\ c = L\ l / S;\ c = (0,0214 \cdot 0,75/\ 1,50) = 0,0107\ Ом^{-1} \cdot см^{-1} = 0,0107\ См \cdot см^{-1}.$$

Рассчитываем эквивалентную электрическую проводимость:

$$l = (c \cdot 1000) / c = (0,0107 \cdot 1000) / 0,1 = 107\ Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1} = 107\ См \cdot см^2 \cdot моль^{-1}.$$

Пример 4. При кондуктометрическом титровании 50 мл раствора HCl 0,01 моль-экв/л NaOH были получены следующие данные

V_{NaOH}, мл	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
с См· $м^{-1}$	1,50	1,09	0,67	0,63	0,99	1,35

Рассчитайте концентрацию HCl по данным кондуктометрического титрования.

Решение: Строим график кондуктометрического титрования в координатах : с - V (удельная электрическая проводимость – объем раствора титранта) и определяем по графику точку эквивалентности (5,0 мл раствора NaOH). Рассчитываем молярную концентрацию эквивалента раствора HCl из соотношения:

$$C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

$$C(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) / V(\text{HCl}) = 0{,}01 \cdot 5{,}0 / 50 = 0{,}001 \text{ моль-экв/л}$$

Пример 5. На полное восстановление цинка в кулонометрии понадобилось 26 мин при силе тока 100 мА. Определить содержание (г) и концентрацию (моль/л) цинка в растворе, если на кулонометрический анализ было взято 10 мл раствора.

Решение: Рассчитываем содержание (г) цинка по формуле:

$m = (I\,t / 96500) \cdot M / n$; $m_{Zn2+} = (0{,}1 \cdot 26 \cdot 60 / 96500) \cdot 65{,}38 / 2 = 0{,}05285$ г в 10 мл раствора, тогда в 1 л будет содержатся 5,285 г/л или $c_{Zn2+} = m / M = 5{,}285 / 65{,}38 = 0{,}0808$ моль/л.

Пример 6. На кулонометрическое титрование 10 мл раствора $Na_2S_2O_3$ иодом, генерируемым в кулонометрической ячейке, понадобилось 22 мин при силе тока 300 мА. Определить количество затраченного электричества и молярную концентрацию эквивалента раствора $Na_2S_2O_3$.

Решение: Рассчитываем количество электричества: $Q = 0{,}3 \cdot 22 \cdot 60 = 396$ Кл и массу (г) $Na_2S_2O_3 = 158 \cdot 396 / (2 \cdot 96500) = 0{,}3242$ г в 10 мл раствора, а в 1 л будет содержатся 32,42 г/л.

$Э(Na_2S_2O_3) = 79$; $C = m / Э$; $C(Na_2S_2O_3) = 32{,}42 / 79 = 0{,}4104$ моль-экв/л.

Пример 7. *П*ри полярографировании стандартных растворов соли цинка определено:

C_{Zn}^{2+}, %	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
h, мм	8,0	14,0	22,0	28,0	37,0

Вычислите содержание цинка в анализируемом растворе методом калибровочного графика, если высота полярографической волны (*h*) раствора 25,0 мм.

Решение: Строим график зависимости высоты полярографической волны *h* от содержания цинка (%). По графику находим содержание цинка, которое составляет 0,35 %.

Пример 8. Определите содержание (г) Fe^{2+} в навеске исследуемого вещества, если после проведения амперометрического титрования раствором 0,01 моль-экв/л $K_2Cr_2O_7$ с титром по Fe^{2+} $2,8 \cdot 10^{-4}$ г/мл получены следующие результаты:

$V_{K_2Cr_2O_7,\ мл}$	0,00	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80
I, мкА	120	80	60	40	20	10	10	10

Решение: Находим точку эквивалентности по графику амперометрического титрования. Объем раствора $K_2Cr_2O_7$ в точке эквивалентности 0,55 мл. Рассчитываем содержание Fe^{2+} в анализируемой навеске исследуемого вещества:

$m_{Fe^{2+}} = V_{K_2Cr_2O_7} \cdot T_{K_2Cr_2O_7/Fe^{2+}} = 0,55 \cdot 2,8 \cdot 10^{-4} = 1,54 \cdot 10^{-4}$ г.

3.3 Лабораторный практикум по теме «Электрохимические методы»

1. Изучение антиоксидантной активности водных растворов зеленого и черного чая

Цель работы: определение антиоксидантной активности методом катодной вольтамперометрии.

Приборы и реактивы: анализатор антиоксидантной активности «Антиоксидант»; кварцевые стаканчики; градуированная пипетка вместимостью 1 мл; мерные колба вместимостью 1 л; мерные колбы вместимостью 50 мл; мерный цилиндры; фосфатный буфер; анализируемые растворы чая.

В основе данного метода лежит процесс электровосстановления кислорода $ЭВО_2$, модельная реакция протекает по механизму аналогичному восстановлению кислорода в клетках и тканях

$$O_2 + e \rightarrow O_2^- \quad (1)$$

$$H^+ + O_2^- \rightarrow HO_2^\cdot \quad (2)$$

$$HO_2^\cdot + H^+ + e \rightarrow H_2O_2 \quad (3)$$

$$H_2O_2^\cdot + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O \quad (4)$$

Метод рассматривает реакции 1–3, предполагается, что антиоксиданты (АО), имеющие восстановительную природу, реагируют с кислородом и его активными радикалами на поверхности индикаторного электрода, что вызывает уменьшение тока ЭВ O_2 на ртутно-пленочном электроде:

$$O_2 \underset{-e}{\overset{+e}{\leftrightarrow}} O_2^- \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\leftrightarrow}} HO_2^* \underset{-H^+,e}{\overset{+H^+,e}{\leftrightarrow}} H_2O_2 + 2\,RCOH$$

Методика эксперимента заключается в съемке вольтамперограмм катодного восстановления O_2 с помощью анализатора АОА «Антиоксидант», подключенного к ПК (программа «Электрод»).

Электрохимическая ячейка представляет собой стеклянный стаканчик с раствором фонового электролита (V=10 мл) и опущенными в него индикаторным ртутно-пленочным; хлорид-серебрянными (рабочим и вспомогательным) электродам.

Фоновый электролит: для водорастворимых образцов фосфатный буфер (pH = 6,86), для спиртовых – 0,1М спиртовой $NaClO_4$.

Приготовление фосфатного буфера: (методика ГОСТа 8.135–74) готовый стандарт- титр (0,025 М KH_2PO_4 и 0,025 М Na_2HPO_4) переносится в мерную колбу (V= 1 л) и растворяется в дистиллированной воде.

Приготовление 0,1М $NaClO_4$: кристаллический $NaClO_4$ (ОСЧ) растворяется в этаноле. **Важно:** для образцов с разным содержанием этанола берется в качестве фонового идентичный по содержанию спирта раствор $NaClO_4$.

Отбор проб: берется аликвота раствора, исследуемого на антиоксидантную активность, объемом 0,1, 0,5 или 1 мл. Проводится 3 параллельных определения, рассчитывается средний коэффициент антиоксидантной активности $К_{АОА}$.

$$K = \frac{CO_2}{t}\left(1 - \frac{Ii}{I}\right), \text{ [мкмоль/л × мин]}$$

где CO_2 – концентрация кислорода в исходном растворе без АО, мкмоль/л;

t – время протекания реакции;

I*i* – текущее значение предельного тока, $ЭВО_2$, мкА;

I – начальное значение предельного тока, $ЭВО_2$ в отсутствии анализируемого образца, мкА.

Подготовка прибора к эксплуатации:

1) Включить прибор в сеть;

2) Запустить программу «Электрод», в главном меню выбрать пункт «Изсмерение», в закладке «Фоновый электролит» установить параметры для процесса регистрации тока – электровосстановление O_2 фонового раствора.

Интенсивность перемешивания	от 1до 9
Время активации	1 с
Время перемешивания	10 с
Время успокоения	20 с
Время измерения	50 с
Число повторов	3

3) Нажать кнопку «Старт», начинается процесс регистрации, повторяющийся заданное количество раз. Прибор фиксирует волну электровосстановления кислорода, автоматически усредняет полученные вольтамперограммы, находит максимум тока электровосстановления.

4) По окончании процесса в ячейку с фоновым электролитом ввести исследуемый раствор, перейти на закладку «Фоновый электролит с добавление исследуемого раствора», установить параметры для процесса регистрации тока.

Интенсивность перемешивания	от 1до 9
Время активации	180 с
Время перемешивания	10 с
Время успокоения	20 с
Время измерения	50 с
Число повторов	5

5) Нажать кнопку «Старт», начинается процесс регистрации, повторяющийся заданное количество раз. Получение результатов происходит после нажатия кнопки «Рассчитать», предварительно для кинетического критерия необходимо выбрать значение концентрации O_2 для нужного фонового электролита, в котором проводились исследования.

6) При нажатии кнопки «Сформировать отчет» откроется печатная форма документа, которую можно сохранить в формате Microsoft Word.

Ход работы:

1. Приготовить согласно общепринятой рецептуре растворы чая, остудить;
2. Подготовить к работе прибор и произвести измерения (см. выше);
3. Расчитать $К_{АОА}$ и сделеть выводы о влиянии сорта, вида и времени настаивания чая на его антиоксидантную активность.

2. Определение меди, цинка, свинца и кадмия в воде и пищевых продуктах методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторе ТА-7

Важно! Анализатор устанавливают в вытяжном шкафу. К выполнению измерений и (или) обработке их результатов допускают лиц, владеющих техникой инверсионно–вольтамперометрического метода анализа и изучивших руководство по эксплуатации вольтамперометрического анализа-

тора ТА.

Цель работы: изучить метод инверсионной вольтамперометрии; устройство, правила эксплуатации прибора ТА–7. Определить содержание свинца и кадмия в воде и пищевых продуктах.

Реактивы и оборудование.

1. Подготовка посуды.

Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают раствором соды ($NaHCO_3$), затем многократно бидистиллированной водой.

Кварцевые стаканчики протирают фильтром с пищевой содой, ополаскивают водопроводной водой и бидистиллированной водой. Обрабатывают концентрированной серной кислотой (0,1–0,2 $см^3$ или 4–6 капель), нагревают на плитке при температуре 300–350°С до прекращения выделения паров кислоты. Прокаливают в муфельной печи при температуре 500–600°С в течение 20–30 минут. Затем снова ополаскивают бидистиллированной водой.

2. Приготовление стандартных растворов.

