

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ - ФИЛИАЛ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«УЛЬЯНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ П.А.СТОЛЫПИНА»

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПО ДИСЦИПЛИНЕ**  
**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Направление подготовки: 19.03.04 Технология продукции и организация  
общественного питания (прикладной бакалавриат)

Профиль: Технология продукции и организация ресторанного бизнеса

Квалификация выпускника: бакалавр

Форма обучения: заочная, очно-заочная

Димитровград – 2022

## СОДЕРЖАНИЕ

1.	ЦЕЛИ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ	4
2.	МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОПОП ВО	4
3.	СОДЕРЖАНИЕ РАЗДЕЛОВ ДИСЦИПЛИНЫ	4
4.	МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ	5
5.	МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ ДЛЯ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ	8
6.	УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	14
	КУРС ЛЕКЦИЙ	14
	МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЛАБОРА- ТОРНЫХ РАБОТ	56

## 1. ЦЕЛИ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

**Целью** освоения дисциплины «Физико-химические методы анализа» является приобретение теоретических и практических знаний и навыков, необходимых технологам в практической работе, освоение студентами методик проведения физико-химических анализов, контролирующих качество продуктов питания, и установление соответствия их государственным стандартам.

**Задачами** дисциплины является изучение общих теоретических основ физико-химических свойств, хроматографических, электрохимических и других методов исследования, изучение устройства и принципов работы различного аналитического оборудования и аппаратуры.

## 2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОПОП ВО

Дисциплина «Физико-химические методы анализа» относится к базовой части теоретического блока учебного плана (Б1.Б.15).

Изучение данной дисциплины базируется на знании классических методов аналитической химии и отдельных разделов неорганической химии.

Изучение дисциплины «Физико-химические методы анализа» закладывает теоретические и практические основы, необходимые для дальнейшего изучения дисциплины Контроль качества производства кулинарной продукции.

## 3. КОМПЕТЕНЦИИ ОБУЧАЮЩЕГОСЯ ФОРМИРУЕМЫЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

**Процесс изучения дисциплины направлен на формирование общепрофессиональных компетенций:**

- Способностью осуществлять технологический контроль соответствия качества производимой продукции и услуг установленным нормам (ОПК-3).

В результате изучения дисциплины студент должен:

**знать:** - научные основы физико-химических методов для инструментальной оценки показателей качества продуктов питания.

**уметь:** - использовать физико-химические методы как инструмент в профессиональной деятельности.

**владеть:** - методологией оценки качества продуктов питания физическими, химическими и биологическими методами анализа;

- методологией идентификации и выявления фальсификации продуктов питания с помощью современных физико-химических методов исследования.

## 3. СОДЕРЖАНИЕ РАЗДЕЛОВ ДИСЦИПЛИНЫ

### 1. Общетеоретические вопросы: физико-химические явления и процессы в анализе.

Сущность, особенности, классификация физико-химических методов анализа. Достижение высокой точности и чувствительности, оперативности, высокой производительности анализа, возможность автоматизации анализа и использования аналитических данных для управления технологическими процессами. Повышение чувствительности и точности методов анализа. Понятие аналитического сигнала, лежащего в основе классификации физико-химических методов анализа.

**2. Основные этапы количественного анализа.** Основные методы, используемые в физико-химических методах анализа. Методы прямых и косвенных измерений. Способы прямого количественного определения. Метод градуировочного графика. Метод добавок.

Обработка результатов наблюдений. Понятие воспроизводимости, правильности, точности результата анализа. Случайная и систематическая ошибка. Абсолютная и относительная погрешности.

Отбор пробы, подготовка образца к анализу и проведение анализа. Отбор и подготовка пробы к анализу. Вода в пробе и методы ее определения. Выбор схемы и метода анализа. Разложение анализируемой пробы.

**3. Оптические методы анализа.** Спектр электромагнитного излучения. Классификация оптических методов анализа. Абсорбционные и эмиссионные методы, их возможности при проведении различных видов анализа.

Фотометрический метод анализа. Сущность метода. Цвет и спектр. Фотоколориметрия, фотоэлектроколориметрия. Сущность методов, достоинства и недостатки, применение. Оптическая плотность (закон Бугера) и светопропускание. Коэффициент поглощения, коэффициент погашения: удельный и молярный. Связь между коэффициентом поглощения и молярным коэффициентом погашения.

Абсорбционный спектрофотометрический анализ. Количественный фотометрический (молекулярно-абсорбционный) анализ. Условия проведения: способы получения окрашенных соединений, выбор фотометрической реакции, длины волны поглощаемого света, длины кюветы. Расчет концентрации по градуировочному графику, методу одного стандарта, добавок стандарта, по молярному коэффициенту погашения. Одно- и двухлучевые фотоэлектроколориметры: устройство, принцип работы.

Рефрактометрический метод анализа. Преломление света на границе двух сред. Показатель преломления: относительный и абсолютный.

Зависимость показателя преломления от диэлектрической проницаемости среды, природы вещества и его плотности, длины волны падающего света, температуры и давления. Измерение величины показателя преломления. Угол полного внутреннего отражения. Рефрактометры, их особенности.

Удельная и молекулярная рефракция. Идентификация вещества по величине молекулярной рефракции. Применение рефрактометрии в анализе.

Методы количественных определений компонента в анализируемом растворе.

Поляриметрический метод анализа. Сущность поляриметрического метода анализа. Получение плоскополяризованного света. Оптически активные вещества. Вращение плоскости поляризации. Угол вращения плоскости поляризации и его зависимость от толщины слоя, концентрации раствора и индивидуальных свойств оптически активного вещества. Удельное вращение плоскости поляризации и ее зависимость от различных факторов (природы и концентрации вещества, длины волны поляризуемого света, температуры и природы растворителя). Принципиальная схема поляриметрических измерений. Виды поляриметров. Назначение основных узлов прибора. Применение поляриметрии для определения концентрации оптически активных веществ и идентификации.

**4. Электрохимические методы анализа.** Основные понятия и классификация электрохимических методов анализа: по природе источника электрической энергии в системе; по способу применения электрохимических методов; по механизму протекания процессов.

4.1. Потенциометрический метод анализа. Сущность и теоретические основы метода. Измерение потенциала. Индикаторные электроды и электроды сравнения. Индикаторные электроды рН-метрии: водородный, хингидронный, стеклянный (устройство электродов, механизм протекающих процессов, уравнения потенциала для указанных электродов). Классификация ионселективных электродов. Прямая и косвенная потенциометрия. Прямая потенциометрия: сущность метода, достоинства и недостатки, область применения. Потенциометрическое титрование (косвенная потенциометрия). Сущность метода. Выбор индикаторного электрода. Типы реакций, лежащих в основе потенциометрического тит-

рования. Кривые потенциометрического титрования (интегральные, дифференциальные, кривые титрования по методу Грана). Компенсационный и некомпенсационный методы потенциометрического титрования. Применение потенциометрического титрования. Достоинства потенциометрического анализа. Аппаратура для потенциометрического анализа.

4.2. Кондуктометрический метод анализа. Теоретические основы метода. Сущность метода. Связь концентрации растворов с электропроводностью. Подвижность ионов. Прямая кондуктометрия. Определение концентрации по данным измерения электропроводности с помощью градуировочного графика и расчетным способом. Кондуктометрическое титрование. Типы кривых кондуктометрического титрования. Установка для проведения кондуктометрических измерений. Понятие о высокочастотном кондуктометрическом титровании.

#### **5. Физико-химические методы разделения и концентрирования.**

Методы маскирования. Характеристика аналитических реакций. Маскирование. Специфичность, избирательность (селективность) и специфические условия проведения реакций.

Методы разделения и концентрирования

Методы обнаружения и разделения посредством осаждения. Методы обнаружения. Макро-, полумикро-, микро- и ультрамикрoанализ. Методы разделения. Другие методы разделения.

Разделение элементов методом экстракции. Основные термины и количественные характеристики процесса экстракции. Типы экстрагирующихся соединений.

**6. Хроматографический анализ.** Основы теории хроматографии. Жидкостная колоночная хроматография. Твердожидкостная колоночная хроматография. Ионообменная хроматография. Тонкослойная хроматография. Хроматографии на бумаге. Газовая хроматография. Измерение концентрации при помощи хроматографических методов. Области использования различных видов хроматографии.

## **4. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ**

Химия, являясь одной из фундаментальных естественнонаучных дисциплин, изучает материальный мир, законы его развития, химическую форму движения материи. В процессе изучения химии формируется диалектико-материалистическое мировоззрение, вырабатывается научный взгляд на мир в целом. Знание химии необходимо для плодотворной творческой деятельности инженера любой специальности. Изучение химии позволяет получить современное научное представление о материи и формах ее движения, о веществе как одном из видов движущейся материи, о механизме превращения химических соединений, о свойствах технических материалов и применении химических процессов в современной технике. Необходимо прочно усвоить основные законы и теории химии, овладеть техникой химических расчетов, выработать навыки самостоятельного выполнения химических экспериментов и обобщения наблюдаемых фактов.

Знание химии необходимо для успешного последующего изучения общенаучных и специальных дисциплин.

Основной вид учебных занятий студентов - самостоятельная работа над учебным материалом. В курсе химии она складывается из следующих элементов: изучение дисциплины по учебникам и учебным пособиям; выполнение контрольных заданий; выполнение лабораторного практикума; индивидуальные консультации (очные и письменные); посещение лекций.

**Методические указания студентам очной формы обучения** представлены в виде:

-методических рекомендаций при работе над конспектом лекций во время проведения лекции;

-методических рекомендаций по самостоятельной работе над изучаемым материалом и при подготовке к лабораторным занятиям;

- методических рекомендаций по изучению рекомендованной литературы;
- методических рекомендаций по выполнению курсовых работ;
- методические рекомендации по подготовке рефератов.

### ***Методические рекомендации при работе над конспектом лекций***

В ходе лекционных занятий вести конспектирование учебного материала. Обращать внимание на категории, формулировки, раскрывающие содержание тех или иных явлений и процессов, научные выводы и практические рекомендации, положительный опыт в ораторском искусстве. Желательно оставить в рабочих конспектах поля, на которых делать пометки из рекомендованной литературы, дополняющие материал прослушанной лекции, а также подчеркивающие особую важность тех или иных теоретических положений. Задавать преподавателю уточняющие вопросы с целью уяснения теоретических положений, разрешения спорных ситуаций.

В ходе подготовки к лабораторным занятиям изучить основную литературу, ознакомиться с дополнительной литературой, новыми публикациями в периодических изданиях: журналах, газетах и т.д. При этом учесть рекомендации преподавателя и требования учебной программы. Дорабатывать свой конспект лекции, делая в нем соответствующие записи из литературы, рекомендованной преподавателем и предусмотренной учебной программой. Подготовить тезисы для выступлений по всем учебным вопросам, выносимым на семинар. Готовясь к докладу или реферативному сообщению, обращаться за методической помощью к преподавателю. Составить план-конспект своего выступления. Продумать примеры с целью обеспечения тесной связи изучаемой теории с реальной жизнью. Своевременное и качественное выполнение самостоятельной работы базируется на соблюдении настоящих рекомендаций и изучении рекомендованной литературы. Студент может дополнить список использованной литературы современными источниками, не представленными в списке рекомендованной литературы, и в дальнейшем использовать собственные подготовленные учебные материалы при написании курсовых и дипломных работ.

### ***Методические рекомендации студентам по самостоятельной работе над изучаемым материалом и при подготовке к лабораторным занятиям***

Начиная подготовку к лабораторному занятию, необходимо, прежде всего, указать студентам страницы в конспекте лекций, разделы учебников и учебных пособий, чтобы они получили общее представление о месте и значении темы в изучаемом курсе. Затем следует рекомендовать им поработать с дополнительной литературой, сделать записи по рекомендованным источникам.

**Подготовка к лабораторным занятиям** включает 2 этапа:

- 1й - организационный;
- 2й - закрепление и углубление теоретических знаний.

На первом этапе студент планирует свою самостоятельную работу, которая включает:

- уяснение задания на самостоятельную работу;
- подбор рекомендованной литературы;
- составление плана работы, в котором определяются основные пункты предстоящей подготовки.

Составление плана дисциплинирует и повышает организованность в работе.

Второй этап включает непосредственную подготовку студента к лабораторному занятию. Начинать надо с изучения рекомендованной литературы. Необходимо помнить, что на лекции обычно рассматривается не весь материал, а только его часть. Остальная его часть восполняется в процессе самостоятельной работы. В связи с этим работа с рекомендованной литературой обязательна. Особое внимание при этом необходимо обратить на содержание основных положений и выводов, объяснение явлений и фактов, уяснение практического приложения рассматриваемых теоретических вопросов. В процессе этой работы студент должен стремиться понять и запомнить основные положения рассматриваемого материала, примеры, поясняющие его, а также разобраться в иллюстративном материале.

Заканчивать подготовку следует составлением плана (конспекта) по изучаемому материалу (вопросу). Это позволяет составить концентрированное, сжатое представление по изучаемым вопросам.

В процессе подготовки к лабораторным занятиям рекомендуется взаимное обсуждение материала, во время которого закрепляются знания, а также приобретается практика в изложении и разъяснении полученных знаний, развивается речь.

При необходимости следует обращаться за консультацией к преподавателю. Идя на консультацию, необходимо хорошо продумать вопросы, которые требуют разъяснения.

В начале занятия студенты под руководством преподавателя более глубоко осмысливают теоретические положения по теме занятия, раскрывают и объясняют основные положения публичного выступления. В процессе творческого обсуждения и дискуссии вырабатываются умения и навыки использовать приобретенные знания для различного рода ораторской деятельности.

Записи имеют первостепенное значение для самостоятельной работы студентов. Они помогают понять построение изучаемого материала, выделить основные положения, проследить их логику и тем самым проникнуть в творческую лабораторию автора.

Ведение записей способствует превращению чтения в активный процесс, мобилизует, наряду со зрительной, и моторную память. Следует помнить: у студента, систематически ведущего записи, создается свой индивидуальный фонд подсобных материалов для быстрого повторения прочитанного, для мобилизации накопленных знаний. Особенно важны и полезны записи тогда, когда в них находят отражение мысли, возникшие при самостоятельной работе.

Важно развивать у студентов умение сопоставлять источники, продумывать изучаемый материал.

Большое значение имеет совершенствование навыков конспектирования у студентов.

Преподаватель может рекомендовать студентам следующие основные формы записи: план (простой и развернутый), выписки, тезисы.

Результаты конспектирования могут быть представлены в различных формах.

**План** – это схема прочитанного материала, краткий (или подробный) перечень вопросов, отражающих структуру и последовательность материала. Подробно составленный план вполне заменяет конспект.

**Конспект** – это систематизированное, логичное изложение материала источника. Различаются четыре типа конспектов:

- План-конспект – это развернутый детализированный план, в котором достаточно подробные записи приводятся по тем пунктам плана, которые нуждаются в пояснении.

Текстуальный конспект – это воспроизведение наиболее важных положений и фактов источника.

Свободный конспект – это четко и кратко сформулированные (изложенные) основные положения в результате глубокого осмысливания материала. В нем могут присутствовать выписки, цитаты, тезисы; часть материала может быть представлена планом.

Тематический конспект – составляется на основе изучения ряда источников и дает более или менее исчерпывающий ответ по какой-то схеме (вопросу).

В заключение преподаватель подводит итоги лабораторного занятия. Он может проверить конспекты студентов и, если потребуется, внести в них исправления и дополнения.

### ***Методические рекомендации студентам по изучению рекомендованной литературы***

Эти методические рекомендации раскрывают рекомендуемый режим и характер различных видов учебной работы (в том числе самостоятельной работы над рекомендованной литературой) с учетом специфики выбранной студентом очной формы.

Изучение дисциплины следует начинать с проработки настоящей рабочей программы, особое внимание, уделяя целям и задачам, структуре и содержанию курса.

Студентам рекомендуется получить в Библиотечно-информационном центре института учебную литературу по дисциплине, необходимую для эффективной работы на всех видах аудиторных занятий, а также для самостоятельной работы по изучению дисциплины.

Успешное освоение курса предполагает активное, творческое участие студента путем планомерной, повседневной работы.

**Работа с книгой.** Изучать курс рекомендуется по темам, предварительно ознакомившись с содержанием каждой из них по программе. При первом чтении не задерживайтесь на математических выводах, составлении уравнений реакций: старайтесь получить общее представление об излагаемых вопросах, а также отмечайте трудные или неясные места. При повторном изучении темы усвойте все теоретические положения, математические зависимости и их выводы, а также принципы составления уравнений реакций. Вникайте в сущность того или иного вопроса, а не пытайтесь запомнить отдельные факты и явления. *Изучение любого вопроса на уровне сущности, а не на уровне отдельных явлений способствует более глубокому и прочному усвоению материала.*

Чтобы лучше запомнить и усвоить изучаемый материал, надо обязательно иметь рабочую тетрадь и заносить в нее формулировки законов и основных понятий химии, новые незнакомые термины и названия, формулы и уравнения реакций, математические зависимости и их выводы и т.п. *Во всех случаях, когда материал поддается систематизации, составляйте графики, схемы, диаграммы, таблицы.* Они очень облегчают запоминание и уменьшают объем конспектируемого материала.

Изучая курс, обращайтесь и к предметному указателю в конце книги. Пока тот или иной раздел не усвоен, переходить к изучению новых разделов не следует. Краткий конспект курса будет полезен при повторении материала в период подготовки к экзамену.



Изучение курса должно обязательно сопровождаться выполнением упражнений и решением задач. Решение задач – один из лучших методов прочного усвоения, проверки и закрепления теоретического материала. Решение типовых задач приведено в данном пособии в начале каждого раздела.

**Лабораторные занятия.** Для глубокого изучения химии как науки, основанной на эксперименте, необходимо выполнить лабораторный практикум. Он развивает у студентов навыки научного экспериментирования, исследовательский подход к изучению предмета, логическое химическое мышление.

**Консультации.** В случае затруднений при изучении курса следует обращаться за консультацией в университет к преподавателю, рецензирующему контрольные работы. Консультации можно получить по вопросам организации самостоятельной работы и по другим организационно-методическим вопросам.

**Лекции.** В помощь студентам читаются лекции по важнейшим разделам курса, на которых излагаются не все вопросы, представленные в программе, а глубоко и детально рассматриваются принципиальные, но недостаточно полно освещенные в учебной литературе понятия и закономерности, составляющие теоретический фундамент курса химии. На лекциях даются также методические рекомендации для самостоятельного изучения студентами остальной части курса.

Самостоятельная работа приобщает студентов к научному творчеству, поиску и решению актуальных современных проблем.

## **5. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ ДЛЯ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ**

Основными целями дисциплины "ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА" являются является приобретение теоретических и практических знаний и навыков, необходимых технологам в практической работе, освоение студентами методик проведения физико-химических анализов, контролирующих качество материалов и изделий, и установление соответствия их государственным стандартам.

Задачами дисциплины является изучение общих теоретических основ физико-химических свойств, электрохимических и других методов исследования, изучение устройства и принципов работы различного аналитического оборудования и аппаратуры.

Методическая модель преподавания курса основана на применение активных методов обучения. Принципами организации учебного процесса являются:

- выбор методов преподавания в зависимости от различных факторов, влияющих на организацию учебного процесса;
- объединение нескольких методов в единый преподавательский модуль в целях повышения эффективности процесса обучения;
- активное участие студентов в учебном процессе;
- проведение практических занятий, определяющих приобретение оперативных навыков для решения химических задач;
- приведение примеров применения изучаемого теоретического материала к реальным практическим ситуациям.

Используемые методы преподавания: лекционные занятия с применением наглядных пособий и раздаточных материалов; индивидуальные и групповые задания при проведении практических занятий.

Преподавателю необходимо помогать студенту в организации самостоятельной работы, проявлять индивидуальный подход, учитывать уровень знаний студента.

Для лучшего усвоения студентами материала дисциплины преподаватель выбирает соответствующие методы преподавания, предусматривающие сочетания всех

типов занятий и всех возможных форм контроля усвоения знаний. Преподавателю следует контролировать выполнение всех заданий систематически и строго в определяемые календарным планом сроки.

Преподавателю рекомендуется активно использовать в учебном процессе разработки кафедры по тестовым упражнениям по соответствующим разделам дисциплины с использованием мультимедийной техники.

Методические указания и пособия, имеющиеся по каждой теме дисциплины "Физическая и коллоидная химия", содержат, как правило, больший по объему и содержанию материал, чем требуется программой курса. Это дает возможность студентам самостоятельно увеличивать объем получаемых знаний. Тем не менее, с целью привития навыков к самостоятельной работе, преподавателям полезно на практических и семинарских занятиях давать дополнительно для самостоятельного изучения студентам определенные разделы дисциплины, которые не представлены в программе, но описаны в соответствующих методических разработках кафедры. В дальнейшем, после ознакомления преподавателем с проделанной студентами работой, предоставить студентам возможность выступить с краткими сообщениями по материалам проделанной работы перед студенческой аудиторией с использованием мультимедийной техники.

#### *Методические рекомендации к работе над темами*

**1. Физико-химические явления и процессы в анализе** Физико-химические методы анализа - главная инструментальная база контроля качества сельскохозяйственной продукции и мониторинга состояния агроэкосистем. Особенности объектов анализа в сельском хозяйстве и агроэкологии. Требования различных физико-химических методов к пробоподготовке, химическим формам. Способы разложения пробы, процессы, используемые для разделения и концентрирования компонентов пробы.

Понятие об аналитическом сигнале в физико-химических методах анализа. Метрологические характеристики важнейших физико-химических методов.