Основные растворы, содержащие 100,0 $мг/дм^3$ цинка, кадмия, свинца и меди, готовят из государственных стандартных образцов состава растворов с аттестованными концентрациями элементов 1,0 $мг/см^3$ (1000 мг/дм): в мерные колбы вместимостью 50,0 $см^3$ вводят по 5,0 $см^3$ стандартного образца состава ионов цинка, кадмия, свинца и меди (каждого металла в отдельную колбу) и доводят объемы до меток бидистиллированной водой.

1 М хлорид калия. 7,46 г KCI растворяют бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100,0 $см^3$. Доводят объем до метки бидистиллированной водой.

3 % Перманганат калия. 3,00 г $KMnO_4$ растворяют бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100,0 $см^3$ и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

10 % $Mg(NO_3)_2$ спиртовой раствор. 10,0 г $Mg(NO_3)_2$,

растворяют этиловым спиртом в мерной колбе вместимостью 100,0 $см^3$ и доводят объем до метки этиловым спиртом.

3 % перекись водорода. 5 $см^3$ перекиси водорода 30 % разбавляют в мерной колбе вместимостью 50,0 $см^3$ бидистиллированной водой.

3. Подготовка электродов.

Хлорсеребряный электрод (ХСЭ). Применяют в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода. Хлорсеребряный электрод представляет собой спираль из серебряной проволоки покрытой AgCI, помещенную в корпус с полупроницаемой пробкой, который заполнен одномолярным раствором KCI. Конец серебряной проволоки имеет токовыводящий контакт для подключения к прибору. Перед работой корпус электрода заполняют с помощью дозатора или шприца одномолярным раствором хлорида калия, закрывают и выдерживают не менее двух часов (при первом заполнении) в одномолярном растворе KCI для установления равновесного потенциала. Электрод перезаполняют новым раствором KCI не реже одного раза в неделю. ХСЭ и вспомогательные электроды хранят в одномолярном растворе хлорида калия.

Рабочий ртутно–пленочный электрод (РПЭ). Представляет собой полимерный стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 1,8 мм, длиной 7–8 мм. Для подготовки электрода к работе наносят на поверхность серебра пленку ртути «механическим» или «электрохимическим» способом. Перед этим рабочую поверхность электрода (серебряную проволоку) опускают на одну–две секунды в концентрированную азотную кислоту. Хорошо ополаскивают бидистиллированной водой и амальгамируют «механическим» или «электрохимическим» способом.

«Механический» способ амальгамирования электрода. Опускают часть серебряной проволоки (1–2 мм) в металлическую ртуть. Затем ртуть на электроде растирают фильтровальной бумагой для равномерного ее распределения по всей поверхности. Электрод промывают бидистиллированной во-

дой. «Электрохимический» способ амальгамирования электрода. Устанавливают в ячейку «А» анализатора ТА хлорсеребряный и незаамальгамированный рабочий электроды, бюкс с насыщенным раствором $Hg_2(NO_3)_2$, задают значение тока электролиза 2,5 тА; длительность 240 секунд. Проводят накопление пленки ртути на рабочий электрод.

Процедуру амальгамирования рабочей поверхности электрода повторяют при появлении незаамальгамированных участков на поверхности электрода. Заамальгамированный ртутно–пленочный электрод хранят в бидистиллированной воде.

Перед работой (в последующие дни) электрод протирают фильтровальной бумагой.

Рабочий серебряный электрод модифицированный (СЭМ). Используют при определении в пробах только кадмия и свинца. СЭМ представляет собой полимерный стержень с запрессованной серебряной проволокой с модифицированной поверхностью диаметром длиной 7–8 мм. Дополнительная подготовка электрода к работе не требуется. СЭМ хранится в бидистиллированной воде.

4. Предварительная подготовка проб.

Предварительно пробы твердых продуктов необходимо гомогенизировать.

В кварцевые стаканчики (фарфоровые тигли), предварительно проверенные на чистоту, помещают навески анализируемой пробы в соответствии с данными, приведенными в таблице 10.

Навеску пробы высушивают (жидкие продукты – выпаривают) на электроплитке или в выпаривателе печи ПДП при температуре 150–250°С до прекращения выделения дымов. Добавляют в стаканчики с пробой по 2,5–3,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и выпаривают на электроплитке или в выпаривателе печи ПДП при температуре 150–250°С до трети первоначального объема, не допуская разбрызгивания. Если проводят разложение твердых продуктов, то проба

должна полностью раствориться. Если проба растворилась частично, стаканчики снимают с печи, через 2–3 минуты добавляют 2,5–3,0 $см^3$ концентрированной HNO_3 и снова выпаривают до трети первоначального объема, не допуская разбрызгивания.

Таблица 10

Масса навески анализируемых продуктов

Анализируемый объект	Навеска, г
Мука, мучные и кондитерские изделия, крупа, зерно, конфеты, овощи, фрукты	1,0–1,5
Кофе, какао, чай, сублиматы, концентраты, БАДы	0,5–1,0
Мясо, рыба, продукты их переработки, молочные	1,0–1,5
Напитки алкогольные и безалкогольные	5,0
Корма, кормовые добавки	0,1–0,5

Пробу слегка охлаждают (выдерживают 3–4 минуты при комнатной температуре). Сначала добавляют 2–2,5 $см^3$ азотной кислоты, потом по каплям 1–1,5 $см^3$ 30 %–ого раствора перекиси водорода. Выпаривают раствор, постепенно поднимая температуру от 150 до 350°С до прекращения выделения дымов, следя, чтобы не было разбрызгивания раствора. Стаканчики помещают в муфель или камеру озоления печи ПДП и выдерживают пробу при температуре 450°С 15 минут, после чего стаканчики вынимают.

Пробу слегка охлаждают (выдерживают 5–6 минут при комнатной температуре). Сначала добавляют 2–2,5 $см^3$ азотной кислоты, потом по каплям 0,5–1,0 $см^3$ 30 %–ого раствора перекиси водорода. Выпаривают до прекращения выделения дымов при температуре 150–350°С, не допуская разбрызгивания пробы. Стаканчики помещают в муфель или камеру озоления печи ПДП и выдерживают пробу при температуре 450°С 30 минут, после чего стаканчики вынимают.

Операции по добавлению азотной кислоты с перекисью водорода и выдерживание в муфеле повторяют до получения однородной золы белого, серого или рыжеватого цвета без угольных включений.

Перед анализом осадок растворяют в 1 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты и 9 $см^3$ бидистиллированной воды, перемешивая раствор стеклянной палочкой. Добавляемую кислоту и воду отмеряют с точностью до 0,01 $см^3$. Для анализа берут аликвоту подготовленной пробы.

5. Подготовка анализатора.

Подготовка анализатора ТА к выполнению измерений и порядок работы приведены в руководстве по эксплуатации данного прибора и в справочном руководстве к программному обеспечению.

Набирают (если в каталоге нет) методику «Определение ТМ в продуктах» для выполнения измерений с параметрами, приведенными ниже.

Диапазон измерения токов:	20 или 25 мкА.
Время интегрирования:	20 мс.
Ячейка:	трех–электродная (вспомогательный электрод – включен).
Повторов в серии:	5.

Перед анализом каждой пробы проводят отмывку стаканчиков и электродов.

Подготовленные ртутно–пленочные и хлорсеребряные электроды, стаканчики с 10–12 $см^3$ бидистиллированной воды устанавливают в анализатор.

Загружают необходимую методику. Устанавливают время накопления 0 и проводят регистрацию пяти вольтамперограмм. Внешний вид вольтамперограмм не несет никакой полезной информации, поэтому обрабатывать их не надо.

После окончания отмывки содержимое стаканчиков выливают.

Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту. В стаканчики вносят 10–12 $см^3$ бидистиллированной воды и добавляют 0,2 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты.

При определении только Cd и Pb в стаканчики вносят 10–12 $см^3$ бидистиллированной воды и добавляют 0,5 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты.

Стаканчики с полученным фоновым раствором и электроды устанавливают в анализатор и начинают регистрацию вольтамперограмм *фона.* Регистрируют две – три воспроизводимые вольтамперограммы.

Стаканчики, фоновый раствор и электроды считаются чистыми, если на вольтамперограммах отсутствуют пики тяжелых металлов.

Если на вольтамперограммах присутствуют пики тяжелых металлов, то при расчете концентраций необходимо включить *«Учет фона».*

Проверка работы электродов методом «введено–найдено»

Проверку электродов проводят:

а) если электроды не использовали больше недели;

б) при расхождении результатов параллельных определений свыше допускаемого;

в) если при определении цинка на вольтамперограммах пробы отсутствует пик цинка.

В кварцевые стаканчики с проверенным на чистоту фоновым раствором добавляют по 0,04$см^3$ аттестованной смеси Zn, Cd, Pb, Cu концентрации 1 мг/$дм^3$ (при определении только Cd и Pb добавляют по 0,04 $см^3$ аттестованной смеси Cd и Pb концентрации 1 мг/$дм^3$).

Изменяют время подготовки на 30 секунд.

Примечание: Облучение раствора в течение 100–200 секунд для дезактивации растворенного кислорода проводят

только один раз. При последующих регистрациях в этом же растворе, если после облучения раствора прошло не более пяти минут, и если в облучаемый раствор не вносятся компоненты, мешающие определению, уменьшают время подготовки до 30 секунд.

Устанавливают параметры пробы:

Объем аликвоты [мл]:	1,0
Объем минерализата [мл]:	1,0
Масса навески по каналам [г]:	1,0

Проводят регистрацию вольтамперограмм *«пробы»*.

После регистрации исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае регистрацию повторяют.

Обрабатывают полученные вольтамперограммы.

Для каждого элемента устанавливают в меню параметры добавки аттестованной смеси: концентрация С [мг/л] – 1; объем V [мл] – 0,04.

Вносят в каждую ячейку по 0,04 $см^3$ аттестованной смеси Zn, Cd, Pb, Cu концентрации 1 $мг/дм^3$ (при определении только Cd и Pb добавляют по 0,04 $см^3$ аттестованной смеси Cd и Pb концентрации 1 мг/дм3) и запускают регистрацию вольтамперограмм *«пробы с добавкой»*.

Получают 2–3 воспроизводимые вольтамперограммы. Обрабатывают их.

Выполняют команду «*Расчет*». При наличии на вольтамперограммах фона пиков тяжелых металлов включают «*Учет фона*». Если полученные значения концентрации каждого элемента входят в интервал 0,030–0,050 $мг/дм^3$, то РПЭ готов для работы. Если расхождение между полученной концентрацией и введенной превышает 25% (например, 0,022 $мг/дм^3$ – полученная, 0,040 $мг/дм^3$ – введенная), проверку РПЭ повторяют с новым фоновым раствором.

Ход работы: Перед выполнением измерений обязательно проводят отмывку электрохимических ячеек. В качестве рабочих электродов используют ртутно-пленочные электроды или серебряные электроды модифицированные.

- *Выполнение измерений при определении массовых концентраций Cd и Pb.*

Загружают методику «Определение Cd и Pb» .

Производят регистрацию «фона», как в случае калибровки прибора («введено – найдено»).

В каждый стаканчик вносят аликвоту подготовленной пробы, объемом 0,1–1,0 $см^3$. Объем аликвоты зависит от концентрации определяемых элементов, первую аликвоту делают минимальную.

Устанавливают время подготовки 30 секунд, значения параметров пробы: объем аликвоты – объем пробы, добавленный в каждый стаканчик (0,1–1,0 $см^3$); объем минерализата – 10 $см^3$ и масса навески – масса пробы, взятая для сжигания (0,1–1,5 г).

- *Выполнение измерений при определении массовых концентраций Zn, Cd, Pb, Cu.*

Перед выполнением измерений загружают методику «Определение ТМ в продуктах»

При анализе продуктов чаще содержание Zn или Zn и Cu намного больше содержания Cd и Pb. Поэтому общий принцип анализа таков: сначала оценивают элементы с меньшим содержанием, а затем – с большим, изменив время накопления, а в некоторых случаях и потенциал накопления.

Одновременное определение Zn, Cd, Pb, Cu проводят при соразмерных концентрациях элементов.

Производят регистрацию «фона», как в случае калибровки прибора («введено – найдено»).

В каждый стаканчик вносят аликвоту подготовленной пробы, объемом 0,1–1,0 $см^3$. Объем аликвоты зависит от концентрации определяемых элементов, первую аликвоту делают минимальную.

Устанавливают время подготовки 30 секунд, значения параметров пробы: объем аликвоты – объем пробы, добавленный в каждый стаканчик (0,1–1,0 $см^3$); объем минерализата – 1 $см^3$ и масса навески – масса пробы, взятая для сжигания (0,1–1,5 г).

Раздельное определение Cd, Pb, Cu и Zn проводят, если на вольтамперограммах, полученных после выполнения операций, высота пика Zn в пробе превышает высоты остальных элементов в 8–10 раз и составляет 1,5–2 мкА или пик Zn зашкаливает.

В первую очередь определяют массовые концентрации Cd, Pb, Cu. Для этого изменяют потенциал накопления на (–1,2) В; потенциал успокоения и начала развертки на (–0,9) В. Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы и пробы с добавками аттестованных смесей Cd, Pb, Cu, при этом получают значения концентраций кадмия, свинца и меди в исходной пробе. Для определения Zn в той же пробе устанавливают потенциал накопления: (–1,5) В; потенциал успокоения и начала развертки: (–1,3) В; время накопления: 2–10 секунд.

Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы и пробы с добавкой аттестованной смеси цинка, при этом получают значения концентрации Zn в исходной пробе.

Определение Cd и Pb; Cu; Zn проводят, если на вольтамперограммах, полученных после выполнения операций, высоты пиков Zn и Cu превышают высоты Cd и Pb в 8–10 раз и составляют 1,5–2 мкА или пики Zn и (или) Cu зашкаливают.

Сначала определяют содержание Cd и Pb. Изменяют потенциал накопления на (–1,2) В; потенциал успокоения и начала развертки на (–0.9) В. Проводят регистрацию и обработку вольтамперограмм пробы и пробы с добавками аттестованных смесей Cd и Pb получая значения концентраций Cd и Pb в анализируемой пробе (обрабатывают только пики Cd и Pb). Затем уменьшают время накопления до 2–10 секунд и проводят регистрацию пика Cu в пробе и в пробе с добавкой аттестованной смеси меди, получая в результате значения

концентрации Cu. В последнюю очередь определяют концентрацию Zn в той же пробе.

После проведения анализа стаканчики и электроды промывают бидистиллированной водой.

Обработка результатов измерений

Обработку результатов измерений выполняют нижеописанным способом.

Массовая концентрация каждого элемента в анализируемой пробе вычисляется автоматически по формуле:

$$Xi = \frac{I_1 \cdot C_д \cdot V_д \cdot V_{мин}}{(I_2 - I_1) \cdot m \cdot V_{ал}}$$

где, X*i* – содержание данного элемента в анализируемой пробе, мг/кг;

Сд – концентрация аттестованной смеси элемента, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

Vд – объем добавки аттестованной смеси элемента, см^3;

I_1 – величина пика элемента в анализируемой пробе, мкА;

I_2 – величина пика элемента в пробе с добавкой, мкА;

$V_{мин}$ – объем минерализата, полученного растворением золы в известном объеме растворителя, см^3;

$V_{ал}$, – объем аликвоты, взятой для анализа из минерализата, см^3;

m – масса пробы, взятой для анализа, г.

При включенном параметре «Учет фона» при расчете концентраций, из высот пиков элементов в пробе и в пробе с добавкой вычитаются величины высот пиков элементов в фоне.

3.4 Вопросы и задачи для самостоятельной работы и подготовки к коллоквиуму

1. На чем основаны потенциометрические методы

анализа?

2. Какая зависимость выражается уравнением Нернста? Поясните смысл входящих в него величин.

3. Что представляют собой электроды I и II рода? Приведите примеры этих электродов.

4. Какие функции выполняют индикаторные электроды и какие – электроды сравнения? Укажите требования, которые к ним предъявляются.

5. Приведите схему установки для потенциометрических измерений.

6. В чем сущность потенциометрического определения pH раствора? Какие индикаторные электроды могут быть использованы для определения pH?

7. Как устроен стеклянный электрод? Как можно определить стандартный потенциал этого электрода? Укажите достоинства и недостатки стеклянного электрода.

8. Каковы основные типы ионоселективных электродов? Как они устроены? Какие имеют характеристики?

9. Укажите достоинства, недостатки и области применения метода прямой потенциометрии.

10. В каких координатах строят кривые потенциометрического титрования? Чем обусловливается выбор координат?

11. Назовите соответствующие пары электродов и приведите примеры потенциометрического титрования с использованием: а) реакций кислотно-основного взаимодействия; б) реакций осаждения; в) реакций комплексообразования; г) реакций окисления-восстановления.

12. Какие виды потенциометрии используются в анализе и на чем они основаны?

13. Измерение какого свойства лежит в основе кондуктометрического анализа? В каких единицах это свойство измеряется и с помощью каких устройств?

14. Какие свойства в кондуктометрии принято обозначать символами c и l?

15. Как практически определяют концентрацию методом прямой кондуктометрии? Почему в основном используется графический путь решения? Какой вид имеет градуировочный график?

16. Какие определения невозможно выполнить методом прямой кондуктометрии: а) определение качества дистиллированной воды; б) содержания натрия и калия в морской воде; в) общего содержания примесей в технической серной кислоте; г) общего содержания солей в минеральных водах? Ответ поясните.

17. Охарактеризуйте основные узлы прибора для кондуктометрического титрования.

18. Изобразите и объясните ход кривой титрования смеси сильной и слабой кислот щелочью (на любом конкретном примере). Как найти объемы, пошедшие на титрование каждого из компонентов?

19. Как находят точку эквивалентности, если на кривой титрования нет четко выраженного излома?

20. Какие из перечисленных достоинств следует отнести к методу кондуктометрического титрования: а) высокая точность; б) высокая чувствительность; в) возможность титрования мутных и окрашенных растворов; г) возможность анализа смесей двух веществ без предварительного разделения; д) возможность титрования в присутствии посторонних электролитов?

21. В чем сущность высокочастотного титрования? Каковы особенности измерительной аппаратуры высокочастотного титрования?

22. Какие виды кондуктометрии используются в анализе?

23. Какой метод количественного анализа называется кулонометрией?

24. Какие законы лежат в основе кулонометрии?

25. В чем различие методов прямой кулонометрии и кулонометрического титрования?

26. Приведите принципиальную схему установки для кулонометрического титрования.

27. По какому закону изменяется сила тока в ходе прямого кулонометрического определения? Приведите примеры прямых кулонометрических определений.

28. Назовите наиболее распространенные способы фиксирования точки эквивалентности в кулонометрическом титровании.

29. Укажите достоинства и недостатки кулонометрических методов анализа.

30. Что лежит в основе полярографического метода анализа? Какие существуют разновидности полярографии?

31. Какой ток называется предельным (диффузионным)?

32. Какие требования предъявляются к индикаторным электродам в полярографии?

33. Каковы достоинства и недостатки ртутного капельного электрода и платинового вращающегося электрода?

34. Какие электроды сравнения используются в полярографии?

35. Для чего необходим в полярографии фоновый электролит?

36. Каковы возможности полярографии при анализе отдельных веществ и их смесей?

37. Какова сущность и теоретические основы амперометрического титрования?

38. Что общего и какие различия между амперометрическим титрованием и полярографией?

39. Какие вещества можно определить амперометрическим титрованием?

40. Типы кривых амперометрического титрования.

41. Определите массовую концентрацию (г/л) хлорида натрия, если при потенциометрическом титровании 20,0 мл этого раствора 0,2М раствором нитрата серебра получили следующие данные:

$V_{AgNO3,\ мл}$	15,0	20,0	22,0	24,0	24,5	24,9	25,0	25,1	25,5
E, мВ	307	328	342	370	388	428	517	606	646

42. Навеску сплава 2,1574г. растворили и после соответствующей обработки довели объем раствора до 100,0 мл. Определите массовую долю серебра в сплаве, если при потенциометрическом титровании 25,0 мл полученного раствора 0,125М раствором хлорида натрия получили следующие данные:

$V_{NaCl,\ мл}$	16,0	18,0	19,0	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
E, мВ	689	670	652	634	594	518	401	383

43. При инверсионном вольтамперометрическом определении кадмия взяли две пробы по 50 мл морской воды. В одну из них добавили 5 мл 2×10^{-6}М раствора соли кадмия, а в другую 5 мл дистиллированной воды. Оба раствора подвергли предварительному электролизу в течение 2 мин с последующим анодным растворением амальгамы кадмия. Анодный пик кадмия в анализируемой воде равнялся 84 мм, а в воде со стандартной добавкой – 146 мм. Определите массовую концентрацию кадмия в морской воде (г/л).