В основе всех **методов анализа** лежит измерение либо химического, либо физического свойства вещества, называемого аналитическим сигналом, зависящего от природы вещества и его содержания в пробе.

Все методы анализа принято разделять на химические, физические и физико-химические методы анализа.

**В химических методах анализа** для получения аналитического сигнала используется химическая реакция. В качестве аналитического сигнала в химических методах выступает либо масса вещества (гравиметрический метод анализа), либо объем реактива - титранта (титриметрические методы).

**Физико-химические методы анализа** основаны на регистрации аналитического сигнала какого-то физического свойства (потенциала, тока, количества электричества, интенсивности излучения света или его поглощения и т. д.) при проведении химической реакции.

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

В последнее время в отдельную группу методов анализа выделяют так называемые **биологические методы**, в которых для получения аналитического сигнала используются реакции, протекающие в живых организмах или с участием выделенных из них биологических субстратов (ферментов, антител и др.).

**Физико-химические** или **инструментальные** методы анализа основаны на измерении с помощью приборов (инструментов) физических параметров анализируемой системы, которые возникают или изменяются в ходе выполнения аналитической реакции.

Бурное развитие физико-химических методов анализа было вызвано тем, что классические методы химического анализа (гравиметрия, титриметрия) уже не могли удовлетворять многочисленным запросам химической, фармацевтической, металлургической, полупроводниковой, атомной и других отраслей промышленности, требовавших повышения чувствительности методов до  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  %, их селективности и экспрессности, что позволило бы управлять технологическими процессами по данным химического анализа, а также выполнять их в автоматическом режиме и дистанционно.

Ряд современных физико-химических методов анализа позволяют одновременно в одной и той же пробе выполнять как качественный, так и количественный анализ компонентов. Точность анализа современных физико-химических методов сопоставима с точностью классических методов, а в некоторых, например в кулонометрии, она существенно выше.

К недостаткам некоторых физико-химических методов следует отнести дороговизну используемых приборов, необходимость применения эталонов. Поэтому классические методы анализа по-прежнему не потеряли своего значения и применяются там, где нет ограничений в скорости выполнения анализа и требуется высокая его точность при высоком содержании анализируемого компонента.

2. Вне зависимости от источника по своей природе погрешности (ошибки) могут быть грубыми (промахи), систематическими и случайными. Грубые ошибки возникают, как правило, из-за невнимания и усталости исследователя, временного выхода из строя измерительного прибора. Обычно такие ошибки проявляются при записи измеренной величины на фоне результатов анализов других проб, например ошибка в порядке числа: 12,2 вместо 122 и пр. Для устранения грубых погрешностей требуются повторные измерения.

Тщательная и аккуратная работа и контроль помогают избежать грубых погрешностей. Наиболее часто встречаются промахи - явные огрехи анализа, допущенные из-за некомпетентности аналитика. Типичный пример промаха - ошибочный отбор аликвотной пробы в объемном анализе, когда пипетка, градуированная в двух сечениях, используется как пипетка, градуированная на полное вытекание жидкости (рис. 4).

Систематические погрешности - это односторонние (по знаку) погрешности, вызванные неисправностью измерительного прибора, недостатком метода. Если величина систематической погрешности известна, то учет ее (исключение) не представляет трудности. Причины систематической погрешности можно установить при детальном рассмотрении процедуры анализа.

Случайные погрешности в отличие от систематических не имеют видимой причины. Точнее говоря, причины их столь многочисленны и каждая из них столь незначительно влияет на общий результат анализа, что рассматривать их индивидуально не имеет смысла. Общая случайная погрешность непостоянна ни по абсолютному значению, ни по знаку, но появление существенной случайной погрешности тем менее вероятно для каждого анализа, чем больше ее абсолютное значение. Оценка случайных погрешностей проводится на основе теории математической статистики. К. Гаусс в начале прошлого века показал, что случайные ошибки подчиняются так называемому нормальному закону распределения, из которого следует: чем больше ошибка, тем реже она встречается, а положительные ошибки так же вероятны, как и отрицательные

### **3. Оптические методы анализа**

К оптическим методам анализа относят физико-химические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие сопровождается явлениями, из которых наиболее важны испускание, поглощение и рассеяние излучения. Возникающие при этом сигналы несут качественную и количественную информацию о веществе. Частота сигнала отражает специфические свойства вещества, его природу, а интенсивность сигнала связана с количеством анализируемого соединения.

Оптические методы включают в себя большую группу спектральных методов анализа. Для наблюдения и исследования получаемых сигналов используются различные физические закономерности. Благодаря этому методы спектроскопии позволяют получать детальную информацию о составе, строении и количественном содержании исследуемых веществ.

### **Характеристики 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.

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

При прохождении излучения через прозрачный слой твердого тела, жидкости или газа происходит селективное поглощение излучения с определенными частотами. Электромагнитная энергия в этом случае передается атомам или молекулам вещества и переводит поглощающие частицы из нормального состояния, или основного, в возбужденное.

Энергетическое строение молекулы сложнее, чем у атома. Наряду с движением электронов происходит колебательное движение ядер атомов и вращение молекулы как целого. Поэтому в любом стационарном состоянии энергия молекулы складывается из электронной, колебательной и вращательной энергий.

**3.2. Возникновение метода атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС)** относят к 1860 г., основоположники метода - Кирхгоф и Бунзен. Метод основан на термическом возбуждении свободных атомов или одноатомных ионов и регистрации оптического спектра испускания возбужденных атомов.

**Принцип метода.** Во всех вариантах метода пробу вносят в источник возбуждения, в котором создается высокая температура. При этом последовательно происходят процессы испарения пробы, атомизации первоначальных продуктов испарения, возбуждения образовавшихся атомов, испускания света возбужденными атомами и регистрация излучения. Для качественного анализа полученный спектр сопоставляют с эталонными спектрами разных элементов. Для количественного анализа измеряют интенсивность спектральных линий.

*Происхождение атомных спектров.* Испускание света атомами происходит за счет изменения энергии атомов. Атомы могут обладать строго определенными дискретными запасами внутренней энергии:  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  и т. д. В невозбужденном (нормальном) состоянии атомы обладают минимальной энергией  $E_0$ . При подведении энергии, достаточной для возбуждения, атомы возбуждаются, т. е. переходят на более высокий энергетический уровень:  $E_1$ ,  $E_2$  и т. д.

### **Молекулярно-спектроскопические методы**

При исследовании энергетического состояния молекул веществ в зависимости от типа поглощающих частиц и способа преобразования избыточной энергии также выделяют несколько методов:

1. *Молекулярная абсорбционная спектроскопия.* Метод основан на поглощении световой энергии молекулами или сложными ионами.

2. *Нефелометрия и турбидиметрия.* Эти методы анализа основаны на измерении, соответственно, рассеянного или поглощенного света взвешенными частицами анализируемого вещества.

3. *Люминесцентный анализ (флуориметрия).* В основе метода - измерение излучения после возбуждения молекул светом.

4. *Магнитная резонансная спектроскопия.* Метод основан на получении сигналов от молекул, помещенных в магнитное поле.

5. Спектроскопия диффузного отражения. В основе метода - измерение света, отраженного твердым окрашенным образцом.

#### 4. Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа основаны на измерении электрохимических свойств системы (потенциал, ток, количество, электропроводность и др.), значения, которых пропорциональны количеству определяемого вещества и зависят от его природы, т. е. связаны с его специфическими свойствами. Эти зависимости используют для количественного и качественного определения веществ.

В электрохимических методах используют процессы, протекающие на электродах или в межэлектродных пространствах.

Классификация электрохимических методов анализа

Существуют различные способы классификации электрохимических методов - от очень простых до очень сложных.

Электрохимические методы подразделяют на две группы, основанные на учете природы источника электрической энергии в системе. В методах *без наложения внешнего потенциала* источником электрической энергии служит сама электрохимическая система. Методы, основанные на прохождении тока через электрохимическую ячейку, являются методами *с наложением внешнего потенциала*

Под **электрохимической реакцией** понимают гетерогенную реакцию, происходящую между отдельными частями двух соприкасающихся электропроводящих фаз (электрод - раствор), в ходе которой ионы или электроны проходят через границу раздела фаз, что вызывает протекание тока.

В электрохимических методах анализа используется **электрохимическая ячейка**, состоящая чаще всего из двух электродов (индикаторного или рабочего электрода и электрода сравнения), погруженных в раствор электролита.

#### Кондуктометрический метод анализа

Прямую кондуктометрию используют для определения концентрации растворов довольно редко, поскольку регистрируемый аналитический сигнал неизбирателен, т. е. электрическая проводимость - величина аддитивная, определяемая наличием всех ионов в растворе. Прямые кондуктометрические измерения успешно используют, например, для оценки чистоты растворителя, определения общего солевого состава морских, речных и минеральных вод, а также для определения таких важных для аналитической химии величин, как константы диссоциации электролитов, состав и константы устойчивости комплексных соединений, растворимости малорастворимых электролитов.

Электрическую проводимость растворов можно измерять с высокой точностью только в разбавленных растворах. В этом случае выполняются требования теории межмолекулярного взаимодействия Дебая-Гюккеля-Онзагера и зависимость  $X = \kappa / c$  линейна для 1-1-валентного электролита (зависимость  $\kappa = f(c)$  нелинейна - см. рис. 77,6). Отклонение от линейной зависимости  $X = \kappa / c$  свидетельствует об образовании ассоциатов ионных пар. В действительности линейная зависимость верна только для растворов электролитов в отсутствие примесей ионного характера. Поэтому предпочтительнее использовать для анализа метод кондуктометрического титрования, а не прямой кондуктометрии.

Метод кондуктометрического титрования основан на использовании химической реакции, в результате которой происходит заметное изменение электропроводности раствора. При таком титровании можно использовать химические реакции всех типов. Так как электрическая проводимость - функция концентрации, она должна изменяться в ходе титрования. На рисунке 78,а представлены кривые кондуктометрического титрования кислот различной силы и их смесей раствором сильного основания. По излому на кривой можно определить точки эквивалентности. Кондуктометрические кривые титрования оснований растворами  $\text{HCl}$ .

При кондуктометрическом титровании для получения резкого излома на кривых титрования учитывают эффект разбавления. Эффект разбавления можно свести к минимуму, титруя большой объем разбавленного раствора в ячейке концентрированным раствором из микробюретки.

**Хроматография** - это физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами - *подвижной* и *неподвижной*. Неподвижной фазой обычно служит твердое вещество (сорбент) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу.

Компоненты анализируемой смеси вместе с подвижной фазой перемещаются вдоль стационарной фазы, которую обычно помещают в колонку (стеклянную или металлическую трубку). Если молекулы разных компонентов разделяемой смеси обладают различной адсорбируемостью или растворимостью, то время их пребывания в неподвижной фазе, а, следовательно, и средняя скорость передвижения по колонке различны. Одни компоненты остаются в верхнем слое сорбента, другие, с меньшей адсорбируемостью, оказываются в нижней части колонки, некоторые покидают колонку вместе с подвижной фазой. Так достигается разделение компонентов. Хроматография - динамический метод, связанный с многократным повторением сорбционных и десорбционных процессов, так как разделение происходит в потоке подвижной фазы. Это обеспечивает эффективность хроматографического метода по сравнению с методами сорбции в статических условиях.

С помощью хроматографии возможны: разделение сложных смесей органических и неорганических веществ на отдельные компоненты, очистка веществ от примесей, концентрирование веществ из сильно разбавленных растворов, качественный и количественный анализ исследуемых веществ.

#### 1.2. Классификация хроматографических методов

1. В основу классификации многочисленных хроматографических методов положены следующие признаки:
2. агрегатное состояние фаз;
3. механизм взаимодействия сорбент - сорбат;
4. способы проведения хроматографического анализа;
5. аппаратное оформление (техника выполнения) процесса хроматографирования;
6. цель хроматографирования.

## 6. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Курс лекций

### ЛЕКЦИЯ 1. Физико-химические методы анализа

1. Сущность физико-химического анализа
2. Классификация физико-химических методов анализа
3. Принцип устройства систем анализаторов

#### 1. **Общетеоретические вопросы: физико-химические явления и процессы в анализе**

Сущность физико-химического анализа, созданного на основе трудов Д. И. Менделеева, Я. Г. Ван-Гоффа, Н. С. Курнакова и других ученых, заключается в изучении соотношений между составом и свойствами химических равновесных систем. Результаты подобных исследований выражаются в диаграммах «состав-свойство». Исследование этих диаграмм дает возможность обнаружить образование новых стойких и нестойких химических соединений между исследуемыми компонентами, изучить влияния отдельных компонентов на свойства всей системы. Частным случаем физико-химического анализа является использование различных свойств сложных систем для определения их состава.

В большинстве случаев зависимость свойства от состава очень сложна. Часто одно и то же свойство соответствует различным значениям состава, т. е. свойство оказывается многозначной функцией состава, что затрудняет использование его для аналитических

целей. Поэтому для прямых физико-химических методов, когда состав определяется как функция свойства, используют только те участки полной диаграммы «состав-свойство», на которых состав однозначно определяет свойство. В практику аналитической химии широко вошли и косвенные физико-химические методы, в которых то или другое свойство используется как индикатор для установления точки эквивалентности титрования.

Широкое распространение физико-химических методов анализа, в первую очередь, связано с тем, что эти методы обладают значительно большей чувствительностью по сравнению с химическими методами. Если обычными химическими методами можно определить концентрацию вещества порядка  $10^{-5}$  моль/л, то для некоторых физико-химических методов определяемый минимум составляет  $10^{-9} - 10^{-10}$  моль/л. В связи с тем, что в практике аналитической химии все большее место занимает определение следов веществ, это преимущество физико-химических методов становится особенно актуальным. Другим преимуществом этих методов является их селективность. Спектральный, полярографический, масс-спектрометрический и другие методы позволяют одновременно качественно и количественно определять десятки компонентов, что значительно ускоряет проведение анализов, а это особенно важно в производственных условиях. Для анализов малых навесок и определения следовых количеств примесей эти методы оказываются незаменимыми.

Физико-химические методы в настоящее время широко используются для анализов полупроводниковых материалов, материалов атомной промышленности, определения следовых количеств средств защиты растений, определения загрязненности воздуха, воды и в ряде других областей.

### **Классификация физико-химических методов анализа**

В зависимости от используемых свойств различают следующие группы физико-химических методов анализа:

**А.** Оптические методы, основанные на исследовании оптических свойств анализируемых систем: Фотометрические методы Рефрактометрический метод Поляриметрический метод Люминесцентный метод Спектральный метод

**Б.** Электрохимические методы, основанные на исследовании электрохимических свойств анализируемых систем: Электроанализ Кондуктометрический метод Потенциометрический метод Полярографические методы

**В.** Методы анализа, основанные на исследовании других свойств анализируемых систем: Масс-спектрометрический метод Термометрические методы Радиохимический анализ Метод электронного парамагнитного резонанса Метод ядерного магнитного резонанса Анализ по теплопроводности Из физико-химических методов разделения веществ следует отметить экстракцию, ионный обмен, хроматографию, диализ, электрофорез и другие.

### 3. Принцип устройства систем анализаторов

Применение физико-химических методов анализа дает возможность проводить автоматический контроль процессов и их автоматическое регулирование. В качестве контролирующих приборов применяют различные автоматические анализаторы. Любой автоматический анализатор состоит из следующих основных частей (рисунок 1.1а):

*Блок контролирования* - сосуд, в котором протекают регулируемые процессы и происходит изменение регулируемых параметров.

*Измерительный блок* - прибор, определяющий значения регулируемого параметра.

*Регистрирующий блок* - прибор, регистрирующий значения регулируемого параметра. Регистрирующий блок может быть указывающим или автоматически записывающим.

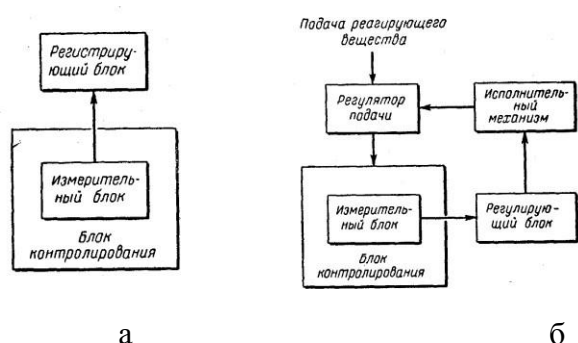


Рисунок 1.1 - Схема автоматического контроля:

А-с помощью автоматического анализатора;

Б-с помощью автоматического регулятора.

Схемы для автоматического регулирования процессов вместо регистрирующего блока включают следующие приборы (рисунок 1.1 б):

*Регулирующий блок* - прибор, обеспечивающий сравнение измеренного значения параметра с определенным, ранее заданным значением параметра, нормальным для данного технологического процесса. В зависимости от технологического процесса заданное значение параметра может быть постоянным или переменным по ходу технологического процесса.

*Исполнительный механизм* управляется регулирующим блоком в зависимости от значений регулируемого параметра. Исполнительный механизм воздействует на регулятор подачи реагирующего вещества. В некоторых схемах регулятор подачи отсутствует и его роль выполняет исполнительный механизм.

Действие измерительных блоков основано на изменениях некоторых физико-химических величин - электропроводности, окраски веществ, мутности, электродвижущей силы и др. В качестве регулирующих и регистрирующих блоков применяют приборы для измерения фототоков, гальванометры, приборы для измерения показателей преломления и др.

## Лекция 2. ТЕОРИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

1. Характеристика фотометрического метода анализа
2. Устройства для фотометрического анализа
3. Основной закон светопоглощения

### 1. Характеристика фотометрического метода анализа

Метод анализа, основанный на переведении определяемого компонента в поглощающее свет соединение с последующим определением количества этого компонента пу-



тем измерения светопоглощения раствора полученного соединения, называется *фотометрическим*.

По окраске растворов окрашенных веществ можно определять концентрацию того или иного компонента или визуально, или при помощи фотоэлементов - приборов, превращающих световую энергию в электрическую. В соответствии с этим различают фотометрический визуальный метод анализа, называемый часто *колориметрическим*, и метод анализа с применением фотоэлементов - собственно фотометрический метод анализа. Фотометрический метод является объективным методом, поскольку результаты его не зависят от способностей наблюдателя, в отличие от результатов колориметрического — субъективного метода. Его распространению способствовали сравнительная простота необходимого оборудования, высокая чувствительность и возможность применения для определения почти всех элементов периодической системы и большого количества органических веществ. Открытие новых реагентов, образующих окрашенные соединения с неорганическими ионами и органическими веществами, делает в настоящее время применение этого метода почти неограниченным.

Фотометрический метод анализа может применяться для большого диапазона определяемых концентраций. Его используют как для определения основных компонентов различных сложных технических объектов с содержанием до 20-30% определяемого компонента, так и для определения микропримесей в этих объектах при содержании их до  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$ %. Комбинирование фотометрических методов с некоторыми методами разделения — хроматографическим, экстракционным позволяет на 1-2 порядка повысить чувствительность определения, доведя его до  $10^{-5}$  %. В некоторых случаях фотометрический метод может быть применен для одновременного определения в растворе нескольких ионов, хотя его возможности ограничены.

Способность химического соединения, неорганического иона и органической группировки поглощать лучистую энергию определенных длин волн используется в фотометрическом анализе. Среди неорганических веществ сравнительно немного соединений, обладающих собственной окраской: это соединения марганца (VII), хрома (VI), меди (II) и некоторые другие. В ряде случаев окрашенные соединения образуются при взаимодействии неорганических реагентов, например, возникновение ярко-красной окраски при взаимодействии железа (III) с роданидом, никеля (II) с аммиаком и некоторые другие, однако и таких реакций сравнительно мало. Обычно для колориметрических определений неорганических ионов приходится использовать многочисленные реакции их с органическими реактивами, сопровождающиеся образованием окрашенных соединений.

Следует отметить, что образование окрашенных в видимой области спектра соединений необходимо только для визуальных методов колориметрического анализа. При определении инструментальными методами могут быть использованы линии и полосы поглощения, лежащие как в ультрафиолетовой, так и в инфракрасных областях спектра.

В настоящее время почти для всех неорганических ионов имеются довольно большие наборы органических реактивов, взаимодействующих с образованием окрашенных соединений. В качестве примера в таблице 2.1 приведены известные реакции на ванадий (IV).

Таблица 2.1 - Цветные реакции на  $V^{IV}$

Реактив	Окраска	
	до реакции	после реакции
Родизонат	Желтая	Желто-зеленая
Галлоцианин	Розовая	Фиолетовая
Карминовая кислота	Розовая	Красно-фиолетовая
Эриохромцианин R	Розовая	Ярко-фиолетовая

Цветные реакции с неорганическими ионами обеспечивает наличие в органических соединениях специфических группировок. Некоторые такие группировки и неорганические ионы, с которыми они реагируют, указаны ниже:

Группировка	Определяемые ионы
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Ti}^{\text{IV}}, \text{Zr}^{\text{IV}}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \equiv\text{C}-\text{As}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{Sn}^{\text{IV}}, \text{Zr}^{\text{IV}}, \text{Hf}^{\text{IV}}, \text{Ta}^{\text{IV}}, \text{Ti}^{\text{IV}}$
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}=\text{CH}-\text{CH} \\   \quad \quad   \\ \text{OH} \quad \quad \text{N}-\text{OH} \end{array}$	$\text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cd}^{\text{II}}, \text{Pb}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{S}-\text{C}-\text{R} \\   \quad \quad   \\ \text{HS} \quad \quad \text{S} \end{array}$	$\text{Bi}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{III}}$

На характер возникающей окраски оказывают большое влияние заместители в органических молекулах. Например, кобальт реагирует с оксимами, причем характер окраски зависит от природы заместителя:

Реагент	Окраска
Формальдоксим $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	Фиолетовая
Ацетальдоксим $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\   \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	Сине-фиолетовая
Ацетональдоксим $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\   \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	

Оранжевая

Влияние заместителей на длину волны поглощения соединения  $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}$  можно проследить на приведенных ниже примерах:

Заместитель (X) . . .	$-\text{H}$	$-\text{O}-\text{CH}_3$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
Длина волны, нм . . .	280	320	420

Такие же примеры можно привести и для линий в инфракрасной области спектра. На рисунке 2.1 приведены спектры бензола, моно-, ди- и триметилбензола. Все сдвиги в ряде случаев могут быть вычислены теоретически.