44. При определении свинца и цинка прокачали через фильтр 3000 л воздуха. Фильтр с пробой разложили в 10 мл смеси серной и азотной кислот. При полярографировании в режиме переменного тока высота пика цинка оказалась равной 48 мм, а высота пика свинца – 22 мм. При полярографировании стандартных растворов с $C(Zn)=1\times10^{-6}$моль/л и $C(Pb) = 3\times10^{-7}$ моль/л в том же фоне получили высоты пиков 34 и 42 мм соответственно. Определите содержание этих компонентов в 1 $м^3$ воздуха.

45. Раствор соляной кислоты объемом 10 мл перенесли в мерную колбу вместимостью 250 мл. После доведения объема водой до метки 10 мл полученного раствора оттитровали кондуктометрически 0,1М раствором гидроксида натрия. Результаты титрования представлены в таблице:

V мл NaOH	0	1	2	3	4	5	6	7
$\chi \cdot 10^3$	31,5	24,0	17,0	8,5	10,5	14,0	17,5	21,0

Определите массовую концентрацию кислоты в исходном растворе, если Т (NaOH)=1,015 г/мл. Объясните ход кривой титрования.

45. Чему равна удельная электропроводность 0,001М раствора нитрата калия, если степень диссоциации равна 0,92, подвижности нитрат-ионов и ионов калия равны соответственно 71.5 и 75,3.

Раздел 4. Прикладное использование физико-химических методов при оценке качества сырья и готовой продукции

В технологии изготовления пищевых продуктов качество и состав сырья, эффективность производственных процессов, экологическая безопасность, соответствие выпускаемой продукции установленным нормам, соблюдение санитарно-гигиенических требований имеют большое значение. Решение всех перечисленных вопросов требует знания методов исследования пищевого сырья и готовых продуктов.

Исследование любого пищевого продукта – сложная аналитическая задача. Из-за особенностей состава и многокомпонентности продуктов необходимо приспосабливать стандартные методы к особенностям состава и физико-химической структуры продукта – т.е. в каждом конкретном случае требуется проведение в той или иной мере аналитической исследовательской работы.

Рассмотрим некоторые важные прикладные методы оценки качества и готовой продукции.

Кислотность является одним из показателей качества сырья, полуфабрикатов и готовых изделий, в частности, мо-

лока и молочных продуктов, соков, сиропов, булочных изделий и др. и характеризует степень их свежести.

Для определения *общей кислотности* приготавливают вытяжку исследуемого образца, добавляют индикатор 1%-ый фенолфталеин и титруют 0,1 моль/дм^3 раствором щелочи до слабо-розового окрашивания, не исчезающего (при спокойном стоянии пробы) 1 мин. Замечают объем раствора щелочи, пошедшего на титрование, и рассчитывают титруемую кислотность по формуле, соответствующей данному виду продукта, указанной в конкретной методике.

Активная кислотность также является показателем качества некоторых видов продукции и сырья, таких как бульоны, мясные полуфабрикаты, охлажденная продукция и др. Определяют ее электрометрически с помощью приборов *pH-метров* разных марок.

Содержание влаги (сухого вещества) в пищевых продуктах определяют прямыми и косвенными методами. Прямыми методами из продукта извлекают влагу и устанавливают ее количество; косвенными (высушиванием, рефрактометрией, по плотности и электропроводности раствора) – определяют содержание сухих веществ (сухого остатка). *Рефрактометрический метод* применяют для производственного контроля при определении содержания сухих веществ в объектах богатых сахарозой: сладких блюдах, напитках, соках, сиропах. Метод основан на зависимости между коэффициентом преломления исследуемого объекта или водной вытяжки из него и концентрацией сахарозы.

Белки – высокомолекулярные азотсодержащие органические соединения, молекулы которых построены из остатков аминокислот. Присутствие белка в пищевых объектах устанавливается с помощью *качественных реакций*, которые условно разделяют на две группы: цветные реакции и реакции осаждения. Наиболее распространённым *количественными методами* являются метод Кьельдаля, Лоури с реактивом Фолина, Войвуда в модификации Т.А. Глагоревой, К.А.

Мерка. *Колориметрический метод* определения белка (метод Лоури) основан на реакции белков с реактивом Фолина, дающей синее окрашивание. Интенсивность окраски определяют на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром (или на спектрофотометре при длине волны 750 нм). Количество белка в растворе находят по калибровочной кривой. Метод применяют для определения белка в растворах с концентрацией от 10 до 100мкг. В основе биуретового метода лежит биуретовая реакция. По оптической плотности с использованием калибровочных графиков находят концентрацию белка в растворах. Этот метод определения белка требует для выполнения доступных реактивов и используется для определения белков в растворах, в том числе предназначенных для электрофореза.

Имеются различные методы *определения азота*, такие как метод Дюма, нейтронно-активационный и с фенолятгипохлоридом на приборе «Техникон». Принцип метода Дюма заключается в разложении органического соединения в атмосфере оксида углерода до газообразного состояния с последующим измерением объёма азота (N_2). В нейтронно-активационном методе атомы азота образца бомбардируются нейтронами в ядерном реакторе с получением изотопа ^{13}N. Содержание белка рассчитывают по количеству гамма-лучей.

Широкое распространение получил метод инфракрасной спектроскопии, в основе которого лежит поглощение белками света с определённой длиной волны и измерение интенсивности его отражения в пробах анализаторах. Приборы калибруют по образцам зерна (эталонам) с известным содержанием белка, определяемым по методу Кьельдаля.

Известны методы количественного определения белка, основанные на различной степени помутнения (*нефелометрический метод*), способности белков адсорбировать красители (кумасси синий R-250, амидочёрный и др.) и преломлять лучи света (по показателю преломления). Они характеризуются высокой точностью и простотой определения, хотя

имеют ряд ограничений. Наиболее удобными являются методы с кумасси синим, биуретовый и Лоури.

Массовую долю белка определяют также *колориметрическим методом*, который основан на способности белков при pH ниже изоэлектрической точки связывать кислые красители вследствие образования нерастворимого комплекса. При этом интенсивность окраски раствора уменьшается обратно пропорционально количеству белка. После удаления нерастворимого комплекса измеряют оптическую плотность раствора оставшегося красителя и по градуировочному графику определяют массовую долю белка.

Для определения массовой доли белка в молоке применяют также *рефрактометрический метод*. Он основан на изменении показателей преломления молока и безбелковой молочной сыворотки, полученной из того же образца молока, разность между которыми пропорциональна массовой доле белка в молоке.

В практике выделения и очистки белков используются различные *типы хроматографии*: адсорбционная, распределительная, ионообменная и хроматография по сродству.

Адсорбционнная хроматография основана на различиях в полярности белков. В колонке вместе с буферным раствором упаковывают адсорбент, на который в небольшом объёме растворителя наносят исследуемый образец. Компоненты разделяемой смеси адсорбируются, затем элюируются с помощью буферного раствора с увеличивающейся концентрацией или полярностью. Фракции белка собирают с помощью автоматического коллектора фракций.

В *распределительной хроматографии*, в отличие от адсорбционной, в качестве неподвижной фазы выступает водный слой, удерживаемый твёрдой фазой (силикагель, бумага). Разделяемые вещества многократно распределяются между водным слоем и движущейся фазой растворителя и с разной скоростью перемещаются по длине колонки или бумаге. Распределительную хроматографию на бумаге часто ис-

пользуют для анализа пептидов и аминокислот. Адсорбентом служат нити целлюлозы, а растворителем – смесь органических растворителей, например: бутиловый спирт – уксусная кислота – вода. Хроматограмму проявляют, высушивают и анализируют местонахождение разделяемых компонентов тем или иным способом.

Методом *ионообменной хроматографии* белки или аминокислоты разделяют на основе различий в общем заряде молекул. Если белок в нейтральной среде (pH 7) имеет положительный заряд, то он связывается на колонке с ионообменником, содержащим фенольные, сульфо- и карбоксильные группы (катионообменник). Чаще всего для фракционирования белков используют производные полистерола и целлюлозы. Положительно заряженный белок снимается с колонки с помощью раствора хлористого натрия или изменением pH элюирующего буфера. При этом ионы натрия конкурируют с положительно заряженными группами белков. Белки с меньшим положительным зарядом вымываются с колонки первыми, с большим зарядом – последними.

Хроматография по сродству (*аффинная хроматография*) основана на принципе избирательного связывания белков со специфическими веществами (лигандами) прикреплёнными к носителю. Лиганды (глюкозу) ковалентно присоединяют к носителю (проводя иммобилизацию) и наносят на колонку исследуемую белковую смесь. Несвязавшиеся белки удаляют соответствующим буфером, а нужный белок элюируют раствором, содержащим лиганд в очень высокой концентрации. При этом присоединённые к колонке остатки глюкозы в молекуле белка замещаются на глюкозу, находящуюся в растворе.

Для определения жира в мучных кулинарных, сдобных булочных и мучных кондитерских полуфабрикатах и изделиях, овощных полуфабрикатах, консервированных продуктах и сырье чаще всего используют *рефрактометрический метод*. Метод основан на том, что при растворении жира коэффици-

ент преломления растворителя понижается пропорционально количеству присутствующего жира. По разности между коэффициентом преломления чистого растворителя и раствора жира определяют массовую долю последнего.

Качественный и количественный анализ отдельных *сахаров* проводят методами газо-жидкостной, ионообменной или высокого разрешения жидкостной хроматографией.

Рефрактометрическим методом контролируют содержание сахара в напитках (чае, кофе с сахаром, кофе и какао с молоком), сладких блюдах (киселях, плодово-ягодных, молочных, муссах плодово-ягодных, желе, самбуках), в бисквите и песочных лепёшках, в некоторых кремах.

Количественное определение пектиновых веществ основано на их свойстве давать окраску с карбазолом. Среди таких методов широко применяют *карбазольный метод*, который основан на появлении специфического фиолетово-розового окрашивания в результате взаимодействия уроновых кислот с карбазолом в сернокислой среде. При этом образуется 5-карбоксифурфурол, обладающий максимумом поглощения при 535 нм.

Флуориметрический метод определения витамина С основан на взаимодействии дегидроаскорбиновой кислоты с о-фенилендиамином с образованием флуоресцирующего соединения, интенсивность флуоресценции которого пропорциональна концентрации витамина в растворе. Измерение флуоресценции проводят на флуориметре.

Метод определения *каротина* основан на фотометрическом измерении массовой концентрации каротинов в растворе, полученном после экстрагирования каротинов из продукта органическим растворителем и очищенном от сопутствующих красящих веществ на адсорбционной колонке.

Также используется *метод И.К. Мурри* – хроматография на колонках, который основан на экстракции ацетоном с последующим хроматографированием на колонке с окисью алюминия. Из хроматографических методов также использу-

ется хроматография на бумаге и тонкослойной хроматографии. Разделение каротиноидов хроматографией в тонких слоях дает возможность выделить изомеры каротина (α, β).

Методы определения *витаминов B_1 и B_2* основаны на флуометрии. Начальная стадия анализа в обоих методах одинакова – навеску продукта для высвобождения витаминов подвергают кислотному гидролизу путем кипячения в растворе соляной кислоты, затем ферментативному гидролизу с использованием ферментных препаратов. При определении витамина B_1 полученный гидролизат очищают катионитом, окисляют и измеряют интенсивность флуоресценции при длинах волн 320–390 нм возбуждающего и 400–580 нм излучаемого света.

При определении витамина B_2 в слабоокрашенных овощных, фруктовых и ягодных продуктах в полученном гидролизате проводят окисление пигментов перманганатом калия, затем восстанавливают витамин B_2 гидросульфатом натрия и измеряют интенсивность флуоресценции до и после восстановления при длинах волн 360–480 нм возбуждающего и 510–650 нм излучаемого света. При определении витамина B_2 в темноокрашенных консервированных продуктах, а также в овощных консервах с мясом и крупами в полученном гидролизате окисляют пигменты перманганатом калия, затем облучают раствор светом электролампы в течение 40 мин (при этом рибофлавин переходит в люмифлавин), экстрагируют люмифлавин хлороформом и измеряют интенсивность флуоресценции при длинах волн 360–480 нм возбуждающего и 510–650 нм излучаемого света.

Для определения витаминов группы В применяют кроме вышеперечисленного *люминесцентный анализ*. Витамин B_1 не обладает собственной флуоресценцией, но щелочные растворы его легко окисляются с образованием тиохрома, вводно-щелочные растворы которого флуоресцируют синим светом с максимумом интенсивности свечения при 460–470 нм.

Для анализа *минеральных веществ* в основном используются физико-химические методы – оптические и электрохимические.

Практически все эти методы требуют особой подготовки проб для анализа, которая заключается в предварительной минерализации объекта исследования. Минерализацию можно проводить двумя способами: «сухим» и «мокрым». «Сухая минерализация предполагает проведение при определенных условиях обугливания, сжигания и прокаливания исследуемого образца. «Мокрая» минерализация предусматривает еще и обработку объекта исследования концентрированными кислотами (чаще всего HNO_3 и H_2SO_4).

Фотометрический анализ (молекулярная абсорбционная спектроскопия). Он используется для определения меди, железа, хрома, марганца, никеля и других элементов. Метод абсорбционной спектроскопии основан на поглощении молекулами вещества излучений в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях электромагнитного спектра. Анализ можно проводить спектрофотометрическим или фотоэлектроколориметрическим методами.

Эмиссионный спектральный анализ. Методы эмиссионного спектрального анализа основаны на измерении длины волны, интенсивности и других характеристик света, излучаемого атомами и ионами вещества в газообразном состоянии. Эмиссионный спектральный анализ позволяет определить элементарный состав неорганических и органических веществ. Интенсивность спектральной линии определяется количеством возбужденных атомов в источнике возбуждения, которое зависит не только от концентрации элемента в пробе, но и от условий возбуждения. При стабильной работе источника возбуждения связь между интенсивностью спектральной линии и концентрацией элемента (если она достаточно мала) имеет линейный характер, т.е. в данном случае количественный анализ можно также проводить методом градуировочного графика.

Наибольшее применение в качестве источника возбуждения получили электрическая дуга, искра, пламя. Температура дуги достигает 5000–6000^{0}С. В дуге удается получить спектр почти всех элементов. При искровом разряде развивается температура 7000–10 000^{0}С и происходит возбуждение всех элементов. Пламя дает достаточно яркий и стабильный спектр испускания. Метод анализа с использованием в качестве источника возбуждения пламени называют пламенно-эмиссионный анализом. Этим методом определяют свыше сорока элементов (щелочные и щелочно-земельные металлы, Cu^{2+}, Mn^{2+} и др.).

Атомно-абсорбционная спектроскопия. Данный метод основан на способности свободных атомов элементов в газах пламени поглощать световую энергию при характерных для каждого элемента длинах волн.

В атомно-абсорбционной спектроскопии практически полностью исключена возможность наложения спектральных линий различных элементов, т.к. их число в спектре значительно меньше, чем в эмиссионной спектроскопии.

Методы атомно-абсорбционного спектрального анализа находят широкое применение для анализа практически любого технического или природного объекта, особенно в тех случаях, когда необходимо определить небольшие количества элементов. Методики атомно-абсорбционного определения разработаны более чем для 70 элементов.

Кроме спектральных методов анализа широкое применение нашли электрохимические методы, из которых выделяются нижеперечисленные.

Ионометрия. Метод служит для определения ионов K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mn^{2+}, F^-, I^-, Cl^- и т.д.

Метод основан на использовании ионоселективных электродов, мембрана которых проницаема для определенного типа ионов (отсюда, как правило, высокая селективность метода).

Количественное содержание определяемого иона проводится либо с помощью градуировочного графика, который строится в координатах E-pC, либо методом добавок. Метод стандартных добавок рекомендуется использовать для определения ионов в сложных системах, содержащих высокие концентрации посторонних веществ.

Полярография. Метод переменно-токовой полярографии используют для определения токсичных элементов (ртуть, кадмий, свинец, медь, железо).

Глоссарий

А

АБСОРБЕНТ – жидкая фаза, поглощающая абсорбат в процессе абсорбции.

АБСОРБЦИЯ – явление и процесс массообмена, заключающийся в объемном поглощении компонентов газовой фазы абсорбентом.

АДСОРБАТ – химическое соединение или смесь веществ, находящихся в адсорбированном состоянии на поверхности или в объеме пор адсорбента.

АДСОРБЕНТ – конденсированная фаза, на поверхности которой происходит адсорбция.

АДСОРБЦИЯ – поглощение вещества поверхностью твердого или жидкого сорбента.

АЛЕКВОТА – точно измеренная кратная часть образца раствора, взятая для анализа.

АЛКАЛИМЕТРИЯ – титриметрический метод количественного анализа, основанный на измерении количества щелочи, израсходованной на реакцию нейтрализации с анализируемой пробой.

АМИНОКОМПЛЕКСЫ – комплексные соединения металлов, содержащие в качестве лигандов молекулы аммиака.

АНАЛИЗ – исследование, а также его метод и процесс, имеющие целью установление одной или нескольких характеристик (состава, состояния, структуры) вещества в целом или отдельных его ингредиентов.

Атомно-абсорбционный А. – спектральный анализ, при котором через атомный пар пробы пропускают видимые или ультрафиолетовые излучения и регистрируют его интенсивность в тех участках спектра, где лежат линии поглощения определяемых элементов.

Вольтамперометрический А. – метод качественного и количественного анализа, основанный на определении зави-

симости между силой тока и напряжением поляризации при электролизе раствора изучаемого вещества.

Газоволюметрический А. – газовый анализ, при котором определяется объем газа, выделившегося при взаимодействии навески определяемого вещества со специальным реактивом.

Дисперсионный А. – совокупность методов определения размеров и распределения по размерам частиц или пор в дисперсных системах.

Дробный А. – качественный анализ, основанный на применении дробных реакций.

Иодометрический А. – титриметрический анализ, использующий в качестве тетранта раствор йода в водном растворе иодида калия, или используемый для определения содержания йода в растворе.

Качественный А. – анализ, целью которого является установление наличия в пробе тех или иных химических элементов, атомных группировок или структур.

Количественный А. – анализ, целью которого является установление количества в пробе тех или иных химических элементов, атомных группировок или структур.

Кондуктометрический А. – метод количественного анализа, основанный на измерении электропроводности растворов.

Нефелометрический А. – количественный анализ, основанный на измерении интенсивности света, рассеянного взвесью определяемого вещества.

Объемный А. – количественный анализ, при котором измеряется объем раствора реагента, требующийся для реакции с данной пробой.

Потенциометрический А. – количественный анализ, основанный на определении зависимости между электродным потенциалом и активностью компонентов, участвующих в электрохимической реакции.

Систематический А. – качественный анализ, при котором соблюдается определенный порядок разделения и последующего определения искомых ионов.

Термический А. – анализ, производимый в условиях программированного изменения температуры.

Термогравиметрический А. – анализ, основанный на одновременном измерении температуры и массы образца при его нагревании.

Титриметрический А. – совокупность методов количественного анализа, при которых содержание определяемого компонента рассчитывают по измеряемому количеству титранта, затраченного на взаимодействие с этим компонентом.

Физико–химический А. – совокупность методов анализа, при которых исследуются зависимости свойств равновесной системы от параметров состояния.

Фотометрический А. – оптический метод анализа, основанный на измерении величины пропускания, поглощения или рассеяния инфракрасного или ультрафиолетового излучения, а также видимого света различными веществами.

Хроматографический А. – анализ, основанный на различии в равновесном или кинетическом распределении компонентов смеси между элюентом и сорбентом.

АНИОН – отрицательно заряженный ион.

АНИОНИТ – ионит, обменивающийся с раствором анионами.

АНОД – электрод, с которого электроны поступают во внешнюю цепь за счет протекающих на нем процессов окисления.

АЦИДИМЕТРИЯ – титриметрический метод количественного анализа, основанный на измерении количества кислоты, израсходованной на реакцию нейтрализации с анализируемой пробой.

Б

БЮРЕТКА – устройство для титрования; обычно градуированная стеклянная трубка с краником или зажимом.

В

ВЗВЕСИ – суспензии, в которых седиментация идет очень медленно изза малой разницы в плотностях дисперсной фазы и дисперсионной среды.

ВОЛЬТАМПЕРОГРАММА – кривая зависимости тока электрохимической ячейки от потенциала индикаторного электрода.

ВОССТАНОВИТЕЛЬ – реагент, отдающий электроны в ходе окислительно-восстановительной реакции и повышающий за счет этого свою степень окисления.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ – процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом, приводящих к понижению степени окисления.

Г

ГИДРОКАРБОНАТЫ – кислые соли угольной кислоты.

ГИДРОСУЛЬФАТЫ – кислые соли серной кислоты.

ГОМОГЕНИЗАЦИЯ – совокупность методов и процессов придания однородности системы.

ГРАВИМЕТРИЯ – совокупность методов количественного анализа, основанных на измерении массы вещества.

Д

ДЕПОЛЯРИЗАТОР – электрохимически активное вещество, способное восстанавливаться или окисляться на индикаторном электроде в заданном диапазоне потенциалов.