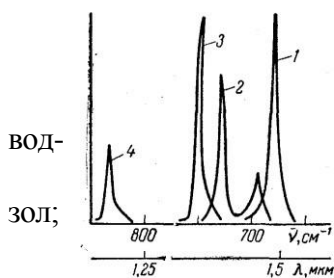
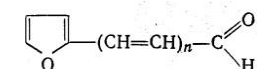


Рисунок 2.1 - Спектры бензола и его метильных производных:  
1 — бензол; 2 — монометилбензол; 3 — диметилбензол; 4 — триметилбензол

Характер окраски зависит также от длины цепи в органической молекуле. Ниже рассмотрена связь между длиной цепи фурилполиеновых альдегидов и длиной волны полосы поглощения соответствующего соединения:



$n$ . . . . .	0	1	2	3	4	5	6
нм . . . . .	270	312	346	366	389	412	429

Характер окраски зависит также от ряда других факторов, о чем будет сказано ниже.

Таким образом, каждое вещество обладает способностью поглощать лучистую энергию в виде квантов энергии, соответствующих определенным длинам волн. Линии или полосы поглощения располагаются в ультрафиолетовой, видимой или инфракрасной

областях спектра. Эти полосы и линии могут быть использованы для качественного и количественного фотометрического анализа.

## 2. Устройства для фотометрического анализа

В любой фотометрической аппаратуре различаются следующие основные узлы:

- 1) источник света;
- 2) монохроматизатор света;
- 3) кюветы;
- 4) узел определения интенсивности света.

**Узел источника света** состоит из собственного источника света, стабилизатора напряжения и в некоторых случаях контрольных приборов - амперметра и вольтметра для контроля постоянства силы тока и напряжения. В качестве источников света в зависимости от используемой области спектра применяют различные приборы. Для получения света далекой ультрафиолетовой области 220-230 нм используют водородную лампу или лампу накаливания для области ближнего ультрафиолета и видимой части спектра 320-800 нм. В иностранных спектрофотометрах для этой цели применяют вольфрамовые и дейтериевые разрядные лампы.

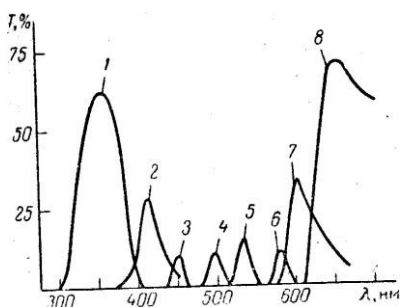
Для получения света видимой области спектра применяют обычные лампы накаливания. Для получения света инфракрасной области спектра применяют глобар-стержень из карбида кремния или штифт Нернста—стержень из смеси окислов редкоземельных элементов. Эти стержни при накаливании их электрическим током до 1200-2000°C испускают интенсивный поток инфракрасных лучей. При всех фотометрических измерениях необходим устойчивый поток световых лучей. Это обеспечивается в первую очередь стабильным режимом накаливания. Поэтому лучшие модели фотометрических приборов обязательно снабжены стабилизаторами напряжения, налагаемого на источник лучистого потока.

Монохроматизация света может быть осуществлена при помощи:

- 1) светофильтров;
- 2) призм;
- 3) дифракционных решеток.

**Светофильтрами** называются среды, способные пропускать лишь определенные области спектра. Обычно в фотоколориметрах используются в качестве светофильтров стекла.

На рисунке 2.2 приведены спектральные характеристики светофильтров.



- 7 - максимум при 610 нм;
- 8 - максимум при 660 нм

Рисунок 2.2 - Спектральные характеристики светофильтров:

- 1 - максимум при 360 нм;
- 2 - максимум при 415 нм;
- 3 - максимум при 455 нм;
- 4 - максимум при 500 нм;
- 5 - максимум при 540 нм;
- 6 - максимум при 580 нм;

Зная максимум поглощения вещества, можно выбрать такой светофильтр, который пропускал бы только лучи, поглощаемые раствором, и задерживал бы все остальные. Чаще всего удается только приблизительно выделить при помощи светофильтра нужную область спектра.

При выборе светофильтров удобно пользоваться таблицей дополнительных цветов (таблица 2.2).

Таблица 2.2 - Таблица дополнительных цветов

Окраска исследуемого раствора	Приблизительная область длины	Окраска подходящего светофильтра	Приблизительная область длины волн, нм
Фиолетовая	400-450	Желто-зеленая	560-575
Синяя	450-480	Желтая	575-590
Зелено-синяя	480-490	Оранжевая	590-625
Сине-зеленая	490-500	Красная	625-750
Зеленая	500-560	Пурпурная	—
Желто-зеленая	560-575	Фиолетовая	400-450
Желтая	575-590	Синяя	450-480
Оранжевая	590-625	Зелено-синяя	480-490
Красная	625-750	Сине-зеленая	490-500

В фотометрическом анализе применяются также *интерференционные светофильтры*. Они изготавливаются из слоя фторида магния, покрытого полупрозрачной серебряной пленкой. Луч света проходя через такой светофильтр, многократно отражается от серебряной пленки и в результате интерференции через светофильтр проходят лучи только узкой полосы спектра. Такие светофильтры обладают более узкой полосой пропускания и большим пропусканием, чем окрашенные светофильтры. Изменяя толщину интерференционного светофильтра, можно изготовить фильтр с любой спектральной характеристикой.

Для более тонкого выделения необходимого участка спектра служат *призмы* или *дифракционные решетки*. В этом случае, поворачивая призму или решетку соответствующей установкой диафрагмы, выделяют пучок лучей с нужной длиной волны, который и направляется на кювету.

Большое значение имеет материал, из которого изготовлены призмы и вся оптика прибора, он должен хорошо пропускать соответствующую область спектра. Кварцевые призмы и оптика служат для работы в ультрафиолетовых и видимой областях спектра, стеклянные - только в видимой части спектра. Для работы в инфракрасной области спектра необходимо применять призмы и оптику из материалов, пропускающих инфракрасные лучи. Такими материалами являются соли галогенов: фторид лития - до 6000 нм, фторид кальция - до 10000 нм, хлорид натрия - до 15000 нм, бромид калия до 25000 нм, бромид цезия до 40000 нм.

В узел монохроматизации входят также ряд линз для усиления пучка света, диафрагмы для выделения узкого пучка монохроматического света, зеркала и призмы для изменения направления светового пучка и другие детали, механизмы для поворота призм и решеток.

*Кюветы* должны быть изготовлены из материала, хорошо пропускающего лучи света, интенсивность которых измеряется. Для лучей видимой области спектра — это стекло, для ультрафиолетовых лучей — кварц. При работе с инфракрасными лучами применяют кюветы со стенками из плавленого хлорида серебра. Часто вместо растворов исследуемых веществ применяют таблетки из этих веществ с бромидом калия. Кюветы бывают разнообразных форм: прямоугольные, цилиндрические, в виде пробирок, кюветы с быстрым удалением исследуемого раствора и другие.

Важной деталью любого спектрофотометрического прибора является *узел оценки интенсивности светового потока*, который включает фотоэлементы, фотоумножители, диафрагму.

Очень важно для получения хороших результатов при фотометрическом анализе выбрать наиболее подходящий фотоэлемент. Этот выбор прежде всего осуществляется по спектрофотометрической кривой фотоэлемента. Максимум этой спектрофотометрической кривой должен быть или вблизи волны света, проходящего через анализируемый раствор, или совпадать с ней. Второй важной характеристикой фотоэлемента является его чувствительность, измеряемая в микроамперах на люмен. Медно-закисный, цезиевый вакуумный фотоэлементы имеют чувствительность 20-100 мкА/лм, сернистосеребряный 2000 мкА/лм. Применение фотоэлементов ограничено красной границей, которая лежит примерно около 1200 нм. В инфракрасной области в качестве приемников теплового излучения применяются *термоэлементы* или *термостолбики*. Значительное повышение чувствительности фотоэлементов может быть достигнуто применением *фотоумножителей*, в которых пучок света, попадая через окошко на катод  $K_1$ , выбивает из него электроны, которые под влиянием наложенного напряжения отбрасываются на катод  $K_2$ , выбивая из него новые электроны; возросшее число электронов попадает на катод  $K_3$  и так далее. В результате поток электронов в фотоумножителе сильно возрастает. Спектральная характеристика фотоумножителя зависит от природы катода, а чувствительность достигает 6000—10000 мкА/лм.

В узел оценки интенсивности светового потока входят также различного типа диафрагмы для ослабления светового потока (оптическая компенсация). В некоторых случаях для постоянного ослабления светового потока применяют постоянные диафрагмы, представляющие собой пластинки с вырезанными в них отверстиями разного диаметра. Чаще применяют диафрагмы с плавным изменением площади отверстия, снабженные соответствующей шкалой, характеризующей размеры отверстия. Отсчет по шкале диафрагм служит аналитическим показателем концентрации определяемого вещества. В некоторых случаях шкала диафрагм делается не равномерной, а пропорциональной оптической плотности, а следовательно, и определяемой концентрации.

### 3. Основной закон светопоглощения

Если световой поток интенсивности  $I_0$  падает на кювету, содержащую исследуемый раствор, то часть этого потока  $I_k$  отражается от стенок кюветы и поверхности раствора, часть его  $I_a$  поглощается молекулами вещества, содержащегося в растворе и расходуется на изменение электронной, вращательной и колебательной энергии этих молекул, часть энергии  $I_a$  поглощается молекулами самого растворителя. Если в растворе присутствуют твердые частицы в виде мутей или взвесей, то часть световой энергии  $I_r$  отражается и от этих частиц и, наконец, часть энергии  $I_t$  проходит через кювету. На основании закона сохранения энергии можно написать уравнение

$$I_0 = I_k + I_a + I'_a + I_r + I_t \quad (1)$$

При анализе прозрачных растворов в уравнении (1) член  $I_r$  равен 0. При работе на протяжении всего исследования с одним растворителем член  $I_a$  можно считать постоянным. Кроме того, растворители всегда подбирают так, чтобы они сами в исследуемой области спектра обладали минимальным поглощением, которым можно пренебречь. При использовании одной и той же кюветы значение отраженного светового потока  $I_k$  очень мало и им можно пренебречь. Поэтому приведенное выше уравнение (1) можно упростить:

$$I_0 = I_a + I_t \quad (2)$$

Непосредственными измерениями можно определить интенсивность падающего светового потока ( $I_0$ ) и прошедшего через анализируемый раствор ( $I_t$ ). Значение  $I_a$  может быть найдено по разности между  $I_0$  и  $I_t$ ; непосредственному же измерению эта величина не поддается.

На основании многочисленных экспериментов **П. Бугером**, а затем и **И. Ламбертом** был сформулирован закон, устанавливающий, что *слои вещества одинаковой толщины, при прочих равных условиях, всегда поглощают одну и ту же часть падающего на них светового потока*. Если предположить, что при прохождении через слой данной толщины интенсивность светового потока уменьшается в два раза, можно построить графическую зависимость интенсивности светового потока от толщины слоя (рисунок 2.3).

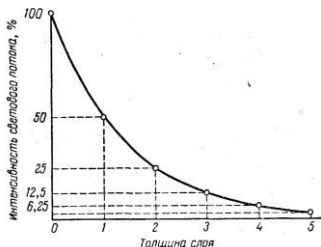


Рисунок 2.3 - Кривая зависимости интенсивности прошедшего светового потока от толщины поглощающего слоя

Математически эта зависимость выражается уравнением:

$$I_t = I_0 e^{-kb}, \quad (3)$$

где  $I_t$  - интенсивность светового потока после прохождения слоя;  $I_0$  - интенсивность падающего светового потока;  $k$  - коэффициент поглощения, характеризующий поглощение света данным телом и зависящий от свойств данного тела;  $b$  - толщина слоя.

Из рассматриваемого закона вытекает:

- 1) отношение интенсивности светового потока, прошедшего через слой раствора, к интенсивности падающего светового потока не зависит от абсолютной интенсивности падающего светового потока;
- 2) если толщина слоя раствора увеличивается в арифметической прогрессии, интенсивность светового потока, прошедшего через него, уменьшается в геометрической прогрессии.

Чтобы уяснить себе числовое значение коэффициента  $k$ , предположим, что интенсивность светового потока после прохождения через слой раствора уменьшилась в 10 раз, т. е.

$$\frac{I_t}{I_0} = \frac{1}{10}$$

Так как  $\frac{1}{10} = 10^{-1}$ , то  $10^{-kb} = 10^{-1}$  и  $kb = 1$ , откуда

$$k = \frac{1}{b}$$

Следовательно, коэффициент поглощения  $k$  численно равен обратному значению толщины слоя раствора (обычно измеряемой в сантиметрах), ослабляющего интенсивность проходящего через него светового потока в 10 раз.

Таким образом, поглощающая способность любого раствора может быть вполне охарактеризована значением коэффициента  $k$ . Коэффициент поглощения  $k$  зависит лишь от природы растворенного вещества и длины волны падающего света. Следовательно, закон поглощения света Бугера—Ламберта справедлив только для монохроматического света, т. е. для света определенной длины волны.

Изучая поглощение света растворами, Бер установил, что коэффициент поглощения  $k$  пропорционален концентрации поглощающего вещества, т. е.:

$$k = \varepsilon \cdot C, \quad (4)$$

где  $C$  - концентрация вещества;  $\varepsilon$  - коэффициент, не зависящий от концентрации.

Закон Бера аналогичен закону Бугера-Ламберта. Закон Бугера-Ламберта рассматривает изменение поглощения светового потока раствором постоянной концентрации при изменении толщины поглощающего слоя, а закон Бера — изменение поглощения светового потока слоем постоянной толщины при изменении концентрации.

Объединяя формулы (3) и (4), получим уравнение основного закона фотометрии - **закон Бугера-Ламберта-Бера**:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon C b}$$

(5) Если концентрация  $C$  выражена в молях на литр, а толщина слоя  $b$  - в сантиметрах, то коэффициент  $\varepsilon$  называют **молярным коэффициентом поглощения**. Он представляет собой постоянную величину, зависящую от

длины волны падающего света, природы растворенного вещества, температуры раствора, и соответствует светопоглощению молярного раствора анализируемого вещества.

Зависимость молярного коэффициента поглощения от природы поглощающего раствора очень сложна и может изменяться даже для одного и того же иона в широких пределах. Так, молярный коэффициент поглощения некоторых окрашенных соединений титана зависит от применяемого реагента и имеет следующие значения:

Реагент	Перекись водорода	Хромотроповая кислота	Пропилтри оксифлюорон
$\epsilon$ .....	500	5000	520000

Чем больше значение  $\epsilon$ , тем выше чувствительность фотометрического метода.

Поглощение растворами сильно зависит от длины волны поглощаемого света. Кривая зависимости коэффициента поглощения от длины волны называется *спектрофотометрической кривой*. Эта кривая охватывает не только область видимой части спектра, которая используется в визуальном фотометрическом анализе, но и ультрафиолетовую и инфракрасную части спектра. В качестве примера на рисунке 2.4 показана спектрофотометрическая кривая светопоглощения гидразона кротонового альдегида. Как видно, гидразон кротонового альдегида обладает двумя максимумами поглощения: первым при длине волны около 250 нм в области ультрафиолетовой и вторым - при 420 нм в фиолетовой области видимого спектра. Очевидно, что более точные фотометрические данные могут быть получены при длинах волн, которым соответствуют максимумы на спектрофотометрической кривой. Поэтому фотометрические исследования часто проводят, пользуясь монохроматическим светом - светом определенной длины волны.

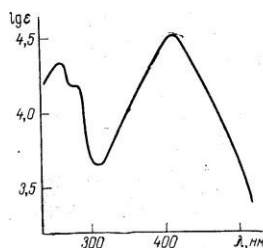


Рисунок 2.4 - Спектрофотометрическая кривая поглощения гидразона кротонового альдегида

Коэффициент поглощения и положение максимума на кривой поглощения зависят также от природы растворителя. Например, коэффициент поглощения часто применяемого для фотометрических определений дитизона и длина волны максимума в различных растворителях имеют следующие значения:

	Водный р-р щелочи	Хлороформ	Ацетон	Изоамиловый спирт
$\lambda$ .....	470	605	615	580
$\epsilon$ .....	$2,2 \cdot 10^{+2}$	$4,0 \cdot 10^{+2}$	$3,26 \cdot 10^{+2}$	$1,45 \cdot 10^{+2}$

Кривая, выражающая графически основной закон фотометрии, имеет такой же вид, как и кривая на рисунке 2.3. Различие заключается лишь в том, что поскольку в этом случае речь идет о растворах, по оси абсцисс должны быть нанесены концентрации, исследуемые при постоянной толщине слоя. Наклон кривой определяется поглощающими свойствами вещества, т. е. его коэффициентом поглощения.

Путем преобразования уравнения (5) можно вывести значение некоторых фотометрических величин, с которыми обычно приходится иметь дело. Отношение интенсивности светового потока, прошедшего через раствор,  $I_t$  к интенсивности падающего светового потока  $I_0$  в процентах называют *пропусканием* и обозначают буквой  $T$ :

$$T = \frac{I_t}{I_0} \cdot 100 \quad (6)$$

Величина  $T$ , отнесенная к толщине слоя в 1 см, называется **коэффициентом пропускания**.

Логарифм отношения  $I_0/I_t$  называется **оптической плотностью**  $D$ :

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = D = \varepsilon C b \quad (7)$$

Из этого уравнения следует, что оптическая плотность  $D$  прямо пропорциональна концентрации вещества в растворе. Зависимость между оптической плотностью и концентрацией может быть представлена графически. Если соблюдается закон Бугера-Ламберта-Бера, то получаем прямую линию, проходящую через начало координат. Наклон ее зависит от толщины слоя и молярного коэффициента поглощения (рисунок 2.5, кривые 1 и 2). Если по тем или другим обстоятельствам наблюдается отклонение от основного закона фотометрии, то зависимость выражается кривой. Например, на рисунке 2.5 (кривая 3) до концентрации 3 мкг/мл наблюдается прямая пропорциональность оптической плотности от концентрации, а при более высоких концентрациях график криволинеен.

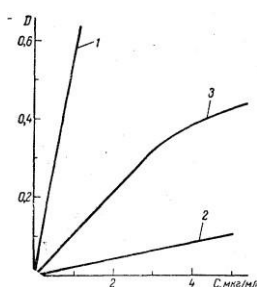


Рисунок 2.5 - Зависимость оптической плотности растворов от их концентрации:

- 1 - дифенилкарбазидный комплекс хрома;
- 2 - роданидный комплекс молибдена;
- 3 - комплекс серебра с *n*-диэтиламинобен-зилиденроданидом

Использование спектрофотометров - приборов, в которых можно определять поглощения света при разных длинах волн, значительно расширяет возможности фотометрического анализа.

Если вещества обладают разными спектрофотометрическими характеристиками или максимумами поглощения при разных длинах волн, то возникает возможность совместного определения их в растворе.

Если окраска раствора подчиняется закону Бера и поглощение света является аддитивной функцией концентрации обоих компонентов, то молярный коэффициент поглощения  $\varepsilon$  этой смеси при данной длине волны равен

$$\varepsilon = \varepsilon_A C_A + \varepsilon_B C_B, \quad (8)$$

где  $\varepsilon_A$  и  $\varepsilon_B$  - молярные коэффициенты поглощения растворов компонентов А и В;  $C_A$  и  $C_B$  — концентрации этих компонентов, моль/л.

Проводя измерения при двух различных длинах волн, чаще всего при таких, для которых каждый из компонентов обладает максимумом поглощения, можем получить систему уравнений:

$$\text{Для } \lambda_1 \quad \varepsilon = \varepsilon_A C_A + \varepsilon_B C_B; \quad (9) \quad \text{для } \lambda_2 \quad \varepsilon'' = \varepsilon''_A C_A + \varepsilon''_B C_B \quad (10)$$

Значения молярных коэффициентов поглощения первого компонента  $\varepsilon_A$ ,  $\varepsilon''_A$  и второго компонента  $\varepsilon_B$ ,  $\varepsilon''_B$  при выбранных длинах волн находят по таблицам или определяют предварительно экспериментальным путем. Коэффициенты поглощения растворов  $\varepsilon$  и  $\varepsilon''$  при тех же длинах волн определяют экспериментально. Решая указанную систему уравнений с двумя неизвестными  $C_A$  и  $C_B$ , вычисляют концентрацию обоих компонентов смеси. Если подобные измерения проводить при трех длинах волн, можно определить концентрацию трех компонентов в смеси.



### Лекция 3. МЕТОДЫ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

1. Метод однолучевой фотометрии
2. Метод двухлучевой фотометрии
3. Способы определения неизвестной концентрации веществ в фотометрии

#### 1. Метод однолучевой фотометрии

Определение концентрации окрашенного вещества фотометрическим методом практически сводится к определению интенсивности светового потока до и после поглощающего раствора (соответственно  $I_0$  и  $I_t$ ). Методы визуальной колориметрии в данном случае не применимы.

Абсолютное определение интенсивности этих световых потоков возможно только при помощи фотоэлементов.

При определении по абсолютной интенсивности светового потока источник света, кювета с исследуемым раствором и приемник света располагаются на одной прямой (рисунок 3.1 а). Это так называемый метод *однолучевой фотометрии*.

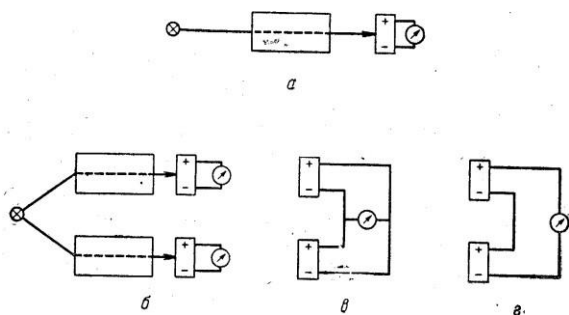


Рисунок 3.1 - Схемы регистрации фототоков:

а — для однолучевой фотометрии; б — включение с двумя гальванометрами; в — включение по схеме компенсации фототоков; г — включение по схеме компенсации фотопотенциалов

Условия определения концентрации вещества этим методом также описываются законом Бугера—Ламберта—Бера:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\epsilon b C}$$

Поскольку фототок пропорционален интенсивности падающего света, то

$$\lg I_0 - \lg I_t = \lg i_0 - \lg i_t = \epsilon b C$$

$$C = \frac{\lg i_0 - \lg i_t}{\epsilon b} \quad (1)$$

где  $i_0$  — фототок, пропорциональный интенсивности света  $I_0$ ;

$i_t$  — фототок, пропорциональный интенсивности света  $I_t$ .

Зная толщину слоя  $b$ , молярный коэффициент поглощения  $\epsilon$  и измерив фототоки  $i_0$  и  $i_t$ , легко рассчитать концентрацию анализируемого раствора. Если молярный коэффициент неизвестен, то в этом случае определяют  $i_t$  при постоянном  $i_0$  для ряда растворов различной концентрации и строят график зависимости между  $i_t$  —  $C$  или между  $(\lg i_0 - \lg i_t)$  —  $C$  (рисунок 3.2 а,б).

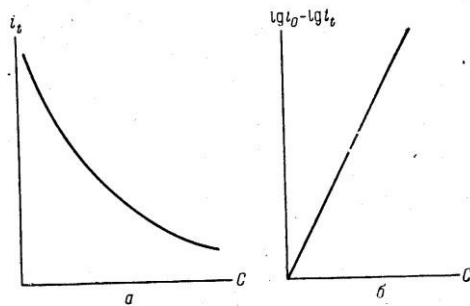


Рисунок 3.2 - Типы калибровочных графиков для фотометрического анализа

Метод однолучевой фотометрии очень прост, но требует постоянства начального светового потока. В фотометрическом анализе однолучевая фотометрия используется в *методе пропорциональных отклонений* и в *методе равных отклонений*.

## 2. Метод двулучевой фотометрии

При измерении по *методу сравнения интенсивностей* световой поток от источника света пропускают через две параллельные кюветы, содержащие сравниваемые растворы. Лучи, прошедшие через кюветы, попадают на самостоятельные приемники света. Это так называемый метод *двулучевой фотометрии* (рисунок 3.1 б). Сравнение интенсивности световых потоков можно проводить и визуально, человеческий глаз способен улавливать разницу в интенсивностях окрасок в пределах 10-15%.

Принцип работы по методу сравнения интенсивностей описывается следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} I'_t &= I_0 \cdot 10^{-\epsilon b C_1} \text{ и } \lg i_0 - \lg i'_t = \epsilon b C_1 \\ I''_t &= I_0 \cdot 10^{-\epsilon b C_2} \text{ и } \lg i_0 - \lg i''_t = \epsilon b C_2 \end{aligned} \quad (2-3)$$

Если концентрация одного из растворов известна (стандартный раствор  $C_{ст}$ ), то можно составить уравнение

$$\lg i_x - \lg i_{ст} = \epsilon b (C_x - C_{ст}) \quad (4)$$

Зная толщину слоя  $b$ , молярный коэффициент поглощения  $\epsilon$  и измерив фототоки  $i_{ст}$  и  $i_x$ , рассчитывают концентрацию анализируемого раствора  $C_x$ . Как и в первом случае, если значение  $\epsilon$  неизвестно, строят калибровочный график для различных значений  $C_x$  при постоянном  $C_{ст}$ . Этот график сходен с изображенным на рисунке 3.2 б, но начинается не от нуля, а от точки, соответствующей  $C_{ст}$ .

Способ сравнения интенсивностей двух световых потоков используется в дифференциальном методе фотометрирования. При этом фототоки от отдельных фотоэлементов могут измеряться различными гальванометрами (рисунок 3.1 б), но гальванометры должны быть одинаковы по своим характеристикам. Можно вести измерения компенсационным методом при помощи одного гальванометра, включенного в общую цепь обоих фотоэлементов. Гальванометр в этом случае показывает разность фототоков - компенсация по току (рисунок 3.1 в) или разность возникающих в фотоэлементах потенциалов - компенсация по напряжению (рисунок 3.1, г). В обоих случаях концентрация определяемого вещества может быть найдена по заранее составленным калибровочным графикам.

Сравнение интенсивностей световых потоков в ряде случаев, бывает очень затруднительным. Значительно легче осуществляется способ уравнивания интенсивностей световых потоков до достижения оптических равновесий. Особенно широко этот способ применяется в методе визуальной колориметрии.

Как следует из закона Бугера-Ламберта-Бера, уравнивание световых потоков можно осуществлять изменением толщины поглощающего слоя. Поскольку

$$I_t' = I_0 \cdot 10^{-\epsilon b_1 C_1} \quad \text{и} \quad I_t'' = I_0 \cdot 10^{-\epsilon b_2 C_2}$$

то в момент оптического равновесия

$$I_t' = I_t'' \quad \text{и} \quad \epsilon b C_1 = \epsilon b_2 C_2$$

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{b_2}{b_1}$$

Следовательно, если одна из концентраций известна (стандартный раствор —  $C_{ст}$ ), получаем

$$C_x = \frac{C_{ст} b_{ст}}{b_x} \quad (5)$$

В визуальной колориметрии метод, в котором используется уравнивание световых потоков, называется *методом уравнивания по световому потоку*, в однолучевой фотометрии — *методом равных отклонений*, а в двухлучевой фотометрии — *нулевым методом*.

Сводка всех методов как визуального, так и фотометрического анализа приведена в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Методы фотометрического анализа

Способы оценки интенсивности светового потока	Визуальная колориметрия	Объективная фотометрия	
		однолучевая	двухлучевая
Сравнение интенсивности	Метод стандартных серий	Метод пропорциональных отклонений	Дифференциальный метод
Уравнивание Интенсивности	Метод уравнивания: по раствору, по световому потоку	Метод равных отклонений	Нулевой метод

Некоторые из указанных методов применимы и при несоблюдении закона Бугера - Ламберта - Бера, например метод стандартных серий. Для применения расчетных методов в большинстве случаев необходимо соблюдение этого закона, а при использовании методов калибровочных графиков часто допускаются небольшие отклонения от этого закона.

### 3. Способы определения неизвестной концентрации веществ в фотометрии

Для всех описанных методов неизвестную концентрацию можно установить:

- 1) на основании построения калибровочных графиков;
- 2) сравнением со стандартным раствором;
- 3) добавкой стандартного раствора.

В первом случае определяют для ряда растворов известных концентраций оптическую плотность и по этим данным строят калибровочный график. Измерив соответствующий показатель для исследуемого раствора, находят его концентрацию по калибровочному графику. Во втором случае сравнивают оптическую плотность или другой показатель для исследуемого и стандартного раствора. Если в данном интервале концентраций соблюдается закон Буге

ра - Ламберта - Бера, то (6)

$$D_x = \epsilon b C_x \quad \text{и} \quad D_{ст} = \epsilon b C_{ст}$$

$$C_x = \frac{D_x C_{ст}}{D_{ст}}$$

В третьем случае измеряют, как и во втором, оптическую плотность, а затем добавляют к аналитическому раствору определенный объем стандартного раствора. Если для данного интервала концентраций соблюдается закон Бугера - Ламберта - Бера, то

$$C_x = \frac{D_x C_{ст}}{(D_1 - D_x) \frac{V}{W} + D_1} \quad (7)$$

где:  $C_x$  — концентрация анализируемого раствора;  
 $D_x$  — оптическая плотность анализируемого раствора;  
 $C_{ст}$  — концентрация стандартного раствора;  
 $D_1$  — оптическая плотность после добавки стандартного раствора;  
 $V$  — объем анализируемого раствора;  
 $W$  — объем добавленного стандартного раствора.

Способы определения неизвестной концентрации производятся разными методами сравнения интенсивностей.

**Метод стандартных серий.** При колориметрировании по методу стандартных серий исследуемый раствор в слое определенной толщины сравнивают с набором стандартных растворов такой же толщины слоя, отличающихся друг от друга интенсивностью окраски примерно на 10-15%. Неизвестная концентрация равна концентрации стандартного раствора, окраска которого совпадает с окраской исследуемого раствора или находится между двумя ближайшими: более слабо и более сильно окрашенными.

Пределы концентраций, определяемые по этому методу, зависят от способности наблюдателя улавливать разницу в интенсивностях окрасок соседних растворов. Вполне понятно, что для применения метода стандартных серий необходимым условием является постоянство окрасок стандартных растворов.

При использовании метода стандартных серий не требуется соблюдения основного закона фотометрии, определение может быть проведено очень быстро, без применения сложной аппаратуры.

Недостаток метода в его малой точности, пользуясь стандартной серией, можно получить только приблизительные значения концентрации - в пределах двух соседних стандартных растворов. Этот метод может быть применен для растворов, окраска которых достаточно устойчива во времени.

Иногда применяют наборы окрашенных стекол, соответствующих различным интенсивностям окрасок, т.е. различным концентрациям растворов. В большинстве случаев почти ежедневно приходится готовить свежие стандарты. В этом методе способы калибровочного графика и добавок неприменимы.

**Способ пропорциональных отклонений.** Пучок света непосредственно от источника или пропущенный через кювету, заполненную только растворителем (фоном, на котором получают окрашенное соединение), направляют на фотоэлемент и измеряют силу возникающего фототока  $i_0$ . Затем на пути светового потока устанавливают ту же кювету, заполненную анализируемым окрашенным раствором, и измеряют силу возникающего фототока  $i_x$ . Если, как это указывалось выше, между интенсивностью светового потока и силой фототока существует прямая пропорциональность (в фотоколориметрии используют именно такие фототоки), то  $I_0 = i_0$

При постоянной толщине слоя и постоянном коэффициенте молярного поглощения, получаем:

$$i_x = i_0 10^{-kC_x} \quad \text{или} \quad D_x = \lg i_0 - \lg i_x = kC_x \quad (8)$$

Калибровочные кривые при работе по этому способу могут быть построены в виде зависимости концентрации от силы фототока или от оптической плотности. Использование калибровочных графиков в координатах сила фототока - концентрация (рисунок 3.3) удобно потому, что непосредственно по отсчету гальванометра можно установить содержание того или иного вещества. Недостатком этого способа является слишком большая крутизна кривой, поэтому определение очень часто оказывается неточным.

Для построения калибровочного графика зависимости концентрации от оптической плотности вычисляют оптическую плотность по разности логарифмов фототоков:

$$D = \lg(I_0 - I) - \lg I_0.$$

Прямая пропорциональность оптической плотности от концентрации сохраняется только в пределах применимости закона Бугера—Ламберта—Бера. При больших концентрациях наблюдается отклонение от прямой пропорциональности.

На калибровочном графике для фотометрического определения титана (в виде  $\text{TiO}_2$ ) (рисунок 3.4) пунктиром проведена линия прямой пропорциональности, при больших концентрациях калибровочная кривая отклоняется от линии, соответствующей прямой пропорциональности.

Однако небольшое отклонение от прямой пропорциональности не мешает определению высоких концентраций. Метод построения калибровочных графиков дает возможность довольно точно находить содержание определяемого вещества, но требует некоторых вычислений.

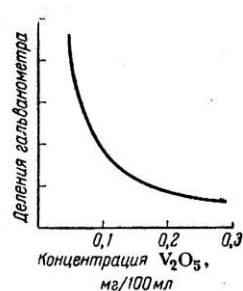


Рисунок 3.3 - Калибровочный график для фотоколориметрического определения ванадия

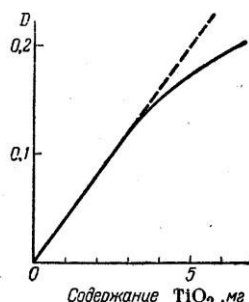


Рисунок 3.4 - Калибровочная кривая для фотометрического определения титана

Точность и чувствительность способа определяются свойствами фотоэлемента и чувствительностью гальванометра. Многие исследователи для увеличения чувствительности пользуются зеркальными гальванометрами или специальными усилителями фототоков. Способ пропорциональных отклонений требует большой стабильности начального светового потока. В этом методе концентрация может быть определена также путем сравнения со стандартом или добавкой его.

**Дифференциальный способ.** В этом способе однородный световой поток падает на два фотоэлемента (рисунок 3.1 в, г). При одинаковой характеристике фотоэлементов, что является обязательным условием применения данного метода, фототоки, направленные друг против друга, будут взаимно компенсироваться — стрелка гальванометра отклоняться не будет. Если на пути одного из световых потоков поставить определяемый раствор, поглощающий часть света, компенсация нарушится и стрелка гальванометра отклонится на величину, пропорциональную концентрации определяемого раствора. При дифференциальном способе, как и при способе пропорциональных отклонений, фотоэлемент выполняет роль измерительного прибора и к нему должны быть предъявлены высокие требования. Это условие касается также и применяемого гальванометра. Постоянство интенсивности светового потока, играющее существенную роль в способе пропорциональных отклонений, в дифференциальном способе не имеет решающего значения, так как колебания светового потока одинаково влияют на оба фотоэлемента, не нарушая, компенсации фототоков.

**Метод уравнивания.** Очевидно, что метод уравнивания может быть применен только для анализа растворов, подчиняющихся основному закону фотометрии, т. е. для

растворов таких веществ, у которых коэффициент поглощения не зависит от концентрации, или, другими словами, зависимость поглощения от концентрации прямолинейная.

Кроме уравнивания по раствору в визуальной колориметрии, уравнивание может быть осуществлено и по *световому потоку*. В этом случае на пути более интенсивного светового потока ставится диафрагма и при помощи ее более сильный световой поток ослабляется до уравнивания с более слабым. В этом случае, как рассматривалось выше, отсчет по шкале диафрагмы является функцией концентрации.

Метод уравнивания—наиболее точный метод колориметрирования, но он требует обязательного подчинения оптических свойств растворов основному закону фотометрии.

**Способ равных отклонений.** При использовании этого способа кювету с анализируемым раствором устанавливают перед фотоэлементом и измеряют фототок. Затем убирают кювету и при помощи оптического клина или специальной диафрагмы, помещаемых перед фотоэлементом, ослабляют световой поток до тех пор, пока фототок не достигнет ранее измеренного значения. По показаниям шкалы клина или диафрагмы определяют оптическую плотность анализируемого раствора и по *калибровочному графику* находят его концентрацию.

По своей чувствительности способ равных отклонений равноценен способу пропорциональных отклонений, но так как для измерения оптической плотности в способе равных отклонений применяют один и тот же фотоэлемент; к фотоэлементу предъявляются пониженные требования в отношении стабильности. Однако способ этот требует большей стабильности начального светового потока.

**Нулевой способ.** В этом способе, как и в дифференциальном, световой поток равной интенсивности падает на два фотоэлемента. Фототоки взаимно компенсируются и стрелка гальванометра, включенного в цепь, не отклоняется. При нарушении компенсации, вследствие прохождения света через кювету с анализируемым раствором, нулевое положение стрелки гальванометра восстанавливается введением калиброванного приспособления для ослабления света во втором световом потоке. Этот способ принадлежит к числу наиболее точных. Его точность связана с точностью отсчетов по компенсирующему прибору. Так как фотоэлементы тут выполняют только роль индикаторов оптического равновесия, то единственное требование, предъявляемое к ним, сводится к идентичности характеристик обоих фотоэлементов.

#### **Лекция 4. ОСНОВЫ КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО АТОМНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА**

1. Основы атомного спектрального анализа
2. Схема анализов по оптическим спектрам веществ
3. Зависимость интенсивности спектральных линий от концентрации элемента в пробе

##### **1. Основы атомного спектрального анализа**

Качественный и количественный атомный спектральный анализ основан на том, что:

- 1) химические элементы различаются своими атомными линейчатыми спектрами испускания и поглощения, которые весьма характеристичны;
- 2) при известных условиях наблюдается определенная зависимость между содержанием элемента в пробе и интенсивностью линий его характеристического спектра

В качественном анализе расшифровываются спектры, т. е. по измеренным длинам волн определяется принадлежность отдельных линий к спектру того или иного элемента. При этом делаются по необходимости и грубые оценки интенсивности линий.

Для количественного анализа следует точно измерить интенсивность определенных заранее выбранных наиболее подходящих для каждого случая так называемых *ана-*

литических линий, а затем от этой интенсивности перейти к искомой концентрации с минимальной погрешностью.

**2. Схема анализов по оптическим спектрам веществ Эмиссионный анализ** (рисунок 4.1а). Пробу вносят в источник света 3, где происходит ее испарение и атомизация, а также возбуждение атомов (ионов). Излучение источника направляется в спектральный прибор 4, выделяющий спектральные линии определяемых элементов; они фиксируются приемниками света 5, которые позволяют измерить интенсивность каждой линии в условных единицах. Приемниками света служат фотографическая пластинка, вакуумные фотоэлементы или фотоумножители и, наконец, глаз наблюдателя (в простейших применениях спектрального анализа). Интенсивность оценивается соответственно по почернению фотоэмульсии, по значению фототока и по яркости линии. Для точных количественных анализов почернение, которое создают на пластинке аналитические линии, большей частью измеряют микрофотометрами. Фотоэлектрические приемники света непосредственно подсоединяются к точным измерительным схемам 6. Метод предназначен для количественного и качественного анализа.

Исследуемую газовую смесь отбирают в специальную разрядную трубку, в которой создают электрический разряд. Материал твердых, жидких, порошкообразных веществ помещают в электрическую дугу, искру или некоторые другие электрические разряды, либо вносят в горячие пламена. В пламя жидкую пробу впрыскивают в виде аэрозоля, а порошок вдувают или же вводят в виде прессованных таблеток. В электрический разряд материал пробы вводят большей частью одним из следующих способов: ее используют в качестве электрода, помещают в углубление электрода из другого материала, распыляют непосредственно в зону разряда. Таким образом, пробу испаряют либо с электрода, либо же в межэлектродном пространстве, т. е. там же, где происходит возбуждение ее атомов к свечению.

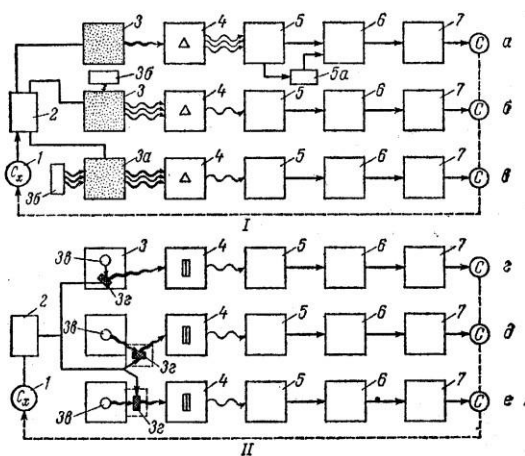


Рисунок 4.1- Схемы анализа:

1 - анализ по оптическим спектрам, 2 - анализ по рентгеновским спектрам;  
а - эмиссионный анализ; б - атомно-флуоресцентный анализ; в - атомно-абсорбционный анализ; г - по первичным спектрам; д - по спектрам флуоресценции; е - анализ по поглощению рентгеновского излучения;

1- проба; 2 - подготовка пробы; 3а, 3б - источники света; 3а - атомизатор (испарение и атомизация пробы); 3в - источник возбуждающих электронов или возбуждающего рентгеновского излучения; 3г - проба; 4 - спектральный прибор; 5 - приемники света; 5а - расшифровка спектра; б - приборы для измерения интенсивности аналитических линий; 7 - измерение концентрации по интенсивности линий с применением стандартов для калибровки аппаратуры

**Атомно-флуоресцентный анализ** (рисунок 4.1 б). Материал пробы вводят в атомизатор 3а; атомизированное вещество освещается ярким источником света 3б, который имеет в своем спектре длины волн аналитических линий определяемых элементов. Флуоресцентное излучение, возбуждаемое в атомизаторе 3а, направляется в спектральный прибор 4; в нем отделяются аналитические линии спектра флуоресценции, определяемых элементов от остального излучения. Спектральные линии флуоресценции регистрируются приемником света 5, включенным в измерительную схему 6, показания которой прямо пропорциональны интенсивности линии.