ДЕСОРБАЦИЯ – удаление сортированного вещества с поверхности сорбента.

ДИССОЦИАЦИЯ – распад кристалла, молекулы, радикала или иона на фрагменты, имеющие меньшую молекулярную массу.

ДИФФУЗИЯ – самопроизвольно протекающий процесс выравнивания активности атомов, молекул, ионов или коллоидных частиц в первоначально неоднородной системе, вызванный их хаотическим тепловым движением.

Ж

ЖЕСТКОСТЬ – характеристика концентраций определенных примесей в растворе.

Ж. воды – совокупность свойств воды, обусловленная наличием в ней катионов кальция, магния и железа (II), а также ее количественная мера, равная числу милимолей этих катионов в литре воды.

Карбонатная Ж. воды – жесткость воды, обусловленная гидрокарбонатами кальция, магния и железа (II).

Некарбонатная Ж. воды – жесткость воды, обусловленная сульфатами, хлоридами, силикатами, нитратами и фосфатами кальция, магния и железа (II).

Общая Ж. воды – сумма карбонатной и некарбонатной жесткости воды.

Постоянная Ж. воды – см. некарбонатная жесткость воды.

З

ЗАКОН –

З. Авогадро – закон, согласно которому в равных объемах идеальных газов при одинаковых температуре и давлении содержится одинаковое число молекул.

З. Бугера-Ламберта-Бера – основной закон светопоглащения, согласно которому оптическая плотность пропорциональна толщине поглощающего слоя и концентрации вещества в этом слое.

З. Гесса – закон, согласно которому тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояния системы, и не зависит от пути процесса.

И

ИНДИКАТОРЫ – реактивы, изменяющие окраску в зоне реакции.

ИНДИФФЕРЕНТНЫЙ РАСТВОР - идеальный электропроводный раствор, электрохимические свойства которого не влияют на результирующий диффузионный ток ячейки в заданном диапазоне потенциалов.

ИОНИТ – неподвижная фаза, ионообменные вещества.

ИОНЫ – электрически заряженные частицы, возникающие при потере или присоединении электронов атомами, молекулами и радикалами.

К

КАРБОНАТЫ – соли угольной кислоты.

КАТИОН – положительно заряженный ион.

КАТИОНИТ – ионит, обменивающийся с раствором катионами.

КАТОД – электрод, на который приходят электроны из внешней цепи и на котором протекают процессы восстановления.

КИСЛОТНОСТЬ – понятие, характеризующее содержание в растворе ионов водорода; количественно выражается величиной pH.

КОАГЕЛЬ – гелеобразный осадок, выпадающий в жидких средах в результате коагуляции.

КОАГУЛЯНТ – препарат, добавление которого к коллоидной или дисперсной системе вызывает коагуляцию.

КОАГУЛЯТ – осадок дисперсной фазы, выпадающий из коллоидной системы в случае ее дестабилизации.

КОАГУЛЯЦИЯ – объединение частиц дисперсной фазы коллоидной системы в более крупные агрегаты.

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ – титриметрический анализ, основанный на образовании прочных соединений металлов с комплексонами, служащими титрантами.

КОНДЕНСАЦИЯ – фазовый переход первого рода из газообразного состояния в жидкое или твердое.

К. капиллярная – образование жидкой фазы в порах и капиллярах твердого сорбента при поглощении паров веществ.

КОНСТАНТА –

К. диссоциации – константа равновесия реакций диссоциации.

К. нестойкости комплекса – константа равновесия процесса диссоциации комплекса.

К. равновесия – отношение произведения равновесных активностей продуктов, какой - либо реакции, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов, к аналогичному произведению для исходных веществ этой же реакции.

К. скорости реакции – коэффициент пропорциональности в дифференциальном кинетическом уравнении, равной скорости реакции при концентрациях реагентов, равных 1.

К. устойчивости – величина, обратная константе нестойкости комплекса.

КОНЦЕНТРАЦИЯ – форма выражения состава системы; численно равна размерному отношению количества вещества (числа молекул, массы или числа молей данного компонента) к объему всей системы.

КУЛОНОМЕТРИЯ – электрохимический метод исследования и анализа, основанный на измерении количества электричества, прошедшего через раствор при осуществлении электрохимической реакции.

Л

ЛАКМУС – природное красящие вещество, добываемое из лишайников, используется как индикатор для опреде-

ления характера среды (имеет красную окраску в кислой среде и синюю – в щелочной).

ЛИГАНД – обязательная составная часть комплексных соединений; в структуре комплексов непосредственно связан с комплексообразователем, а при образовании комплексов является донором электронных пар.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ – см. флуоресценция.

М

МОЛЕКУЛА – наименьшая электронейтральная частица простого или сложного вещества, способная к самостоятельному существованию и представляющая собой системы взаимодействующих друг с другом нуклидов и электронов.

МОЛЯЛЬНОСТЬ – число молей компонента раствора, приходящегося на 1 кг растворителя.

МОЛЯРНОСТЬ – число молей компонента в 1 л раствора.

О

ОКИСЛЕНИЕ – 1. Процесс взаимодействия с кислородом. 2. Процесс передачи электронов восстановителем в ходе окислительно-восстановительной реакции.

ОКИСЛИТЕЛЬ – реагент в окислительно-восстановительной реакции, принимающий электроны.

ОСАДОК – твердый продукт осаждения.

ОСАЖДЕНИЕ – выделение дисперсной фазы из запыленных газов, дисперсий и эмульсий под действием инерционных и/или электростатических сил.

ОСМОС – диффузия растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую два раствора различной концентрации или чистый растворитель и раствор.

ОСНОВНОСТЬ – число способных замещаться на металл атомов водорода в кислотах.

П

ПЕРЕМЕННАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ПОТЕНЦИАЛА индикаторного электрода – амплитуда переменных импульсов, накладываемых на постоянное поляризующее напряжение.

ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ – титриметрический метод определения восстановителей, при котором в качестве титранта используется раствор перманганата калия.

ПОТЕНЦИАЛ ВОЛНЫ – в классической полярографии потенциал, при котором диффузионный ток, вызванный восстановлением вещества на индикаторном электроде, достигает половины своей максимальной величины

ПОТЕНЦИАЛ ПИКА - потенциал окисления / восстановления, при котором наблюдается максимум диффузионного тока вещества.

ПРИЭЛЕКТРОДНАЯ ОБЛАСТЬ - область на границе индикаторный электрод – раствор, в которой происходят окислительно-восстановительные реакции.

Р

РАВНОВЕСИЕ – состояние системы, при котором ее параметры не зависят от времени.

Фазовое Р. – существование термически равновесных фаз в гетерогенной системе, характеризующееся минимумом энергии Гибса (при постоянных давлении и температуре).

Химическое Р.– термодинамическое равновесие в системе, при котором при постоянной температуре соблюдается равенство скоростей прямых и обратных реакций.

РАЗВЕРТКА НАПРЯЖЕНИЯ – изменение потенциала на индикаторном электроде для регистрации вольтамперограммы.

РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ ПИКОВ – расстояние между потенциалами пиков двух веществ на вольтамперограмме. Характеризует возможность раздельного проявления

пиков веществ, а, следовательно, возможности их определения при большой разнице в концентрациях.

РАСТВОРИМОСТЬ – свойство газообразных, жидких и твердых веществ переходить в растворенное состояние; выражается равновесным массовым отношением растворенного вещества и растворителя при данной температуре.

РАФИНИРОВАНИЕ – окончательная очистка продуктов от примесей.

РЕАКТИВ – регламентированный по составу и свойствам препарат, применяемый в аналитической химии для специфических реакций на определенные соединения или группы соединений.

Р. Грисса – реактив, используемый для определения нитритов, с которыми он дает характерное красное окрашивание.

Групповой Р. – реактив, образующий с некоторыми группами неорганических веществ или определенными классами органических соединений характерные продукты реакции – осадок, газ, окрашенный раствор.

Р. Несслера – реактив, используемый для определения аммиака (краснокоричневый осадок), органических восстановителей (осадок металлической ртути) и в колориметрии.

РЕАКЦИЯ – процесс взаимодействия.

Р. нейтрализации - реакция, в ходе которой водородный показатель реакционной среды становится равным или близким к 7.

Р. обмена – химические реакции, протекающие без изменения степени окисления элементов и приводящие к обмену составных частей реагентов.

Окислительно-восстановительные Р. – химические реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления химических элементов, входящих в состав реагентов.

Экзотермические Р. – химические реакции, идущие с выделением тепла.

Эндотермические Р.- химические реакции, идущие с поглощением тепла.

РЕДОКСИМЕТРИЯ – группа методов титриметрического анализа, основанных на применении окислительно-восстановительных реакций.

РТУТНОЕ ДНО, хлор - серебряный электрод, насыщенный каломельный электрод – различные виды электродов сравнения. В зависимости от типа электрода сравнения изменяется потенциал пика на вольтамперограмме.

РТУТНЫЙ КАПАЮЩИЙ ЭЛЕКТРОД (РКЭ) – ртутный индикаторный электрод с естественным капанием ртути. Отличается высокой воспроизводимостью поверхности и стабильностью электрохимических параметров.

С

СВОЙСТВА – качественные и количественные характеристики предмета или явления.

Кислотные С. – совокупность свойств, определяющая поведение кислот в химических реакциях; главные из них – способность быть донором протонов или акцептором электронной пары.

Коллигативные С. – свойства разбавленных растворов, зависящие только от концентрации растворенного вещества.

Основные С. – совокупность свойств, определяющая поведение оснований в химических реакциях; главные из них – способность быть акцептором протона или донором электронной пары.

Химические С. – совокупность электромагнитных взаимодействий между химическими элементами, приводящих к образованию равновесных устойчивых систем (молекул, ионов, радикалов).

СЕДИМЕНТАЦИЯ – направленное движение частиц дисперсной фазы в поле действия гравитационных или центробежных сил.

СЕПАРАЦИЯ – процесс разделения дисперсных систем на фазы.

СИНЕРГИЗМ – явление, характеризующееся тем, что суммарный эффект воздействия каких-либо факторов на объект или систему больше суммы эффектов воздействия каждого из них, взятого в отдельности.

СИНЕРЕЗИС – самопроизвольное выделение жидкости из студней или гелей, сопровождающееся уменьшением их объема за счет уплотнения пространственной структуры.

СИСТЕМЫ – определенным образом упорядоченные элементы.

Гетерогенные С. – термодинамические системы, состоящие из двух или большего числа фаз.

Гомогенные С. – термодинамические системы, состоящие из одной фазы.