Возбуждающий поток перпендикулярен потоку исследуемого флуоресцентного излучения, поэтому он не попадает в прибор и не регистрируется. Для флуоресцентного анализа применяется главным образом фотоэлектрическая регистрация спектра, а пробы атомизируют в пламенах или же в дуговом разряде. Метод предназначен для количественного анализа особо чистых веществ.

**Атомно-абсорбционный анализ** (рисунок 4.1 в). Подготовленную к анализу пробу вносят в атомизатор 3а. Атомизированное вещество просвечивают потоком света от источника 3б, в спектре которого имеются длины волн линий поглощения определяемого элемента. При прохождении через атомизатор интенсивность света на этих длинах волн уменьшается в зависимости от концентрации элемента в пробе. После прохождения через атомный пар поток света поступает в спектральный прибор 4, который отделяет наиболее чувствительную линию определяемого элемента и посылает ее в приемник света 5, включенный в измерительную схему 6.

Сначала измеряется интенсивность аналитической линии до введения пробы  $I_0$ , а затем—интенсивность с пробой  $I$ ; оптическую плотность вычисляют по формуле

$$D = \lg \frac{I_0}{I} \quad (1)$$

Поглощение в процентах вычисляют по формуле

$$n = \frac{I_0 - I}{I} 100\% \quad (2)$$

Применяются источники света 3б, имеющие линейчатый или сплошной спектр. Обычно для атомизации пользуются пламенами различного типа; пробу вводят в виде аэрозоля раствора. Регистрация, как правило, фотоэлектрическая. Метод предназначен для точных количественных анализов. Аппаратуру калибруют по эталонам; для отождествления линий спектральный прибор имеет шкалу длин волн.



### 3. Зависимость интенсивности линий от концентрации элемента в пробе

**Оптический спектральный анализ.** В эмиссионном анализе зависимость интенсивности  $I$  линий характеристического спектра от концентрации элемента в пробе  $C$  выражается эмпирической формулой Ломакина - Шейбе:

$$I = aC^b, \quad (3)$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные, не зависящие от  $C$ .

В простейших случаях  $b = 1$  и тогда  $I = aC$ , т. е. между интенсивностью и концентрацией имеется простая линейная зависимость. В более сложных случаях, когда  $b \neq 1$ :

$$\lg I = a' + b \lg C \quad (4)$$

и линейная зависимость связывает логарифм интенсивности  $I$  и логарифм концентрации  $C$ . По приведенным формулам нельзя непосредственно вычислять концентрацию, потому что коэффициенты  $a$  и  $b$  могут быть определены только опытным путем для каждого отдельного случая.

Коэффициент  $b$ , как правило, уменьшается по мере увеличения концентрации определяемого элемента в пробе. Поэтому зависимость  $I$  от  $C$  становится менее выраженной и точность анализа снижается. Значение коэффициента  $b$  определяется главным образом реабсорбцией аналитической линии, снижающей ее концентрационную чувствительность. У резонансных линий спад концентрационной чувствительности наступает при меньших концентрациях, чем у менее интенсивных линий (при прочих равных условиях). Для точных количественных определений средних и высоких концентраций следует пользоваться нерезонансными линиями.

В эмиссионном анализе линейная зависимость сохраняется при относительно небольших изменениях концентрации, составляющих примерно один порядок; при очень малых концентрациях область линейности увеличивается. Точность эмиссионного анализа, как правило, уменьшается при больших концентрациях из-за реабсорбции и при концентрациях порядка десятков процентов оказывается недостаточной для определения основных компонентов без разбавления проб.

Рассмотрим условия, определяющие значения коэффициентов  $a$  и  $b$  в формуле (3). В простейшем случае, когда реабсорбция мала и ею можно пренебречь, и когда изменение концентрации определяемого элемента не влияет на процесс его атомизации, имеют место соотношения:

$$\begin{aligned} I &\sim Ne^{-E/kT} \\ N &\sim nC \end{aligned} \quad (5)$$

Коэффициент  $n$  зависит от условий, при которых происходит испарение элемента и создается концентрация его свободных атомов  $N$  в источнике света. Значение этого коэффициента тем больше, чем больше скорость испарения определяемого элемента из пробы и степень диссоциации его молекул, и чем меньше скорость диффузии его атомов из зоны возбуждения. Протекание этих процессов, в свою очередь, определяется как температурой пробы и источника света, так и общим составом исследуемого материала и физико-химическими свойствами определяемого элемента, влияющими на температуру кипения и плавления пробы, на степень диссоциации молекул в источнике света.

Из обоих приведенных соотношений следует, что

$$I \sim nCe^{-E/kT}, \quad (6)$$

следовательно, в формуле (4) коэффициент  $a$  содержит два сомножителя, зависящие от условий анализа и от свойств определяемого элемента. В отдельных случаях характеристики пробы, влияющие на условия испарения, атомизации и возбуждения в ис-

точнике света, изменяются в зависимости от концентрации определяемого элемента; тогда зависимость  $I$  от  $C$  усложняется, т. е.

$$N = nC^n$$

$$\text{отсюда} \quad I = a'C^n \quad (7)$$

При  $n > 1$  зависимость  $I$  от  $C$  усиливается, а при  $n < 1$  уменьшается. Если имеет место также реабсорбция, то показатель при  $C$  зависит и от нее. Таким образом, значения обоих коэффициентов  $a$  и  $b$  определяются сложной совокупностью процессов, протекающих в источнике света и зависящих от его характеристик и физико-химических характеристик исследуемого материала. Это означает, что  $a$  и  $b$  постоянны при условии постоянства всех условий получения спектра определяемого элемента. Эта зависимость является источником методических ошибок, однако она используется для выбора оптимальных условий анализа.

**Анализ по спектрам флуоресценции.** Зависимость интенсивности от концентрации имеет такой же характер, как и при эмиссионном спектральном анализе. Флуоресцентный метод предназначен для определения весьма малых содержаний, поэтому концентрационная чувствительность линии сохраняется при изменении концентрации на несколько порядков величины, например при содержании элементов в растворах  $10^{-3}$  -  $10^{-6}\%$ .

**Атомно-абсорбционный анализ.** Поглощение отдельной аналитической линии  $\lambda_{i, l}$  при определенных условиях опыта подчиняется закону Ламберта—Бера:

$$I_{i, l} = I_{i, l}^0 e^{-aC}$$

$$D = \lg \frac{I_{i, l}^0}{I_{i, l}} = 0,43aC \quad (8-9)$$

где  $C$  - концентрация элемента в пробе;  
 $a$  - постоянная величина;

$I_{i, l}^0, I_{i, l}$  - интенсивности просвечивающего излучения на длине волны аналитической линии  $\lambda_{i, l}$  соответственно до введения пробы и при введении пробы в атомизатор;

$D$  - оптическая плотность исследуемого атомного пара на аналитической линии.  
 При достаточно малых значениях  $aC$

$$I_{i, l} = I_{i, l}^0 aC \quad \text{или} \quad \frac{I_{i, l}}{I_{i, l}^0} = aC \quad (10)$$

Между оптической плотностью и концентрацией, а при небольших оптических плотностях между поглощением и концентрацией имеется линейная зависимость, если коэффициент  $a$  — величина постоянная.

Напомним, что коэффициент поглощения  $K_{l,m}$  равен  $a_0 N_l f_{l,m}$ , а общее число квантов, поглощенных в единицу времени на длине  $dL$ , составляет  $k_{l,m} dL$ . Поскольку  $k_{l,m} dL = -dI_{l,m} = -a_0 N_l f_{l,m} I_{l,m} dL$ :

$$N_l = a'C$$

$$\frac{dI_{l,m}}{I_{l,m}} = -a_0 a' f_{l,m} C dL \quad (11)$$

Это уравнение выражает закон Ламберта - Бера в дифференциальной форме. Отсюда следует, что коэффициент  $a = a_0 a' f_{l,m} L$

Коэффициент  $a$  зависит от длины волны поглощающего слоя  $L$ , вероятности энергетического перехода атома  $E_l \rightarrow E_m$ , от коэффициента  $a$ , определяющего концентрацию атомов  $N$  элемента в поглощающем объеме, так как по уравнению (5)

$$N = aC.$$

Практически коэффициент  $a$  в некоторой степени зависит от температуры атомизатора, от характера обменных химических реакций, протекающих в пламени (или в других атомизаторах) между соединениями определяемого элемента и других компонентов пробы, а также компонентами газовой среды атомизаторов. В ряде случаев от общего состава проб зависит степень диссоциации молекул определяемого элемента и скорость его испарения. Формула Ламберта - Бера справедлива, т. е. зависимости  $D$  от  $C$  и  $I$  от  $C$  линейны лишь тогда, когда коэффициенты  $a$  не изменяются от изменения концентрации  $C$ . **Рентгеноспектральный анализ.** В спектре флуоресценции при анализе относительно простых малокомпонентных проб интенсивность аналитической линии связана с концентрацией определяемого элемента простой линейной зависимостью:  $I = aC$ , где  $a$  — коэффициент, зависящий от физических свойств пробы (ее плотности, размера частиц при анализе порошков, от обработки поверхности металлических проб и т. п.), от толщины облучаемой пробы, от условий возбуждения и измерения интенсивности и от состава «наполнителя». Линейность сохраняется до концентрации 100%. Точность анализа при высоких содержаниях определяемых компонентов не снижается и остается высокой: относительная ошибка воспроизводимости может быть меньше 0,1%. В более сложных случаях анализа многокомпонентных проб интенсивность связана с концентрацией нелинейным соотношением:

$$I = \frac{KC}{a_n + a_c} \quad (12)$$

где  $a_n$  - коэффициент, зависящий от природы остальных компонентов пробы - наполнителя (если их состав изменчив, то  $a_n$  - непостоянно).

Влияние состава на интенсивность может иметь следующее происхождение. Если края поглощения компонентов близки к краям поглощения определяемого элемента, то они «перехватывают» возбуждающее излучение и тогда на долю определяемого элемента приходится меньше возбуждающих квантов. Если же возбуждаемые компоненты испускают характеристические линии, более коротковолновые, чем край поглощения определяемого элемента, то он этим излучением довозбуждается, и интенсивность его линий возрастает. Вместе с тем флуоресцентное излучение определяемого элемента частично теряется в самой пробе, когда его длина волны меньше длины волны краев поглощения других ее компонентов.

Спектры поглощения. При определенных условиях опыта справедлив закон Ламберта-Бера:

$$I = I^0 e^{-\tau NL} = I^0 e^{-\tau_m \rho L} = I^0 e^{-aC} \quad (13)$$

где  $xN$ ,  $T_{mp}$  — число квантов данной частоты, поглощенных образцом толщиной  $L$  см;

$I^0$  — начальная интенсивность источника рентгеновского излучения;

$\tau_m$ ,  $\tau$  — массовый и линейный коэффициенты поглощения на той же частоте;

$C$  - концентрация элемента;

$\rho$  — плотность образца;

$L$  — толщина образца.

В общем случае,  $a$  зависит от коэффициентов поглощения нескольких компонентов пробы, а также от дисперсности образца. Поэтому, как и при флуоресцентном анализе, наполнитель влияет на коэффициенты в соотношениях, выражающих зависимость интенсивности от определяемой концентрации. Закон Ламберта - Бера справедлив лишь при постоянном наполнителе, не влияющем на  $\tau_m$ . постоянных плотности  $\rho$  и толщине образца  $L$ .

Эталоны и калибровка аппаратуры. Коэффициенты в формулах, выражающих зависимость интенсивности от концентрации элемента в пробе, можно считать практически постоянными только тогда, когда состав проб, их физическое состояние, условие анализа изменяются в относительно узких пределах. Значение этих коэффициентов рассчитать заранее невозможно. Следует еще добавить, что излучение источника света используется

лишь частично (в зависимости от конструкции приборов) и приемники света регистрируют некоторую долю излучения, которую практически точно рассчитать не удастся.

Для уменьшения ошибок под влиянием общей композиции проб на интенсивность аналитических линий определяемого элемента необходимо, во-первых, калибровать аппаратуру по эталонам, которые как можно ближе подходят к пробам и по составу неопределяемых компонентов, и по физическому состоянию, во-вторых, атомизировать пробу, возбуждать и регистрировать спектры эталонов и проб одинаковыми способами.

Для снижения случайных ошибок определения концентрации по эталонам следует весьма тщательно воспроизводить условия анализа на каждом этапе. Например, в оптическом анализе необходимо стабилизировать температуру испарения пробы, температуры атомизации и возбуждения, состав среды, в которой происходит диссоциация молекул и возбуждение атомов, условия регистрации, а в рентгеноспектральном анализе - плотность проб, толщину поглощающего слоя, интенсивность возбуждающего излучения и его спектральный состав, условия регистрации.

## **Лекция 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

1. Сущность потенциометрического метода. Типы электродов
2. Потенциометрическое титрование
3. Кулонометрия

Широкое использование электрохимических методов анализа обусловлено рядом их преимуществ: чувствительностью, воспроизводимостью, возможностью автоматизации измерений и доступностью измерительных приборов. Теоретические основы электрохимических методов наиболее близки к теоретическим основам химических процессов, что позволяет применять их как для качественного и количественного химических анализов, так и для исследования химических равновесий в гомогенных и гетерогенных системах.

Особое значение имеют электрохимические методы в анализе малых образцов, где размеры проб предельно ограничены. Правильность и воспроизводимость измерений в данных методах обычно зависят не от абсолютного количества определяемого компонента, а от его концентрации. Поэтому проведение измерений при малых объемах раствора позволяет снизить пределы определения до  $10^{-9}$  г.

Наиболее простой вариант электрохимического определения состоит в выделении исследуемого элемента в виде простого вещества путем электролиза (электрогравиметрия). Достаточно высокая избирательность процесса электролиза обеспечивает эффективное разделение и концентрирование элементов. Широкое практическое применение нашли потенциометрические методы (измерение напряжения между электродами), полярография (измерение силы тока в процессе электролиза), кондуктометрия (измерение электропроводности), кулонометрия (измерение количества электричества).

### **1. Сущность потенциометрического метода. Типы электродов**

Метод основан на определении зависимости между равновесным электродным потенциалом и термодинамической активностью компонентов. При потенциометрических измерениях используются гальванический элемент, включающий два электрода, и схему для измерения ЭДС. Один электрод служит в качестве индикаторного (его потенциал зависит от концентрации определяемого компонента), второй - электрода сравнения (потенциал в процессе измерения должен оставаться постоянным). ЭДС цепи определяется разностью потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения. По величине ЭДС находится активность одного из компонентов анализируемого раствора или отношение активностей компонентов согласно уравнению Нернста.

В разбавленных растворах, где коэффициенты активности могут быть приравнены к единице, концентрации принимаются равными активностям. Поскольку это условие часто не соблюдается, использование метода прямого отсчета ограничено, поэтому пользует-

ются либо методом градуировочного графика, либо методом потенциометрического титрования. Исключение составляет определение рН, так как с достаточной надежностью стеклянный электрод дает теоретическую зависимость между потенциалом и активностью  $H^+$  (градуирование обычно осуществляется с помощью буферных растворов). Градуировочный график обычно строится в координатах ЭДС - отрицательный логарифм концентрации определяемого иона.

Для любой окислительно-восстановительной системы может быть подобран электрод, потенциал которого является функцией концентрации того или иного компонента (индикаторный электрод). В паре с электродом сравнения он создает электродвижущую силу (ЭДС) гальванического элемента, которая может быть измерена с достаточной точностью.

Если потенциал электрода зависит от окислительно-восстановительных потенциалов систем, все компоненты которых содержатся в растворе, в качестве электродов используются инертные металлы (платина, золото и др.). Они служат переносчиками электронов от одного компонента системы к другому, но сами участия в реакции не принимают. Потенциал таких электродов зависит от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм в соответствии с уравнением Нернста

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{Red}} \quad (1)$$

Во многих случаях одним из компонентов системы, определяющей потенциал, является материал электрода. Так, некоторые металлы при погружении в растворы их солей обмениваются ионами с раствором, образуя окислительно-восстановительную систему:



Активность свободного металла может быть принята равной единице, поэтому для такой системы уравнение Нернста имеет вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}} \quad (2)$$

В данном случае потенциал электрода представляет собой линейную функцию логарифма активности (концентрации) только катиона в растворе. Примерами таких электродов могут служить серебряный, ртутный, а также водородный электрод, т. е. инертный металл (например, платина с губчатой поверхностью), насыщенный водородом. Водород, растворенный в металле, образует с катионами  $H^+$  окислительно-восстановительную систему:

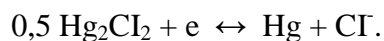


Поскольку стандартный потенциал водородного электрода условно принимается равным нулю, уравнение Нернста в этом случае будет иметь вид  $E = 0,059 \lg a_{H^+}$ , откуда  $E = -0,059 \text{pH}$  (или  $-0,059 \text{pH}$ ). Для этих электродов влияние концентрации анионов на потенциал незначительно и им, как правило, пренебрегают.

Существуют электроды, потенциал которых определяется активностью (концентрацией) анионов и практически не зависит от катионов. Такой электрод может представлять собой металл, на поверхность которого наносится слой малорастворимой соли того же металла. Потенциал электрода в данном случае определяется отношением:

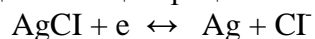
$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg a_{A^-} \quad (3)$$

Наиболее широкое практическое применение нашли каломельный и хлорсеребряный электроды. *Каломельный электрод* состоит из металлической ртути, покрытой слоем каломели ( $Hg_2Cl_2$ ), который находится в контакте с раствором хлорида калия. Потенциал этого электрода является функцией концентрации КСI. Если такой электрод содержит 1 M раствор КСI (нормальный каломельный электрод), его потенциал относительно стандартного водородного электрода при 25°C равен 0,2802 В. Применяются также каломельные электроды с насыщенным раствором КСI. В электроде протекает реакция



Раствор заданной концентрации хлорида калия поддерживает постоянным потенциал электрода и обеспечивает контакт с исследуемым раствором (через пористую перегородку).

*Хлорсеребряный электрод* включает серебряную проволоку (или серебро, осажденное на платиновой проволоке), слой хлорида серебра, нанесенный поверх металла, и хлорид калия в виде 1 М раствора, находящегося в контакте с AgCl и внешним раствором. В соответствии с окислительно-восстановительной реакцией потенциал электрода является функцией концентрации аниона Cl<sup>-</sup>:



В лабораторной практике используются так называемые *мембранные электроды*, которые изготавливаются из тонких полупроницаемых мембран, способных обменивать содержащиеся в ней ионы на ионы раствора. При обмене ионов на границе мембрана - раствор возникает потенциал, который зависит от концентрации ионов в растворе. Такие мембраны служат основными элементами ионоселективных электродов, потенциал которых зависит только от концентрации исследуемого иона. Примером может служить стеклянный электрод, позволяющий измерять активность ионов H<sup>+</sup> в интервале pH раствора от 1 до 10. Различные ионообменные материалы (иониты) органической и неорганической природы, селективно обменивающие тот или иной ион, используются в практике потенциометрического анализа как катионов, так и анионов. Разрабатываются также электроды, проявляющие селективность к незаряженным молекулам.

## 2. Потенциометрическое титрование

При потенциометрическом титровании точка стехиометричности устанавливается по изменению потенциала индикаторного электрода, обусловленному изменением концентрации одного из реагирующих компонентов. Индикаторный электрод при этом выбирается в соответствии с типом основной реакции.

В случае окислительно-восстановительного титрования, как правило, применяются индифферентные металлические электроды (из платины или золота). Если используются протолитические реакции, индикатором служит стеклянный электрод, потенциал которого зависит от pH среды. Серебряный электрод можно применять при определении ионов Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup> и др., количественно реагирующих с ионами Ag<sup>+</sup>.

Электроды сравнения в этих методах обычно служат каломельный или хлорсеребряный электроды.

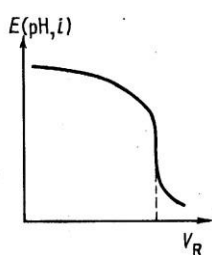


Рисунок 5.1- Кривая потенциометрического титрования

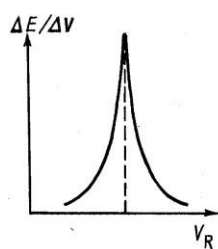


Рисунок 5.2 - Дифференциальная кривая потенциометрического титрования

Точку стехиометричности можно определять графическим способом или по значению потенциала, соответствующего этой точке, если кривая потенциометрического титрования хорошо изучена для данного конкретного анализа. Кривые титрования строятся в координатах потенциал — объем раствора реагента. Перегиб на кривой (рисунок 5.1) отвечает точке стехиометричности. Удобно также пользоваться дифференциальными кривыми титрования (рисунок 5.2), представляющими зависимость  $dE/dV$  от объема раствора реагента.

В процессе потенциометрических измерений ток между электродами не протекает (процессы на электродах находятся в состоянии равновесия) и изменение концентраций определяемых компонентов за счет электродных процессов практически не имеет места.

Наличие высокочувствительных индикаторных электродов и совершенных приборов для измерения ЭДС позволяет фиксировать точку стехиометричности потенциометрическим методом нередко с более высокой точностью, чем при титровании с химическими индикаторами. Микроэлектроды и специальные установки для потенциометрического микротитрования позволяют проводить определения при малых объемах исследуемого раствора (до  $0,001 \text{ см}^3$ ). Прямые потенциометрические измерения при использовании микроэлектродов возможны даже в жидкостях внутри клеток живых тканей.

### 3. Кулонометрия

В соответствии с законом Фарадея по количеству электричества, израсходованного на электролитическое выделение элемента из раствора, можно определить количество выделенного элемента. При этом используется отношение

$$q/nF = m/M, \quad (4)$$

где  $q$  - количество электричества, А·с;  $m$  — масса выделившегося вещества, г;  $n$  — число электронов, участвующих в реакции выделения вещества;  $F$  — постоянная Фарадея, равная  $9,65 \cdot 10^4$  Кл/моль.

Количество электричества вычисляется по произведению силы тока (в амперах) и времени (в секундах). Основным условием при этом является количественное протекание реакции с выходом по току, равным 100%. При анализе необходимо создавать условия, которые бы исключали побочные реакции. Различают первичные и вторичные побочные реакции. Под первичными понимают те реакции, которые протекают непосредственно в процессе пропускания тока на поверхности электрода, под вторичными — реакции выделяющихся на электроде веществ с растворителем или веществами, присутствующими в анализируемом растворе. К числу первичных реакций относятся разложение растворителя (например, выделение водорода и кислорода при разложении воды), анодное окисление материала электрода и восстановление или окисление примесей, содержащихся в растворе. Примерами вторичных реакций могут служить реакции окисления металлов, образующихся в свободном виде или в виде ионов на поверхности электрода. Различают два основных вида кулонометрии: прямую и кулонометрическое титрование. В методах *прямой кулонометрии* основной процесс окисления или восстановления протекает на рабочем электроде, потенциал которого задается постоянным по отношению к электроду сравнения. Потенциал выбирается на основе вольтамперной (полярографической) кривой. Если исследуемый компонент восстанавливается на катоде, выбирается потенциал на 0,05-0,2В отрицательнее, чем потенциал полувольты. Для анодного окисления потенциал должен быть на 0,05-0,2В положительнее потенциала полувольты. При этом возможно селективное определение нескольких компонентов, если их потенциалы полувольты различаются на 0,2В и более. В процессе электролитического выделения вещества на электроде имеет место уменьшение силы тока согласно экспоненциальному закону

$$I_t = I_0 \cdot \exp(-K \cdot t), \quad (5)$$

где  $I_t$ ,  $I_0$  - сила тока в момент отсчета и в начале электродной реакции соответственно;  $K$  - константа, зависящая от скорости диффузии, площади поверхности электрода и объема раствора.

Электролиз можно проводить до окончания процесса окисления или восстановления, т. е. до того момента, когда сила тока будет составлять не более 0,1% от  $I_0$ . При этом измеряется количество электричества с помощью кулонометра. Однако время анализа может быть сокращено, если провести измерение силы тока дважды (или большее число раз) в заданные моменты времени. По этим данным строится график зависимости логарифма силы тока от времени. По пересечению полученной прямой с осью ординат нахо-

дится значение  $I_0$ , а по наклону этой прямой — величина  $K$ . Для вычисления количества электричества используется формула:

$$Q = \frac{I_0}{2,303 \cdot K}. \quad (6)$$

Метод нашел применение при определении ионов металлов (Co, Ni, Pb, Cu, Bi, Cr(VI), Fe(III) и др.), органических веществ (нитро- и галогенпроизводные), анионов (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup>) и др.

*Кулонометрическое титрование* основано на электрохимическом генерировании реагента, который затем реагирует с определяемым веществом. В данном случае количество реагента находится не по измеренному объему раствора, а по количеству электричества, израсходованного на его генерацию. Точка стехиометричности при этом может устанавливаться потенциометрическим, амперометрическим, фотометрическим и другими методами.

## **Лекция 6. ПОЛЯРОГРАФИЯ**

Основы полярографического метода анализа. Электрохимические установки для полярографии  
Общая характеристика полярографической волны

Качественный и количественный полярографический анализ. Способы повышения чувствительности и разрешающей способности метода

### **1. Основы полярографического метода анализа. Электрохимические установки для полярографии**

Метод полярографии основан на интерпретации кривых сила тока - напряжение, получаемых при восстановлении ионов металлов или окислении анионов (нейтральных органических молекул) на ртутном катоде или аноде соответственно.

Установка для полярографических определений (рисунок 6.1) включает электролитическую установку, источник напряжения и приспособление для регистрации тока.



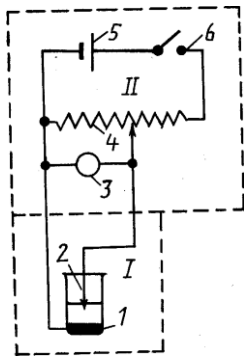


Рисунок 6.1 - Схема полярографической установки:  
 I - гальванический элемент; II - приспособление для поляризации электрода и регистрации тока;  
 1 - анод; 2 - катод; 3 - вольтметр; 4 - потенциометр; 5 - аккумулятор; 6 - выключатель.

Электролитическая установка (рисунок 6.2) включает электролизер, ртутный капиллярный электрод и электрод сравнения. Рабочий (капельный) электрод представляет собой капилляр, имеющий внутренний диаметр около 0,01 мм, который соединен со стеклянной грушей поливинилхлоридной или резиновой трубкой. Груша и трубка заполняются ртутью. Если груша поднята на 30-50 см выше нижнего конца капилляра, ртуть вытекает через капилляр небольшими каплями. Время вытекания одной капли определяется диаметром капилляра и уровнем поднятой груши. Оптимальной считается скорость вытекания одной капли, равная 2-3 с. Контакт электрода с внешней цепью осуществляется с помощью платиновой или стальной проволоки. Электрод сравнения представляет собой слой ртути, находящийся на дне электролизера и соединенный проволокой с внешней цепью. В качестве рабочих электродов кроме капельных ртутных применяются также вращающиеся платиновые или угольные электроды.

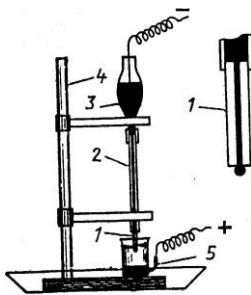


Рисунок 6.2 - Электролитическая установка:  
 1 - капилляр; 2 - полихлорвиниловый шланг; 3 - груша с ртутью; 4 - штатив; 5 - электролизер

Электрохимические установки, используемые в полярографии, содержат два электрода, соединенные с источником тока. Поверхность одного электрода во много раз меньше поверхности другого. Исследуемое вещество восстанавливается или окисляется на электроде, имеющем малую поверхность. При разности потенциалов от 0 до 3 В на электроде с большой площадью поверхности плотность тока оказывается недостаточной для окисления или восстановления веществ. Изменение прикладываемой разности потенциалов вызывает изменение потенциала практически только на электроде с малой площадью поверхности.

Разность потенциалов между электродами равна величине напряжения, приложенного от внешнего источника, т. е.

$$E_a - E_k = U, \quad (1)$$

где  $E_a$  и  $E_k$  - потенциалы анода и катода соответственно;  $U$  - напряжение.

Если потенциал электрода с большой площадью поверхности (электрод сравнения), например, анода, остается постоянным при изменении разности потенциалов, его можно принять равным нулю. Тогда справедливо равенство  $E_k = -U$ . Если это равенство соблюдается, изменение силы тока в цепи, вызываемое изменением напряжения, приложенного

от внешнего источника, характеризует скорость процессов, которые протекают на микрокатоде.

## 2. Общая характеристика полярографической волны

Кривая, выражающая зависимость силы тока от приложенной разности потенциалов, называется *полярографической волной*.

В качестве примера рассмотрим процессы, протекающие на микрокатоде в растворе, содержащем  $\text{KNO}_3$  (порядка  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup>) и  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  (примерно  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>). Как показано на рисунке 6.3, кривая имеет три характерных участка: *AB*, *BC* и *CD*. Незначительное возрастание силы тока с увеличением потенциала катода на участке *AB* (остаточный ток) связано с образованием двойного электрического слоя на поверхности катода.

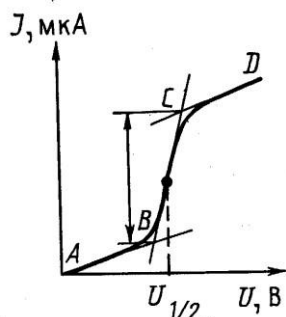


Рисунок 6.3 - Полярографическая волна

Двойной слой подобен конденсатору, емкость которого возрастает с увеличением разности потенциалов. Уплотнение двойного слоя сопровождается перемещением зарядов и протеканием тока небольшой силы во внешней цепи. Этот ток называют током заряжения. Кроме того, если в растворе имеется легко восстанавливаемая примесь, незначительное увеличение тока возможно за счет ее восстановления на катоде.

При достижении потенциала, необходимого для восстановления ионов кадмия, наблюдается резкое увеличение силы тока (участок *BC*). Восстановление  $\text{Cd}^{2+}$  происходит в несколько стадий: 1) диффузия ионов к поверхности электрода; 2) передача электронов от электрода к иону (собственно процесс восстановления); 3) удаление продуктов восстановления от поверхности электрода (растворение металлического кадмия в ртути). Кроме того, нередко восстановлению предшествуют выделение иона из комплексного соединения, адсорбция иона на электроде и т. д.

Скорость восстановления определяется наиболее медленной стадией. В простейшем случае лимитирующим процессом является диффузия восстанавливаемого иона к электроду. Количество ионов  $\text{Cd}^{2+}$ , находящихся на поверхности катода до начала восстановления, соответствует концентрации этих ионов в растворе. С увеличением потенциала скорость восстановления  $\text{Cd}^{2+}$  возрастает. При этом уменьшается концентрация ионов в приэлектродном слое. Создается градиент концентрации, обуславливающий диффузию  $\text{Cd}^{2+}$  из раствора к поверхности катода. Поскольку скорость диффузии ограничена, при некотором значении потенциала наступает момент, когда все ионы, попадающие на поверхность катода, восстанавливаются немедленно и концентрация их в прикатодном слое практически равна нулю. В этих условиях дальнейшее увеличение силы тока, несмотря на возрастание потенциала (участок кривой *CD*), не происходит. Такое состояние электрода, когда все ионы, диффундирующие к его поверхности, сразу же восстанавливаются, называется концентрационной поляризацией электрода. Протекающий при этом ток в цепи называют предельным диффузионным током. Сила предельного диффузионного тока  $I_d$  прямо пропорциональна концентрации восстанавливаемого иона:  $I_d = kc$ . Это упрощенная форма уравнения Ильковича для предельного диффузионного тока.

Кривая *AD* представляет собой типичную полярографическую волну. Она содержит информацию, необходимую как для качественного, так и для количественного анализа.

Каждый ион (молекула) восстанавливается или окисляется при определенном потенциале. Значение потенциала, при котором восстанавливается (окисляется) тот или иной компонент, зависит от его свойств и свойств среды. Точная величина потенциала для интересующего компонента устанавливается по точке, отвечающей половине предельного диффузионного тока (потенциал полуволны,  $U_{1/2}$ ). Значения  $U_{1/2}$  для данного компонента могут заметно изменяться с изменением среды (присутствие реагентов комплексообразователей, pH среды и др.). Таким образом, потенциал полуволны является качественной характеристикой восстанавливаемого или окисляемого компонента.

Если в растворе содержится несколько ионов (молекул), которые могут восстанавливаться или окисляться в заданных условиях, и потенциалы полуволн имеют различные значения, на кривой сила тока — напряжение наблюдается ряд волн (рисунок 6.4).

В качественном анализе по стандартным растворам устанавливаются значения потенциалов полуволн для определяемых ионов (молекул), затем снимается полярограмма исследуемого раствора и по величинам  $U_{1/2}$  устанавливается наличие того или иного компонента.

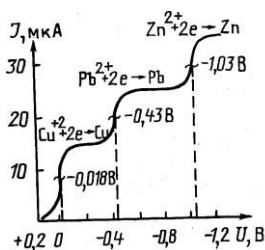


Рисунок 6.4 – Полярограмма восстановления ионов меди, свинца и цинка в растворе нитратов (1 М по  $\text{KNO}_3$ , pH4)

### 3. Качественный и количественный полярографический анализ. Способы повышения чувствительности и разрешающей способности метода

В количественном полярографическом анализе используется связь между высотой волны и концентрацией восстанавливаемого или окисляемого компонента. Применяют метод градуировочного графика или метод добавок. Для построения градуировочного графика по оси абсцисс откладываются значения концентраций стандартных растворов, по оси ординат — высота волны  $h$ . По методу добавок дважды измеряется высота волны: для исследуемого раствора и того же раствора со стандартной добавкой.

Если по условиям эксперимента могут быть получены полярографические волны, по форме близкие к теоретическим, концентрацию можно установить методом прямого отсчета, используя уравнение Ильковича.

Полярографические измерения нередко применяются в титриметрическом анализе (амперометрическое титрование). При измерении высоты волны, например для исследуемого компонента в процессе титрования, можно проследить за ходом изменения его концентрации и, следовательно, зафиксировать точку стехиометричности. При этом нет необходимости находить значения  $h$  графическим методом. В ходе титрования следят за изменением силы диффузионного тока при потенциале, отвечающем восстановлению (окислению) определяемого компонента.

Количественные определения с помощью полярографических методов возможны при минимальном содержании вещества в пробе порядка  $10^{-8}$  г. Погрешности измерений в большинстве случаев составляют 2-3%.

Полярографическими методами можно определять ионы почти всех элементов периодической системы. Если какой-либо ион, простой или сложный, не восстанавливается и не окисляется на электроде, то его взаимодействие может использоваться с электроактивным веществом. Например, ионы алюминия трудно определять непосредственно восстановлением  $\text{Al}^{3+}$  на катоде, поскольку потенциал его восстановления близок к потенциалу восстановления ионов  $\text{H}^+$ , образующихся при автопротолизе воды. Однако имеются

органические вещества, образующие с алюминием комплексные соединения, которые восстанавливаются при более низких значениях потенциала. Определив концентрацию комплекса, можно найти концентрацию алюминия. Подобные методики применяются для соединений фтора, кремния, бора и других элементов.

Полярографические методы нашли широкое применение в анализе металлов и сплавов. Исключительно важную роль эти методы играют при определении следовых примесей в ультрачистых металлах. С помощью методов полярографии могут исследоваться органические вещества, имеющие электроактивные группы, причем определяются они непосредственно. Разработаны также косвенные методы, когда исследуемое вещество предварительно подвергается химическим превращениям (реакции с ионами металлов, нитрование, окисление, гидролиз, диазотирование и т. д.). Нередко анализу предшествует разделение веществ, имеющих близкие значения потенциалов полувольт, хроматографическими или другими методами.

Полярография используется также и для анализа веществ биологического происхождения. Неорганические ионы в этих продуктах определяются после «мокрого» озонирования с азотной или хлорной кислотой. Предложены методы определения ряда компонентов при их содержании в анализируемом образце порядка  $10^{-7}\%$ .

Значительные помехи при полярографических измерениях могут обуславливаться так называемым миграционным током, возникающим вследствие электростатического притяжения ионов к электродам. Установлено, что при отсутствии посторонних электролитов миграционный ток по величине равен диффузионному. Поэтому предельный ток оказывается вдвое больше диффузионного (при восстановлении катионов). Если же в растворе присутствуют посторонние ионы, не способные восстанавливаться, они экранируют электрод, что уменьшает миграционный ток. В исследуемом растворе всегда имеются примеси посторонних электролитов и степень их влияния на миграционный и, следовательно, суммарный ток установить невозможно. Это делает невозможными количественные определения. Для подавления миграционного тока добавляется посторонний электролит в концентрации, во много раз превышающей концентрацию определяемых ионов, т. е. создается электролитный фон. Если в качестве фона применяются вещества, образующие комплексы с исследуемыми ионами, изменяются величины потенциалов полувольт, что способствует повышению избирательности анализа.

При использовании ртутного капельного электрода помехи возникают вследствие образования так называемых полярографических максимумов. Максимумы появляются главным образом в результате тангенциальных движений поверхности ртути в капле, что вызывает перемешивание раствора и ускорение подачи ионов к электроду. Движение ртути в капле может обуславливаться быстрым вытеканием ртути из капилляра или неравномерной поляризацией капли. Для устранения этого явления к раствору добавляется небольшое количество ПАВ, которое адсорбируется на поверхности ртути и препятствует ее движению,— желатин, агар-агар, метилцеллюлоза и др.

Наличие в растворе кислорода, поглощенного из воздуха, может также быть помехой в полярографическом анализе. Поэтому перед измерениями кислород удаляется из раствора путем добавления веществ-восстановителей (например, сульфита натрия) или пропускания через раствор инертного газа (азот, диоксид углерода и др.).

## **Лекция 7. ЭКСТРАКЦИЯ**

1. Основные количественные характеристики экстракции
2. Типы экстракционных систем
3. Использование экстракции в аналитической химии

### **1. Основные количественные характеристики экстракции**

**Экстракцией** называют процесс распределения растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами и основанное на этом выделение и разделение веществ.

Процесс экстракции характеризуют следующими основными величинами:

*константа экстракции  $K_{экс}$*  - константа равновесия реакции экстракции;

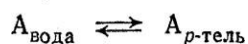
*константа распределения  $P$*  - отношение концентрации вещества в строго определенной форме в органической фазе к его концентрации в той же форме в водной фазе в условиях равновесия;

*коэффициент распределения  $E$*  - отношение аналитической (общей) концентрации вещества в органической фазе к его аналитической концентрации в водной фазе (обычно в условиях равновесия);

*степень извлечения  $R$*  - доля экстрагированного в фазу органического растворителя вещества от общего количества вещества при данных условиях в процентах;

*фактор разделения  $S$*  - отношение коэффициентов распределения двух разделяемых элементов.

Разделение веществ методом экстракции основано на различной растворимости их в несмешивающихся растворителях. Если какое-либо вещество способно растворяться (не диссоциируя и не ассоциируя при этом) в двух несмешивающихся растворителях, например в воде и в каком-нибудь органическом растворителе, то оно распределяется между этими двумя растворителями и устанавливается равновесие:



По закону распределения, если распределяемое вещество в обеих фазах находится в одной и той же форме, то концентрации его в этих фазах связаны зависимостью:

$$\frac{[A]_{\text{р-тель}}}{[A]_{\text{вода}}} = E \quad (1)$$

Этот коэффициент связан со степенью извлечения  $R$  выражением:

$$E = \frac{R}{100 - R} \frac{V_{\text{вод}}}{V_{\text{орг}}}$$

$$R = \frac{100}{\left(\frac{V_{\text{вод}}}{EV_{\text{орг}}} + 1\right)} \quad (2-3)$$

где  $V_{\text{вод}}$  и  $V_{\text{орг}}$  — объемы водной и органической фаз соответственно.

Значения степени извлечения некоторых веществ из водной фазы различными органическими растворителями приведены в таблице 7.1.

Таблица 7.1 - Степень извлечения некоторых веществ из водной фазы органическими растворителями

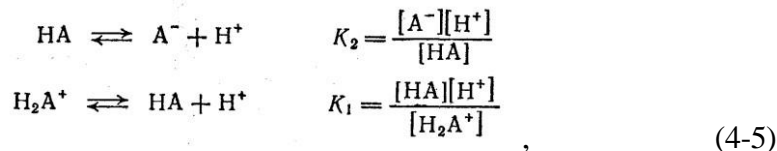
Вещество	Органический растворитель	Степень извлечения, %
$\text{Mo}^{\text{VI}}$	Изопропиловый эфир	0,266
$(\text{FeF}_6)^{3-}$	Амилацетат	99,000
$(\text{FeCl}_6)^{3-}$	Диэтиловый эфир	0,001
Янтарная кислота	То же	99,0
Бензойная кислота	Бензол	0,161
		16,0

Коэффициент распределения зависит от температуры, свойств вещества и свойств фаз. Зависимость коэффициента распределения от температуры может быть самой разнообразной. В одних случаях с повышением температуры коэффициент распределения уве-

личивается - экстрагирование улучшается, в других коэффициент распределения уменьшается - экстрагирование ухудшается.

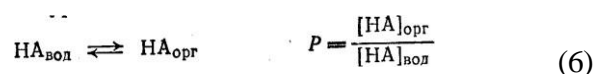
## 2. Типы экстракционных систем

Рассмотрим сначала общий случай - экстракцию кислоты НА и ее протонированной формы  $H_2A^+$ . Для них существуют две константы диссоциации:

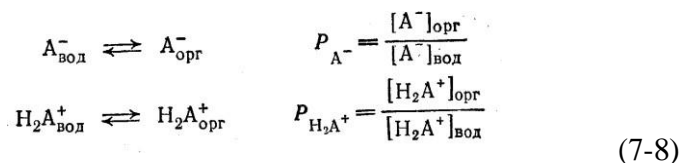


где  $K_2$  - константа диссоциации самой кислоты;  $K_1$  - константа диссоциации протонированной формы.