Дисперсные С. – гетерогенные системы, состоящие из дисперсионной среды и распределенной в ней дисперсной фазы с сильно развитой поверхностью контакта между ними.

Коллоидные С. – дисперсные системы с размерами частиц дисперсионной фазы 10^{-7}-10^{-10} м, равномерно распределенные в объеме дисперсионной среды.

СОЕДИНЕНИЯ

Комплексные С. – химические соединения, включающие фрагменты, состоящие из центрального атома (как правило, металла), связанного со способными к самостоятельному существованию молекулами или ионами.

СОЛЬВАТАЦИЯ – взаимодействие частиц растворенного вещества с молекулами растворителя, приводящее к образованию сольватов.

СОРБЕНТ – химическое соединение или смесь веществ, поглощающее сорбат в процессе сорбции.

СОРБЦИЯ – общее название явлений и процессов массопередачи, в которых происходит поглощение твердым телом или жидкостью вещества из окружающей среды.

СПЕКТРОСКОПИЯ – наука, изучающая спектры; является основой многих методов аналитической химии.

СТАЦИОНАРНЫЙ РТУТНЫЙ ЭЛЕКТРОД – ртутный индикаторный электрод с висячей ртутной каплей, в которой производится накопление и последующее растворение вещества с регистрацией тока растворения.

СТЕПЕНЬ –

С. диссоциации – доля продиссоциировавших частиц.

С. окисления – понятие, характеризующее состояние элемента в химическом соединении и его поведение в окислительно-восстановительных реакциях; численно равна формальному заряду, который можно приписать элементу,

исходя из предположения, что все электроны каждой его связи перешли к более электроотрицательному атому.

С. поглощения – характеристика работы массообменного аппарата, выражаемого долей компонента, перешедшего из фазы в фазу.

Т

ТИТРОВАНИЕ – метод и процесс определения концентрации раствора путем постепенного прибавления к нему контролируемого количества реагирующего с ним титранта до достижения конечной точки титрования.

Ф

ФАЗА – совокупность тождественных по химическому составу, физическим и термодинамическим свойствам частей системы, ограниченных поверхностями раздела.

Дисперсная Ф. – фаза дисперсной системы, распределенная в объеме дисперсионной среды в виде мелких твердых частиц, капель или пузырьков.

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ – способность атомов или молекул вещества отдавать поглощенную энергию в виде «холодного» светового излучения.

ФОНОВЫЙ РАСТВОР - раствор, обладающий электропроводностью, в котором проводят анализ. Так как сам фоновый раствор может давать пики на вольтамперограмме, то фоновый раствор необходимо выбирать так, чтобы потенциал пика его значительно отличался от потенциалов пиков анализируемых веществ.

Х

ХЕМОСОРБЦИЯ – поглощение веществ жидким или твердым сорбентом с образованием химических соединений.

ХИМИЯ – наука о составе, строении, свойствах и превращениях веществ.

Аналитическая Х. – раздел химии, занимающийся исследованием состава вещества.

Коллоидная Х. – раздел химии, имеющий своим предметом высокодисперсные системы и протекающие в них системы.

Неорганическая Х. – раздел химии, имеющий своим предметом соединения химических элементов, за исключением большей части соединений углерода.

Органическая Х. – раздел химии, имеющий своим предметом большую часть соединений углерода.

Физическая Х. – наука, объясняющая химические явления и устанавливающая их закономерности на основе физических принципов.

ХРОМАТОГРАФИЯ – совокупность процессов разделения, анализа и физико-химических исследований, основанных на различии в скоростях движения концентрационных зон компонентов смесей веществ, перемещающихся в потоке подвижной фазы вдоль неподвижной.

Э

ЭБУЛЛИОСКОПИЯ – физико-химический метод исследования жидких растворов нелетучих веществ, основан-

ный на измерении повышения температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя.

ЭЛЕКТРОДЫ - электронно-проводящие фазы, находящиеся в контакте с электролитом.

ЭЛЕКТРОЛИЗ – химические реакции, протекающие под действием

электрического тока на электродах в растворах и расплавах, а также в твердых электролитах.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ – системы, обладающие в жидком или твердом состоянии ионной проводимостью.

ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ – количественная характеристика способности атомов химического элемента поляризовать образуемые ими ковалентные связи; выражается различным образом в зависимости от принятых теоретических предположений о структуре электронной плоскости в химических соединениях.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Молярная Э. электролита – электрическая проводимость плоского слоя

раствора электролита единичной толщины, содержащего 1 моль растворенного вещества.

Удельная Э. электролита – электрическая проводимость единичного объема раствора электролита единичной толщины, содержащего 1 моль эквивалентов растворенного вещества.

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ – метод получения сложных химических соединений путем электролиза.

ЭЛЕКТРОФОРЕЗ – направленное движение заряженных частиц коллоидных систем в жидкой среде под действием внешнего электрического поля.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ – раздел химии, изучающий физико-химические свойства ионных систем, а также электрохимические явления, возникающие на границе раздела двух фаз с участием заряженных частиц.

ЭЛЮЕНТ – подвижная фаза.

Тестовые задания для самопроверки

Тема «Хроматографические методы»

1. Основоположником хроматографических методов разделения является:

а) Д.И. Менделеев; б) Н.А. Измайлов;

в) М.С. Цвет; г) Ю.А. Золотов.

2. Отдача сорбированного вещества это:

а) десорбция; б) сорбция; в) адсорбция; г) абсорбция.

3. При большой концентрации С >> 1 уравнение Ленгмюра примет вид:

а) A = Z; б) A = W; в) A = K·W; г) A = W.

4 Изотерма адсорбции – это графическая зависимость адсорбции от:

а) массы; б) объёма;

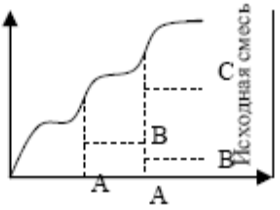
в) температуры; г) концентрации.

5. Адсорбция с повышением температуры

а) остается постоянной; б) убывает;

в) повышается; г) отсутствует.

6. Какой вариант хроматографического анализа изображен на рисунке?



а) проявительного; б) элюентного;

в) фронтального; г) вытеснительного.

7. Основой осадительной хроматографии является:
а) образование комплексных соединений;
б) распределение;
в) образование малорастворимых соединений;
г) обмен ионов.

8. Объем удерживания вычисляется по формуле:
а) $VR = TR \cdot V$; б) $VR = H \cdot V$;
в) $VR = \mu \cdot V$; г) $VR = L \cdot V$.

9. В жидкостной хроматографии роль неподвижной фазы обычно играет:
а) твердое тело; б) газ;
в) жидкость; г) жидкость на носителе.

10. В случае поглощения молекул из жидких сред процесс адсорбции усложняется, так как растворитель удерживается на поверхности адсорбента, поэтому выбирают растворитель по отношению к сорбенту:
а) с наибольшей сорбционной способностью;
б) с наименьшей десорбционной способностью;
в) с наибольшей десорбционной способностью;
г) с наименьшей сорбционной способностью.

11. Мерой размывания хроматографической зоны является:
а) время удерживания *tr*;
б) приведенный удерживаемый объем *vr*;
в) высота, эквивалентная теоретической тарелке ВЭТТ;
г) степень (фактор) разделения α.

12. Какое из приведенных ниже требований не предъявляется к неподвижной фазе в газожидкостной хроматографии:

а) она должна быть термически стойкой;

б) она должна обладать достаточной растворяющей способностью;

в) она должна переходить из жидкого состояния в парообразное с ростом температуры;

г) она должна быть инертной по отношению к растворённым в ней.

13. Расчет площади пика осуществляют как произведение

а) высоты на ширину;

б) полувысоты на ширину;

в) высоты на полуширину;

г) полувысоты на полуширину.

14. При каком значении критерия разделения r происходит полное разделение компонентов?

а) 0; б) 1; в) 10; г) 2.

15. Скорость потока газа-носителя гелия составляет 30 $см^3$/мин. определите удерживаемый объем и приведенный удерживаемый объем оксида углерода CO на данной колонке, если время удерживания гелия 40 с, оксида углерода – 6 мин. гелий на данной колонке практически не сорбируется.

а) 120; б) 140; в) 160; г) 180.

Тема «Оптические методы»

1. Укажите, какое из нижеперечисленных выражений характеризует связь между коэффициентом пропускания (T, %) и оптической плотностью (A):

а) $A = 2 - \ln T$; б) $A = 2 - \lg T$;

в) $A = - \lg T$; г) $A = 2 - Lgt$.

2. Какой фактор не влияет на величину молярного коэффициента поглощения?

а) температура; б) длина волны проходящего света;
в) концентрация раствора; г) природа вещества.

3. В каких единицах выражается молярный коэффициент поглощения,
если концентрация выражена в мкг/см^3?
а) см^2/мкг; б) см$^{-1}$/мкг;
в) мкг/см^2; г) см^3/мкг.

4. Укажите, в каких случаях сохраняется линейная зависимость оптической плотности от концентрации:
а) состав анализируемого раствора с разбавлением не изменяется;
б) при разбавлении раствора происходит гидролиз определяемого вещества;
в) при разбавлении раствора происходит диссоциация определяемого вещества;
г) с изменением pH раствора происходит смещение равновесия.

5. Соотнесите узлы приборов, применяемых для анализа по светопогло-щению, их назначению:
а) монохроматиатор;
б) фотоэлементы и фотоумножители;
в) система линз, зеркал и призм;
г) вольфрамовые лампы накаливания, ртутные и водородные лампы.

1) создание параллельного луча света, изменение направления света;
2) пропускание излучения с заданной длиной волны;
3) источник излучения;
4) приём излучения, преобразование светового потока в фототок.

Варианты ответов: 1-а; 1-б; 1-в; 1-г; 2-а; 2-б; 2-в; 2-г; 3-а; 3-б; 3-в; 3-г; 4-а; 4-б; 4-в; 4-г;

6. Инфракрасная спектроскопия изучает участок электромагнитного спектра в интервале:

а) ≈200 – 400 нм; б) ≈200 – 760 нм;

в) ≈400 – 760 нм; г) ≈760 – 1000 нм.

7. Укажите, на чём основан нефелометрический метод анализа:

а) использовании зависимости между интенсивностью света, рассеиваемого частицами дисперсионной системы, и числом этих частиц;

б) использовании зависимости между ослаблением интенсивности светового потока, проходящего через светорассеивающую среду, за счёт рассеивания света частицами этой среды, и их концентрацией;

в) использовании зависимости между показателем светопреломления n анализируемого раствора и содержанием *x* определяемого вещества в этом растворе;

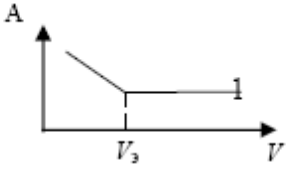
г) использовании зависимости между интенсивностью свечения вещества, возникающего при его возбуждении различными источниками энергии, и концентрацией определяемого вещества в растворе.

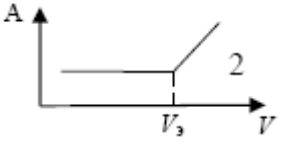
8. Какое титрование необходимо использовать, когда ни один из компонентов не поглощает свет в доступной области спектра?

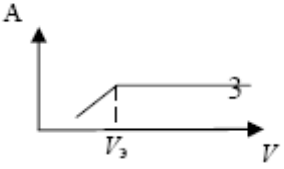
а) безиндикаторное; б) заместительное;

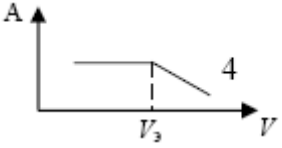
в) обратное; г) индикаторное.

9. Как выглядит кривая спектрофотометрического титрования, если светопоглощение осуществляется продуктом реакции (исследуемое вещество и реагент не поглощают свет)?

а) 

б) 

в) 

г) 

10. Оптическая плотность раствора при некоторой длине волны равна 0,562.

Рассчитайте пропускание Т того же раствора, %.

а) 25,14; б) 27,42;

в) 17,88; г) 30,70.

11. Рассчитайте средний молярный коэффициент поглощения ε (дм^3×моль$^{-1}$×см$^{-1}$), для кислых и водных растворов $KMnO_4$ при нм 528 = λ по следующим значениям молярной концентрации *C* и оптической плотности А растворов (*l* = 1 см).

С, моль/л	$1\cdot10^{-4}$	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$2{,}0\cdot10^{-4}$	$2{,}5\cdot10^{-4}$
А	0,24	0,36	0,48	0,60

а) 4000; б) 2400; в) 6200; г) 5400.

12. Молярный коэффициент поглощения $KMnO_4$ при λ = 546 нм равен 2420. Оптическая плотность исследуемого раствора в кювете толщиной слоя 2 см равна 0,80. чему равен Т($KMnO_4$/Mn), г/см^3?

а) $9{,}08\cdot10^{-6}$; б) $9{,}58\cdot10^{-6}$;

в) $7{,}36\cdot10^{-6}$; г) $8{,}15\cdot10^{-6}$.

13. Рассчитайте минимальную определяемую массу (мг) железа(III) по реакции с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде при использовании кюветы с толщиной слоя l = 5 см; объем окрашенного раствора v = 5 см3; молярный коэффициент поглощения равен 4000; минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором, составляет 0,01.

а) $1{,}548 \cdot 10^{-4}$; б) $1{,}396 \cdot 10^{-4}$;

в) $1{,}389 \cdot 10^{-7}$; г) $2{,}840 \cdot 10^{-4}$.

14. Молярный коэффициент поглощения ретинола ацетата ($C_{22}H_{32}O_2$) в спиртовом растворе равен ε = 50900 при λ = 326 нм. Рассчитайте оптимальную концентрацию в г/дм^3 ретинола ацетата в спиртовом растворе, если l = 1 см.

а) $2{,}8 \cdot 10^{-3}$; б) $2{,}8 \cdot 10^{-6}$;

в) $3{,}28 \cdot 10^{-8}$; г) $3{,}28 \cdot 10^{-5}$.

15. Вычислите молярный коэффициент поглощения комплекса меди, если оптическая плотность раствора, содержащего 0,40 мг меди в 250 см^3 при l = 1 см равна 0,150.

а) 2400; б) 2400;

в) 6000; г) 4800.

Тема «Электрохимические методы»

1. Основой полярографии как вида электрохимических методов анализа является:

а) измерение электропроводности анализируемых растворов, изменяющейся в результате химической реакции;

б) измерение объёма раствора реактива точно известной концентрации, израсходованного на реакцию с данным количеством определяемого вещества;

в) измерение силы тока, изменяющейся в зависимости от напряжения в процессе электролиза, в условиях, когда один из электродов имеет очень малую поверхность;

г) изучение эмиссионных спектров элементов анализируемого вещества.

2. Остаточный ток – это

а) электрический ток, протекающий через границу раздела капля ртути – раствор электролита;

б) ток, возникающий в результате восстановления примесей;

в) ток, возникающий в результате восстановления примесей, в сумме с количеством электричества, расходующегося на заряжение двойного электрического слоя поверхности каждой капли ртути;

г) ток, наблюдающийся, когда все ионы, подходящие к электроду за счет диффузии, тотчас разряжаются.

3. Уравнение, связывающее величину диффузионного тока с коэффициентом диффузии иона, периодом капания, массой ртути, вытекающей из капилляра, концентрацией восстанавливающегося (или окисляющегося) иона и числом электронов, отданных ионом при окислении или принятых им при восстановлении, называется уравнением

а) Нернста; б) Клапейрона; в) Ильковича; г) Шевчика.

4. Полярографический фон – это:

а) взвешенный в растворе осадок;

б) двухфазные микрогетерогенные дисперсные системы, характеризующиеся предельно высокой дисперсностью;

в) индифферентная соль, добавляемая для устранения движения ионов анализируемого вещества под действием электрического тока;

г) кристаллические зародыши, образующиеся при медленном охлаждении раствора анализируемого электролита.

5. Чем обусловлена первая волна кислорода на полярографической волне определяемого иона?

а) восстановлением пероксида водорода до воды или гидроксила;

б) окислением пероксида водорода до воды или гидроксила;

в) восстановлением кислорода до пероксида водорода;

г) окислением кислорода до пероксида водорода.

6. Измерение (или вычисление) потенциалов полуволн – это основа

а) количественного полярографического анализа;

б) качественного полярографического анализа;

в) нефелометрии;

г) амперометрического титрования.

7. Полярографическая волна – это графическая зависимость

а) силы тока от потенциала;

б) pH от концентрации;

в) потенциала от pH;

г) силы тока от pH.

8. Электрод сравнения должен иметь поверхность

а) несоизмеримо меньшую, чем индикаторный электрод;

б) несоизмеримо большую, чем индикаторный электрод;

в) такую же, как у индикаторного электрода;

г) от величины поверхности электрода сравнения результаты анализа не зависят.

9. В чём заключается сущность кондуктометрического метода анализа?

а) в измерении оптической плотности исследуемого раствора;

б) в измерении ЭДС исследуемого раствора;

в) в изменении электропроводности исследуемого раствора;

г) в измерении светопроницаемости исследуемого раствора.

10. В очень разбавленных растворах:

а) электропроводность прямо пропорциональна количеству заряженных частиц (ионов);

б) электропроводность обратно пропорциональна количеству заряженных частиц (ионов);

в) электропроводность не зависит от количества заряженных частиц (ионов);

г) электропроводность равна нулю.

11. Предельная эквивалентная электропроводность раствора электролита равна:

а) разности эквивалентных электропроводностей катиона и аниона;

б) произведению эквивалентных электропроводностей катиона и аниона;

в) сумме эквивалентных электропроводностей катиона и аниона;

г) отношению эквивалентных электропроводностей катиона и аниона.

12. На основе зависимости между массой *m* вещества, прореагировавшего при электролизе в электрохимической ячейке, и количеством электричества прошедшего через электрохимическую ячейку при электролизе только этого вещества, основывается:

а) полярографический анализ;

б) кулонометрический анализ;

в) потенциометрический анализ;

г) кондуктометрический анализ.

13. В растворах слабых электролитов с ростом концентрации:

а) повышается степень диссоциации молекул электролита;

б) степень диссоциации молекул электролита не изменяется;

в) степень диссоциации молекул электролита кратковременно повышается и снова падает;

г) понижается степень диссоциации молекул электролита.

14. Электропроводность 1 $см^3$ раствора, находящегося между электродами площадью 1 $см^2$ каждый, расположенных на расстоянии 1 см друг от друга, называется:

а) удельной электропроводностью;

б) эквивалентной электропроводностью;

в) общей электропроводностью;

г) временной электропроводностью.

15. По результатам прямой кондуктометрии получили, что удельная и эквивалентная электропроводность раствора уксусной кислоты при 25 °с равны соответственно $æ = 5{,}75 \cdot 10^{-5}$ См·$см^{-1}$ и $\lambda = 42{,}215$ См·$см^2$·$моль^{-1}$. Определите концентрацию уксусной кислоты в растворе.

а) $1{,}363 \cdot 10^{-5}$ моль/$дм^3$; б) $2{,}7 \cdot 10^{-3}$ моль/$дм^3$;

в) $1{,}362 \cdot 10^{-3}$ моль/$дм^3$; г) $1{,}896 \cdot 10^{-3}$ моль/$дм^3$.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение…… 3
Общая характеристика физико-химических методов исследований…… 8
Раздел 1. Хроматографические методы анализа…. 11
1.1 Виды хроматографических методов…….. 12
1.2 Решение типовых задач по теме «Хроматографические методы»…….. 28
1.3 Лабораторный практикум по теме «Хроматографические методы»…….. 40
1.4 Вопросы и задачи для самостоятельной работы и подготовки к коллоквиуму…… 50
Раздел 2. Оптические методы анализа…… 55
2.1 Основные виды оптических методов анализа…….. 57
2.2 Решение типовых задач по теме «Оптические методы……. 73
2.3 Лабораторный практикум по теме «Оптические методы»…….. 77
2.4 Вопросы и задачи для самостоятельной работы и подготовки к коллоквиуму…… 88
Раздел 3. Электрохимические методы анализа. 93
3.1 Характеристика основных электрохимических методов…… 94
3.2 Решение типовых задач по теме «Электрохимические методы»…….. 108
3.3 Лабораторный практикум по теме «Электрохимические методы»…….. 111
3.4 Вопросы и задачи для самостоятельной работы и подготовки к коллоквиуму…… 124
Раздел 4. Прикладное использование физико-химических методов при оценке качества сырья и готовой продукции…….. 128
Глоссарий……. 139
Тестовые задания для самопроверки…… 154

Коваль Юлия Ивановна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Практикум

Редактор
Компьютерная верстка

Подписано в печать
Формат 60 х 84 1/16. Объем 8,75 усл. печ. л.
Тираж 100 экз.
Изд. №.___ Заказ №___

Издательский центр «Золотой колос»
630039, Новосибирск, ул. Добролюбова, 160, оф.106
Тел. (383) 267-09-10, 2134539@mail.ru