Константа распределения молекулярной формы (P) может быть выражена уравнением:



Когда реагент образует протонированную форму, возможна экстракция не только молекул НА, но и ионов  $A^-$  и  $H_2A^+$ . При этом как в водной, так и в органической фазе будут присутствовать НА,  $H_2A^+$ ,  $A^-$ ; константы распределения  $A^-$  и  $H_2A^+$  выражаются уравнениями:



Коэффициент распределения реагента выражается уравнением:

$$E_{\text{НА}} = \frac{[\text{HA}]_{\text{орг}} + [\text{A}^-]_{\text{орг}} + [\text{H}_2\text{A}^+]_{\text{орг}}}{[\text{HA}]_{\text{вод}} + [\text{A}^-]_{\text{вод}} + [\text{H}_2\text{A}^+]_{\text{вод}}} \quad (9)$$

Если выразить все концентрации через концентрацию водородных ионов и учесть диссоциацию, то получим основное уравнение коэффициента распределения реагента:

$$E_{\text{НА}} = \frac{P_{\text{НА}} + P_{A^-} \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + P_{\text{H}_2\text{A}^+} \frac{[\text{H}^+]}{K_1}}{\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]}} \quad (10)$$

По этому уравнению можно вычислить значения констант распределения различных форм реагента -  $P_{\text{НА}}$ ,  $P_{A^-}$  и  $P_{\text{H}_2\text{A}^+}$ . При малых значениях рН в знаменателе этого уравнения учитывается только первый член, а в числителе — первый и последний:

$$E_{\text{НА}} = P_{\text{H}_2\text{A}^+} + K_1 P_{\text{НА}} \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad (11)$$

При высоких значениях рН в знаменателе уравнения (9) учитывается только последний член, а в числителе — первые два:

$$E_{\text{НА}} = P_{A^-} + \frac{P_{\text{НА}}}{K_2} [\text{H}^+] \quad (12)$$

Если реагент неамфотерный ( $1/K_1 = 0$ ;  $K_2 = K_{\text{НА}}$ ), из уравнения (9) получаем

$$E_{\text{НА}} = \frac{P_{\text{НА}} + P_{A^-} \frac{K_{\text{НА}}}{[\text{H}^+]}}{1 + \frac{K_{\text{НА}}}{[\text{H}^+]}} \quad (13)$$

Для амфотерного реагента экстракция  $A^-$  и  $H_2A^+$  практически отсутствует;  $P_{A^-} = P_{\text{H}_2\text{A}^+} = 0$ , поэтому

$$E_{\text{НА}} = \frac{P_{\text{НА}}}{\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]}} \quad (14)$$

И, наконец, самый простой и распространенный случай, когда протонизацией реагента можно пренебречь, а заряженные формы не экстрагируются:

$$E_{\text{HA}} = \frac{P_{\text{HA}}}{1 + \frac{K_{\text{HA}}}{[\text{H}^+]}} \quad (15)$$

Зависимость  $\lg E_{\text{HA}}$  от pH показана на рисунке 7.1, а.

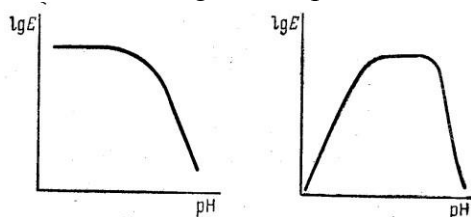
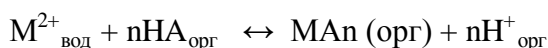


Рисунок 7.1 - Зависимость  $\lg E_{\text{HA}}$  от pH среды:  
а - простого соединения; б - внутрикомплексного соединения.

При относительно высокой концентрации  $\text{H}^+$  знаменатель уравнения (15) стремится к единице и в этих условиях  $E_{\text{HA}} = P_{\text{HA}}$ .

Наиболее часто используется экстракция внутрикомплексных соединений. Экстракция внутрикомплексных соединений типа  $\text{MA}_n$  (М- катион металла; А - анион реагента, являющегося моноосновной кислотой; n - заряд катиона металла) может быть представлена уравнением:



Константа экстракции этого соединения имеет вид

$$K_{\text{экс}} = \frac{[\text{MA}_n]_{\text{орг}} [\text{H}^+]^n}{[\text{M}^{n+}]_{\text{вод}} [\text{HA}]_{\text{орг}}^n} \quad (16)$$

Если рассматривать область pH, где можно пренебречь образованием в водной фазе промежуточных комплексов с реагентом, продуктов гидролиза и продуктов реакций с посторонними комплексообразующими веществами, и если пренебречь существованием в этой фазе комплекса  $\text{MA}_n$ , то отношение  $[\text{MA}_n]_{\text{орг}}/[\text{M}^{n+}]_{\text{вод}}$  можно считать равным коэффициенту распределения. Тогда уравнение константы экстракции можно представить в виде:

$$K_{\text{экс}} = E \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]_{\text{орг}}^2} \quad E = K_{\text{экс}} \frac{[\text{HA}]_{\text{орг}}^n}{[\text{H}^+]^n}$$

$$\lg E = \lg K_{\text{экс}} + n\text{pH} + n \lg [\text{HA}]_{\text{орг}} \quad (17)$$

При постоянной концентрации реагента коэффициент распределения, как следует из уравнения (17), зависит от pH водной фазы. В области, где справедливо это выражение, коэффициент распределения металла тем больше, чем выше pH.

Типичная кривая, характеризующая зависимость экстракции внутрикомплексного соединения от pH, представлена на рисунке 7.1, б. Восходящая часть кривой отвечает приведенному выше условию. Плавный переход от восходящей прямой к горизонтальному участку обусловлен существованием в водной фазе промежуточных комплексов с реагентом. Нисходящая ветвь характеризует существование в водной фазе анионных комплексов типа  $\text{MA}_{n-1}^-$ ; уменьшение коэффициента экстракции может быть вызвано и другими причинами, как, например, гидролизом металла.

Из уравнения (17) следует, что в определенной экстракционной системе коэффициент распределения зависит от равновесной концентрации реагента в органической фазе. При увеличении концентрации реагента экстракция увеличивается.

На экстракцию внутрикомплексных соединений оказывают влияние большие количества солей-электролитов, присутствующих в водной фазе. Влияние солей-электролитов

на экстракцию внутрикомплексных соединений очень разнообразно — оно зависит от реагента, природы экстрагируемого соединения, растворителя, природы соли.

На рисунке 7.2,а приведены кривые изменения  $\lg E$  при распределении уранилнитрата между водой и диэтиловым эфиром в присутствии нитратов различных элементов.

Большое влияние, особенно на распределение органических комплексных соединений, оказывает кислотность среды. На рисунке 7.2,б приведены кривые степени извлечения бензоилацетонатов некоторых металлов из водного раствора бензолом при различных рН.

Как видно из рисунка, извлечение комплекса железа происходит из кислой среды, а извлечения кальция и стронция из щелочной. Регулируя рН, можно отдельно извлечь индий, кобальт и другие ионы.

В ряде случаев на экстракцию существенное влияние оказывает природа растворителя. На практике руководствуются в основном следующим: а) растворитель по возможности не должен смешиваться с водой; б) плотность растворителя должна в достаточной степени отличаться от плотности воды, так чтобы была четкой граница раздела между фазами; в) желательно, чтобы применяемые растворители имели не слишком низкую температуру кипения, так как интенсивное испарение растворителя мешает работе; г) растворитель должен быть в достаточно чистом виде.

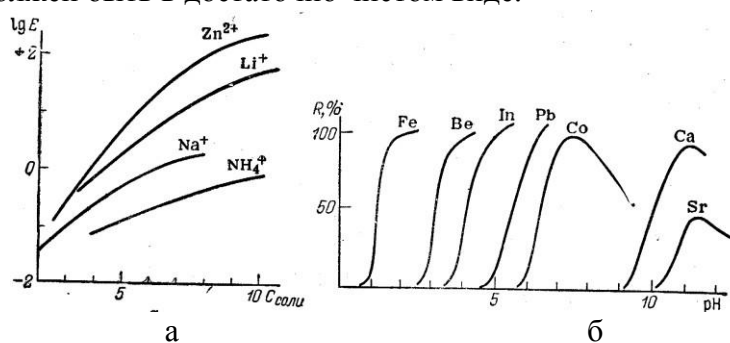


Рисунок 7.2 - Влияние различных факторов на процесс экстракции: а — влияние посторонних солей; б — влияние кислотности среды.

К числу важных факторов, влияющих на экстракцию внутрикомплексных соединений, относится время контакта фаз. Практически во многих экстракционных системах равновесие достигается не мгновенно. Скорость экстракции зависит от скорости химических реакций, протекающих в системе, и от скорости массопередачи, т. е. переноса вещества между двумя фазами.

На скорость экстракции влияет также природа металла и реагента, условия экстракции. Изменение их может быть использовано для повышения избирательности экстракции. В ряде случаев различия в скорости экстракции элементов, присутствующих в смеси, настолько велики, что эти различия могут быть использованы для разделения элементов.

### 3. Использование экстракции в аналитической химии

Применение экстракции для отделения определяемых ионов от ионов, мешающих определению, хорошо сочетается с физико-химическими (фотоколориметрическим, полярографическим и другими) методами определения отделенного иона в экстракте. В некоторых случаях такие определения могут быть проведены непосредственно в самом растворе после экстракции. Например, индий после экстракции его бензолом из раствора, содержащего родамин, может быть определен в бензольном растворе по оптической плотности при 530 нм. Тантал, извлеченный циклогексаном из сернокислого раствора, предложено определять спектральным путем в остатке после испарения циклогексанона.

Нередко для дальнейшего определения применяют реэкстрагирование выделенного вещества из органической фазы. В большинстве случаев это осуществляется взбалтывани-



ем органической фазы с кислым раствором или раствором реагентов, разрушающих комплексное соединение, в виде которого данный элемент выделен в органическую фазу. После экстрагирования элемент в водном растворе может быть определен полярографически или другим физико-химическим методом.

Экстрагирование проводят в делительных воронках, в этих воронках удобно отделять слои жидкостей.

В некоторых случаях, когда коэффициент распределения невелик, экстракцию проводят несколько раз. При этом каждый раз определенная доля вещества извлекается из водного раствора. Порции экстрагента затем объединяют и анализируют.

Приведем расчет концентрации вещества А, оставшегося в водной фазе после экстракции. Обозначим  $C$  - первоначальную концентрацию извлекаемого вещества в водном растворе,  $V_{\text{вод}}$  - объем водного раствора,  $V_{\text{орг}}$  - объем органического растворителя,  $C_{\text{вод}}$  и  $C_{\text{орг}}$  - концентрации вещества А в воде и органической фазе после достижения экстракционного равновесия и запишем:  $C_{\text{вод}} = C_{\text{вод}}V_{\text{вод}} + C_{\text{орг}}V_{\text{орг}}$ .

Так как  $C_{\text{орг}}/C_{\text{вод}} = E$ , то  $C_{\text{орг}} = E \cdot C_{\text{вод}}$ . Проведя соответствующие расчеты, получим

$$C_{\text{орг}} = C \frac{1}{1 + E \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{вод}}}} \quad (18)$$

Если значение  $E$  мало, экстракцию проводят несколько раз. После этого концентрацию вещества в водной фазе  $C_n$  (после  $n$  экстракций) можно рассчитать по формуле

$$C_n = C \left( \frac{V_{\text{вод}}}{V_{\text{вод}} + E V_{\text{орг}}} \right)^n = C \left( \frac{1}{1 + E \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{вод}}}} \right)^n \quad (19)$$

Экстракция считается практически полной, когда  $C_n$  достаточно мало.

Ниже показано изменение содержания экстрагируемого компонента в водном растворе при коэффициенте распределения, равном 4: Последовательность

экстракции

	До экстракции, %	После экстракции, %
1-я	100	20
2-я	20	4
3-я	4	0,8
4-я	0,8	0,16

Как видно, после четырех экстракций даже при таком небольшом коэффициенте распределения экстрагируемое вещество практически почти полностью извлекается из водного раствора. В большинстве случаев для аналитических целей бывает достаточно 2-3 экстракций. В особо сложных случаях для разделения многих компонентов приходится применять многократную противоточную экстракцию. Экстрагирование в сочетании с физико-химическими методами определения в настоящее время широко применяется в практике научно-исследовательских и промышленных лабораторий. Применение экстракции позволяет извлекать вещества из очень разбавленных растворов, при этом экстрагируемое вещество количественно выделяется в чистом виде. Кроме того, экстракция дает возможность выделять и разделять вещества трудно или вовсе не разделяемые другими методами.

Предложены способы экстракции большинства элементов и многих классов соединений. В качестве факторов, влияющих на процесс извлечения, широко используют комплексообразование и регулирование pH (рисунок 7.2,б). Примеры использования различных лигандов для раздельного извлечения дитизонатов некоторых металлов хлороформом приведены в таблице 7.2.

Таблица 7.2. - Извлечение хлороформом дитизонатов металлов

Условия в водном растворе	Ионы металлов, извлекаемые в виде дитизонатов
Основной раствор, содержащий $\text{CN}^-$ Кислый раствор, содержащий $\text{CN}^-$ Кислый раствор, содержащий $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{Rb}^{2+}$ $\text{Sn}^{2+}$ $\text{Tl}^+$ $\text{B}^{3+}$ $\text{Hg}^{2+}$ $\text{Cu}^{2+}$ $\text{Ag}^+$ $\text{Pd}^{\text{IV}}$ $\text{Sn}^{2+}$ $\text{Zn}^{2+}$

Следовательно, если из пробы анализируемого раствора извлекать дитизонаты в присутствии  $\text{CN}^-$  -ионов, то из основного раствора в хлороформный слой перейдут  $\text{Rb}^+$   $\text{Sn}^{2+}$   $\text{Tl}^+$   $\text{B}^{3+}$ , а из кислого —  $\text{Hg}^{2+}$   $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Ag}^+$ , если во вторую пробу этого же раствора ввести  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  -ионы, то в хлороформный слой перейдут  $\text{Pd}^{\text{IV}}$   $\text{Sn}^{2+}$   $\text{Zn}^{2+}$ .

Варьирование условий экстракции открывает широкие возможности для аналитического применения ее с целью разделения и отделения различных ионов друг от друга. Здесь указано несколько примеров влияния условий экстракции на ее результат:

а) алюминий может быть отделен от железа и титана экстракцией хлороформом оксихинолятных комплексов этих металлов (при  $\text{pH} = 5$  в хлороформный слой экстрагируется только оксихинолят алюминия);

б) никель и кобальт могут быть отделены от всех других металлов экстракцией хлороформом их комплексов с  $\alpha$ -бензоил-диоксимом в широком интервале  $\text{pH}$ ;

в) медь от многих металлов может быть отделена экстракцией гексанолом при  $\text{pH} = 7$  в виде комплекса с бэтакупроионом;

г) титан от железа и алюминия можно отделить экстракцией хлороформом при  $\text{pH} = 5,3$  его комплекса с 8-оксихинальдином; от ниобия и тантала титан можно отделить экстракцией изоамиловым спиртом из раствора, содержащего тартрат аммония, купферонатного комплекса титана при  $\text{pH} = 5$ .

## Лекция 8. ХРОМАТОГРАФИЯ

1. Классификация хроматографических методов
2. Ионообменная хроматография
3. Применение хроматографических методов разделения веществ в аналитической химии

### 1. Классификация хроматографических методов

Хроматографический метод был открыт в 1903 г русским ученым М. С. Цветом. Этот метод получил широкое распространение и применение благодаря простоте, удобству и большой эффективности.

Важнейшие проблемы, решаемые этим методом, следующие:

- 1) разделение сложной смеси на ее компоненты;
- 2) определение идентичности и однородности химических соединений;
- 3) количественное определение одного или нескольких компонентов сложной смеси;
- 4) определение молекулярной структуры веществ.

Хроматографический метод настолько надежен, что вещество можно считать однородным, если не удастся разделить его этим методом.

Метод адсорбционного хроматографического разделения основан на движении жидкой или газообразной фазы сквозь неподвижный слой сорбента (твердая фаза), состоящий из дискретных элементов — зерен или волокон, обладающих большой суммарной поверхностью. Разделение возникает вследствие хотя бы ничтожной разницы в адсорбируемости или в кинетике сорбции и десорбции компонентов смеси; обычно имеет место и то, и другое. При движении разделяемой смеси сквозь слой сорбента в хроматографической колонке элементарные акты сорбции и десорбции многократно повторяются.

Многokратное повторение этих процессов является характерной особенностью хроматографического метода, оно создает необходимые условия для разделения сложных смесей с весьма близкими свойствами. Сорбционная способность зависит как от химической природы того или иного компонента смеси, так и от химического и физического состава адсорбента.

Эффективность хроматографического метода определяется различной сорбируемостью веществ и скоростью передвижения зон при промывании колонки растворителем. Поэтому особое внимание необходимо обращать на выбор подходящих сорбентов и растворителей для каждого случая.

Компоненты анализируемой смеси при хроматографическом разделении распределяются между подвижной и неподвижной фазами. Наличие двухфазной системы обязательно для любого варианта хроматографического метода, такая система имеет место почти во всех физических методах разделения смесей, например в экстракции. Особенностями хроматографического метода является распределение компонентов разделяемой смеси между фазами, одна из которых — неподвижная большая поверхность, а другая — поток, фильтрующийся через неподвижный слой.

Существуют различные варианты хроматографического метода. Общепринята классификация по методике проведения эксперимента (проявительная, фронтальная, вытеснительная) и по агрегатному состоянию фаз (таблица 8.1).

Таблица 8.1 - Классификация хроматографических методов по агрегатному состоянию фаз

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	Наименование метода	Возможные варианты метода
Твердая	Жидкая	Абсорбционная хроматография жидкостей и растворов; ионообменная хроматография Осадочная хроматография Газовая адсорбционная хроматография	Окислительно-восстановительная хроматография; адсорбционно-комплексобразовательная; тонкослойная
Твердая	Газообразная	Жидкостная распределительная хроматография	Хроматермография, теплодинамический метод
Жидкая	Жидкая	Газо-жидкостная распределительная хроматография	Колоночная; бумажная; одномерная, двумерная, круговая; метод обращенных фаз; электрофоретическая; тонкослойная
Жидкая	Газообразная		Хроматография газов, жидкостей, ступенчатая, капиллярная

*Ионообменная хроматография* - основана на явлении обмена ионов, находящихся в растворе, и ионов, адсорбированных твердым адсорбентом.

*Адсорбционная хроматография* основана на различной адсорбируемости компонентов смесей, связанной с особенностями их строения и состава.

*Распределительная хроматография* основана на явлении распределения растворенных веществ между двумя несмешивающимися растворителями, т. е. используются различия в коэффициентах распределения определяемых веществ между двумя несмешивающимися, жидкими фазами — подвижной и неподвижной.

*Осадочная хроматография* основана на различной растворимости в данном растворителе образующихся осадков.

## 2. Ионообменная хроматография

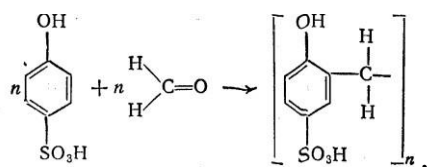
В ионообменной хроматографии в качестве твердых адсорбентов применяют ионообменные смолы, или иониты. Они относятся к группе высокомолекулярных соединений, характеризующихся:

1) трехмерной пространственной структурой макромолекул, обуславливающей способность их противостоять растворяющему действию тех рабочих сред, с которыми они приводятся в соприкосновение, а также устойчивость по отношению к химическим, термическим и механическим воздействиям;

2) наличием присоединенных к структурному скелету смолы диссоциирующих групп, придающих ионитам свойства кислот (катиониты) или оснований (аниониты).

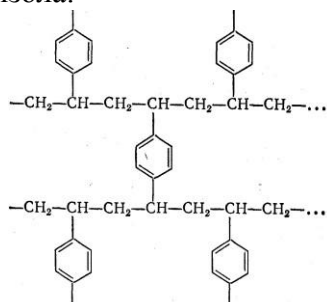
Катионитами называют смолы, поглощающие катионы, а анионитами смолы, поглощающие анионы. Применяются также амфотерные иониты, или амфолиты, способные поглощать одновременно катионы и анионы.

Примером катионита служит смола, получаемая при конденсации фенолсульфо-кислоты с формальдегидом:

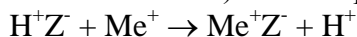


где  $n$  — число, достигающее 2500.

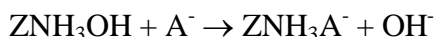
Такую же структуру имеет катионит, получаемый конденсацией стирола и дивинилбензола:



Вместо ионов водорода в молекулы этой смолы могут быть введены другие группы:  $-\text{SH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{PO}_2\text{H}$  и др. При взаимодействии катионов со смолой  $\text{HZ}$  (где  $Z$  - остаток смолы) может происходить процесс обмена:



Катион металла при этом удерживается молекулой смолы. К таким катионитам относятся смолы марок СБС-1, КУ-1, КБ-4, сульфуголь и др. Если при конденсации сульфогруппу заменить группой  $-\text{NH}_2$  или другой подобной, то такая смола вступает в реакцию с анионами:



К анионитам относятся смолы АН-1, ЭДЭ-10П, ММГ-1 и др. Свойствами ионитов обладают также многие природные вещества: минеральные иониты (цеолиты, алюмосиликаты), угли (некоторые сорта каменных углей, мягкие и твердые бурые угли и др.).

Каждый ионит способен поглощать лишь определенное количество ионов. Эта величина называется *емкостью ионита*. Емкость выражают обычно в миллиграммах или миллиграмм-эквивалентах сорбируемого иона на единицу объема или массы ионита. Для большинства ионитов емкость составляет от 1 до 6-8 мг-экв/г. Она сильно зависит от условий сорбции. Например, емкость сульфифенольноформальдегидной смолы по натрию при  $\text{pH} = 3$  равняется 2 мг-экв/г, а при  $\text{pH} = 13$  составляет 5,2 мг-экв/г. Емкость ионита за-

висит от природы сорбируемого иона, например сульфуголь обладает по натрию емкостью 3,2 мг-экв/г, а по кальцию — 1 мг-экв/г, а также от способа его обработки.

Различают *весовую* (мг-экв/г), *объемную* (мг-экв/мл, мг-экв/см<sup>3</sup> или г-экв/м<sup>3</sup>), *общую*, или *полную*, и *рабочую* емкости (емкость до проскока) ионита. Емкость вычисляют на единицу объема набухшего ионита. На емкость ионита влияет рН раствора, размер его зерен, число функциональных групп в каркасе ионита, размер поглощаемых молекул или ионов.

Поглощение ионов ионитами может быть осуществлено в статических или динамических условиях. В первом случае ионит непосредственно помещают в исследуемый раствор, и между содержанием определяемых ионов в растворе и ионите возникает равновесие. Во втором случае исследуемый раствор пропускают через слой ионита, при этом равновесия не наступает, так как по мере продвижения вниз раствор проходит сквозь свежие порции ионита. В аналитической практике в большинстве случаев используется динамическая обработка ионитов. В ряде случаев поглощение ионитами можно проводить так, чтобы происходило селективное поглощение одного из ионов. Например, хром и марганец можно отделить от железа, алюминия, никеля и ряда других катионов, окислив хром и марганец до высших степеней валентности и пропустив полученный раствор через катионитную колонку. При этом железо и другие катионы поглощаются катионитом, а хром и марганец в виде анионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{MnO}_4^-$  проходят через колонку и могут быть определены в растворе.

Ионы, поглощенные ионитом, могут быть вытеснены (элюированы) соответствующим веществом. Например, для элюирования катионов, поглощенных катионитом, его можно обработать раствором кислоты. При этом ионы металла переходят в раствор, а ионы водорода поглощаются катионитом.

### **3. Применение хроматографических методов разделения веществ в аналитической химии**

Для селективного разделения катионов широко применяется метод *селективного элюирования*. Подбирая состав и кислотность элюирующего раствора, можно удалять из колонки одни ионы, оставляя в адсорбированном состоянии другие. Так, галлий и свинец могут быть сорбированы вместе на колонке из катионита СБС. Если колонку промыть 3 н. раствором ацетата аммония, то в элюат переходят только ионы свинца, а галлий остается на катионите. После полного вымывания свинца применяют для элюирования раствор 1,3 н. хлористоводородной кислоты, при этом элюируются ионы галлия.

На этом же катионите можно осуществить отделение бериллия от алюминия и меди. При пропускании хлоридов бериллия и алюминия через катионит, переведенный в аммиачную форму, бериллий и алюминий адсорбируются катионитом. Если катионит промывать раствором карбоната аммония, в элюат будут переходить только ионы бериллия, которые затем определяют в этом растворе. Для элюирования алюминия применяют хлористоводородную кислоту. В полученном растворе может быть определен алюминий. Бериллий отделяют от меди, применяя метод, основанный на другом принципе. К раствору бериллия и меди добавляют карбонат аммония, с которым эти ионы дают комплексы  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и  $[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ . При пропускании смеси полученных ионов через катионитную колонку ионы меди сорбируются катионитом, а ионы бериллия остаются в растворе. Затем медь можно элюировать раствором хлористоводородной кислоты. В некоторых случаях, если сорбируемые катионы достаточно отличаются по сорбционным свойствам, можно последовательно элюировать их из раствора одним и тем же растворителем.

На рисунке 8.1 приведена кривая ионообменного разделения некоторых редкоземельных элементов, сорбированных катионитом, при промывании цитратным буферным раствором. Как видно из рисунка, в первую очередь элюируются ионы церия, затем лютеция и других, последними элюируются ионы европия и самария.

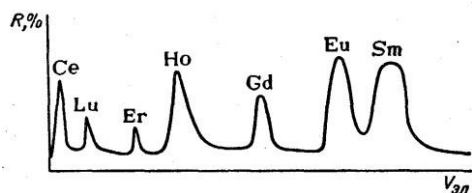


Рисунок 8.1 - Кривая ионообменного разделения некоторых редкоземельных элементов

В некоторых случаях для ионного разделения используют адсорбционно-комплексобразовательные колонки. В одних колонках применяют смолы, содержащие комплексобразователи — *o*-оксихинолин, дитизон, хромотроповую кислоту и другие реагенты. Катиониты с дитизоном оказались селективными по отношению к свинцу, с хромотроповой кислотой — селективными по отношению к титану. В других колонках применяют уголь, который предварительно насыщают соответствующим реагентом, например диметилглиоксимом,  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом, некоторыми гетерополикислотами и другими реагентами. Угольно-диметилглиоксимовая колонка может быть использована для отделения ионов никеля от ионов кобальта,  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтоловая колонка - для отделения ионов цинка и кадмия от ионов меди, железа и никеля.

Метод разделения на ионообменных колонках может быть с успехом применен для отделения и разделения органических веществ. Так, в сульфитной колонке хорошо поглощаются альдегиды, которые затем могут быть элюированы раствором хлорида натрия. Ионы стрептомицина способны замещать ионы натрия в катионите колонки. Аминокислоты сорбируются анионитами и могут быть элюированы раствором аммиака. При этом в различных порциях элюата обнаруживаются разные аминокислоты. Например, для вофатита порядок вытеснения аминокислот следующий: аспаргиновая кислота, серин, глутаминовая кислота, глицин, аланин, валин, лейцин. Таким образом, методом ионного обмена могут быть разделены различные аминокислоты, что трудно осуществить другими химическими и физико-химическими методами.

Ионный обмен в аналитических целях проводят обычно в динамических условиях. В нижнюю часть ионообменной колонки помещают стеклянную вату или впаивают пористую стеклянную пластинку для задержания мелких частиц ионита. Для заполнения колонки отбирают отсеиванием частицы подходящего для исследования ионита размером 0,1- 0,2 мм. Более мелкие частицы затрудняют прохождение растворов через колонку, а более крупные снижают емкость колонки.

Применяемый ионит рекомендуется перед заполнением колонки обработать соответствующим образом. Например, катиониты промыть раствором хлористоводородной кислоты, а затем многократно раствором солей натрия или аммония. Для анионитов применяют другую обработку в зависимости от природы ионита и назначения колонки. Подготовленный ионит тщательно промывают водой и вместе с водой сливают в колонку так, чтобы он образовал в колонке слой толщиной 30-40 см. После этого колонка готова к работе. Слой ионита должен быть все время под водой. Подготовленный анализируемый раствор пропускают через колонку со скоростью от 2 до 5 мл в 1 мин.

В зависимости от поставленной задачи раствор, выходящий из колонки, сохраняют или выбрасывают. После пропускания всего анализируемого раствора колонку сразу же многократно промывают водой. Затем через колонку пропускают элюирующий раствор и элюат собирают для дальнейшего анализа. Как видим, операция разделения методом ионного обмена несложна. Успех ее решают правильный подбор ионита, реакции анализируемого раствора, элюирующего раствора и условий сорбции и элюирования.

Метод отделения ионным обменом широко применяют не только в аналитической химии, но и для решения ряда производственных задач: очистки воды, извлечения следов металлов, очистки растворов сахара, в медицине, пищевой промышленности и др.

# МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ

## РАБОТ

### 1. МЕТОДЫ АБСОРБЦИОННОГО ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

#### Теоретическая часть

#### 1. Сущность колориметрического анализа

Колориметрия - один из наиболее простых методов фотометрического анализа. Она основана на измерении поглощения света окрашенными растворами в видимой части спектра. Колориметрический метод анализа был предложен русским химиком В. М. Сергиным в 1795 г.

Растворы многих веществ имеют характерную окраску, обусловленную избирательным поглощением света ионами или молекулами. Например, окрашены комплексы  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{CrO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$  и некоторые другие. Нередко окрашивание появляется уже при растворении вещества в воде. Однако чаще окраску вызывают, прибавляя к раствору реактив, взаимодействующий с определяемым элементом или ионом. Так, собственная окраска ионов  $\text{Cu}^{2+}$  недостаточно интенсивна для колориметрирования. Поэтому, определяя содержание меди, на раствор действуют избытком  $\text{NH}_4\text{OH}$ , в результате чего получается комплексный ион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  интенсивно-синего цвета.

Измеряя светопоглощение окрашенного раствора или сравнивая полученную окраску с окраской раствора известной концентрации, определяют содержание окрашенного вещества в анализируемом растворе.

Зависимость между интенсивностью окраски раствора и содержанием в нем окрашенного вещества описывается законом Бугера - Ламберта - Бера и выражается уравнением

$$I = I_0 10^{-\varepsilon Cl}, \quad (1)$$

Где  $I$  - интенсивность потока света, прошедшего через раствор;

$I_0$  - интенсивность потока света, падающего на раствор;

$\varepsilon$  - коэффициент поглощения света - постоянная величина, зависящая от природы растворенного вещества (молярный коэффициент поглощения);

$C$  - молярная концентрация окрашенного вещества в растворе;

$l$  - толщина слоя светопоглощающего раствора, см.

Физический смысл закона Бугера - Ламберта - Бера состоит в следующем. *Растворы, одного и того же окрашенного вещества при одинаковой его концентрации и толщине слоя, а также при прочих данных условиях поглощают одну и ту же долю падающего на них света.* Иначе говоря, светопоглощение таких растворов одинаково.

Если прологарифмировать приведенное выше уравнение и изменить знаки на обратные, то оно принимает следующий вид:

$$\lg(I_0/I) = \varepsilon Cl, \quad (2)$$

Величина  $\lg(I_0/I)$  является важнейшей характеристикой окрашенного раствора, ее называют *оптической плотностью раствора (D)* (абсорбционностью):

$$D = \lg(I_0/I) = \varepsilon Cl, \quad (3)$$

Следовательно, *оптическая плотность раствора (абсорбционность) прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества и толщине слоя раствора.*

Это означает, что при одинаковой толщине слоя раствора и других равных условиях оптическая плотность тем больше, чем выше концентрация в растворе окрашенного вещества.

Из этого вытекает вывод, очень важный для колориметрического анализа. Если сравнивают два раствора с различной концентрацией какого-нибудь окрашенного вещества, то одинаковая интенсивность окраски этих растворов достигается при толщине их слоев, обратно пропорциональной концентрациям.

Отношение интенсивности монохроматического потока излучения, прошедшего через исследуемый объект, к интенсивности первоначального потока излучения называют *прозрачностью* или *пропусканием* ( $T$ ) раствора:

$$T = I_0/I = 10^{-\epsilon Cl}, \quad (4)$$

Между оптической плотностью (абсорбционностью)  $D$  и пропусканием  $T$  существует соотношение

$$D = -\lg T, \quad (5)$$

а если  $T$  выражают в процентах, то

$$D = \lg(1/T) \cdot 100 \text{ или } D = 2 - \lg T. \quad (6)$$

Для определения концентрации  $C$  окрашенного раствора обычно измеряют его оптическую плотность  $D$  с помощью фотоэлектрического колориметра. При этом световой поток, проходя через кювету с анализируемым окрашенным раствором, попадает на фотоэлемент. Последний превращает световую энергию в электрическую, и возникающий электрический ток измеряют чувствительным гальванометром. Сила электрического тока, возникающего при действии световой энергии на фотоэлемент, прямо пропорциональна интенсивности освещения.

Помимо оптической плотности испытуемого раствора  $D_{\text{исп}}$ , измеряют (при одинаковой толщине слоя) оптическую плотность стандартного раствора  $D_{\text{ст}}$ , концентрация которого точно известна.

Концентрацию испытуемого раствора вычисляют по формуле

$$C_{\text{исп}} = (D_{\text{исп}}/D_{\text{ст}}) C_{\text{ст}}, \quad (7)$$

Все изложенное выше относится главным образом к прохождению через раствор монохроматического света и к его поглощению окрашенными растворами. Однако и при прохождении через растворы обычного («белого») света, состоящего из лучей с различной длиной волн, интенсивность окраски изменяется в зависимости от концентрации и толщины слоя раствора по закону Ламберта - Вера. Этот закон используют не только для колориметрических определений, основанных на измерении оптической плотности растворов, но также и для определений, основанных на сравнении окрасок растворов.

Допустим, что имеются два раствора одного и того же вещества с различной концентрацией. Обозначим концентрацию первого раствора через  $C_1$  а толщину слоя его - через  $l_1$ . Интенсивность окраски слоя  $I_1$  прямо пропорциональна концентрации раствора и толщине слоя:  $I_1 = C_1 l_1$ , интенсивность окраски сравниваемого слоя второго раствора  $I_2$  соответственно равна  $I_2 = C_2 l_2$ . Если интенсивности окраски наблюдаемых слоев одинаковы, получим  $I_1 = I_2$  или  $C_1 l_1 = C_2 l_2$ .

Следовательно, *при равенстве окрасок произведения концентрации на толщину слоя одинаковы для обоих растворов.*

Имея в виду испытуемый и стандартный растворы, можно написать:

$$C_{\text{исп}} l_{\text{исп}} = C_{\text{ст}} l_{\text{ст}} \text{ или } C_{\text{исп}} = C_{\text{ст}} l_{\text{ст}} / l_{\text{исп}}. \quad (8)$$



Таким образом, зная концентрацию стандартного раствора, легко вычислить концентрацию испытуемого.

Следует иметь в виду, что закон Бугера - Ламберта - Бера справедлив для весьма разбавленных растворов и область применения его ограничена рядом факторов (изменением концентрации водородных ионов, присутствием посторонних электролитов, разбавлением раствора или изменением его температуры).

Выполнение колориметрических определений требует соблюдения определенных условий.

1. Испытуемый и стандартный растворы готовят совершенно одинаковым способом и в одинаковых сосудах; реактивы прибавляют одинаковой последовательности. Температура сравниваемых растворов также должна быть одинакова.

2. Перед прибавлением реактива, вызывающего окраску, оба раствора должны быть бесцветны. При необходимости нежелательную окраску устраняют.

3. Если испытуемый раствор содержит какие-нибудь примеси, то и к стандартному раствору добавляют такое же количество этих примесей.

4. Интенсивность измеряемой окраски не должна быть у растворов ни слишком малой, ни слишком большой.

5. Необходимо, чтобы окраска растворов была достаточно устойчивой в течение всего времени, необходимого для колориметрирования. Обычно окраски сравнивают сейчас же после приготовления торов.

Колориметрия обладает рядом преимуществ перед гравиметрией. Колориметрические определения выполняют гораздо быстрее. Если в гравиметрическом анализе химическая реакция является только началом определения, за которым следует ряд длительных операций, то в колориметрии после химической реакции сразу идет сравнение окрасок. Колориметрия отличается высокой чувствительностью. Например, в 50 мл раствора она позволяет обнаружить  $1 \cdot 10^{-5}$  г марганца в виде  $MnO_4^-$ . Только при определении больших количеств того или иного иона гравиметрический и титриметрический методы дают более точные результаты.

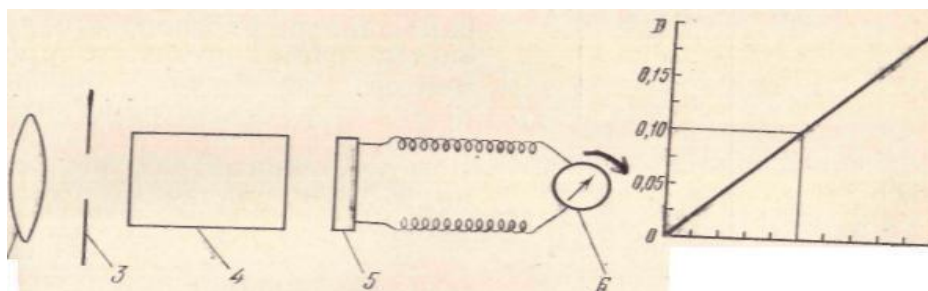
Благодаря быстрой определений, простоте методики, чувствительности и специфичности многих реакций, применяемых в колориметрии, она получила широкое распространение. Чаще всего ее применяют для определений микроколичеств (следов, примесей) различных элементов в почвах, растительном материале, рудах, сплавах, химических реактивах.

## 2. Фотоколориметрические методы

Фотоколориметрические методы оценки интенсивности окраски растворов основаны на использовании фотоэлемента. В последнем слой полупроводника (например, селена, сульфида серебра или другого вещества) нанесен на металлическую пластинку. Световой поток, попадая в фотоэлемент, возбуждает электрический ток, сила которого определенным образом зависит от интенсивности освещения. Непосредственное наблюдение окраски заменяется показаниями гальванометра.

Существуют фотоэлектроколориметры двух типов: *прямого действия* (с одним оптическим плечом) и *дифференциальные* (с двумя оптическими плечами, называемые иначе колориметрами с оптической или электрической компенсацией). Первые имеют один фотоэлемент, вторые - два.

На рис. 1 показана принципиальная схема фотоколориметра с одним фотоэлементом. От электрической лампы 1 свет проходит последовательно через конденсатор 2, регулируемую диафрагму 3 (иногда, светофильтр), кювету с окрашенным раствором 4 и



попадает на фотоэлемент 5. Силу возникающего в нем тока измеряют гальванометром 6.

Рис. 1. Электрофотоколориметр прямого действия:

1 – источник света; 2 – конденсор; 3 – регулирующая диафрагма; 4 – кювета с окрашенным раствором; 5 – фотоэлемент; 6 – гальванометр.

Одноплечие фотоколориметры нормально работают только при постоянной интенсивности света. Но даже небольшие колебания тока в цепи резко изменяют силу света у лампы накаливания. Поэтому одноплечие фотоколориметры требуют отдельного источника тока. Часто для питания их лампы применяют стабилизатор тока. По показанию стрелки гальванометра находят оптическую плотность (абсорбционность) испытуемого раствора ( $D_{исп}$ ). Кроме того, определяют оптическую плотность стандартного раствора ( $D_{ст}$ ). Концентрацию испытуемого раствора вычисляют по формуле (7).

Иногда вместо этого находят оптические плотности (абсорбционности) целой серии стандартных растворов с постоянно увеличивающимися концентрациями определяемого иона. По найденным величинам строят калибровочный график (рис. 1), который и служит для графического нахождения концентрации иона в испытуемом растворе.

Более совершенны фотоэлектрические колориметры с двумя фотоэлементами, например, колориметры ФЭК-М, ФЭК-56, ФЭК-56М. Получаемые с их помощью отсчеты меньше зависят от колебаний тока в цепи.

Оптическая схема двухплечих фотоэлектроколориметров типа ФЭК-М показана на рис. 2. От источника света 1 световые лучи идут в двух противоположных направлениях, отражаясь зеркалами 2 и 2', проходят через светофильтры 3 и 3', две кюветы с растворами 4 и 4' и попадают на селеновые фотоэлементы 5 и 5'. При одинаковом освещении обоих фотоэлементов стрелка гальванометра не отклоняется, т. е. находится на нулевом делении шкалы.

Кроме того, на пути левого пучка света, падающего на фотоэлемент 5, расположены нейтральные клинья 6 и 7, а на пути правого пучка света, падающего на фотоэлемент 5', находится щелевая диафрагма 8, связанная с двумя отсчетными барабанами. Каждый из них имеет шкалу оптической плотности (красную) и шкалу процента светопропускания (черную). Если в одной кювете находится окрашенный раствор, а в другой – чистый растворитель, то у фотоэлементов возникает определенная разность фотоэлектрических токов, которую, измеряют гальванометром. В фотоколориметрах разных марок применяют различные схемы измерений.

Двуплечие фотоколориметры особенно хороши при массовых определениях какого-нибудь элемента. Отсчеты их вполне объективны и не зависят от индивидуальных особенностей аналитика. Тем не менее они тоже не лишены недостатков. Например, им при-

сущее явление «утомления»: чувствительность фотоэлементов зависит от спектральной характеристики света и т. п.

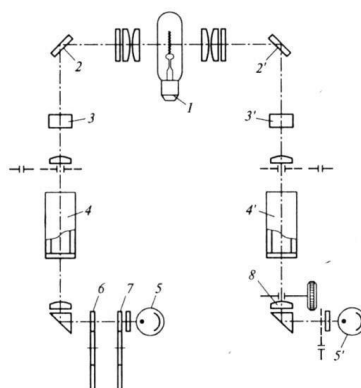


Рис 2. Оптическая схема дифференциальных фотоэлектроколориметров типа ФЭК-М:

1– источник света; 2 и 2' – зеркала; 3 и 3' – светофильтры; 4 и 4' – кюветы с растворами; 5 и 5' – фотоэлементы; 6 и 7– нейтральные клинья; 8– щелевая диафрагма.

Необходимость применения светофильтров при колориметрировании обусловлена следующими причинами. Известно, что свет, проходящий через окрашенный раствор, не является монохроматическим, т. е. не представляет собой света определенной длины волны. Он состоит из лучей более или менее широкой области спектра. Окрашенный раствор поглощает не все лучи спектра в одинаковой степени. Часть лучей света поглощается раствором сильно, а другая часть - почти совсем не поглощается. Иначе говоря, окрашенные соединения избирательно поглощают видимые лучи и в видимом спектре этих соединений наблюдаются полосы поглощения.

Учитывая сложность состава проходящего света, при колориметрировании стараются выделить из сложного излучения узкую спектральную область. Достигается это при помощи монохроматических светофильтров, которые представляют собой прозрачные пластинки, окрашенные в различные цвета. Светофильтры пропускают из сложного излучения лишь ту часть спектра, которая поглощается окрашенным раствором, но задерживают остальную часть его. В действительности это не обеспечивает полной монохроматичности полученного светового потока. Однако при помощи светофильтров удастся выделить ту спектральную область, в которой расположен максимум поглощения в спектре исследуемого вещества. Правильный подбор светофильтров имеет большое значение для результатов колориметрического определения. Светофильтр должен иметь окраску, дополнительную к окраске анализируемого раствора. Ориентировочно светофильтры подбирают по следующей схеме:

Окраска раствора	Окраска свето-фильтра	Окраска раствора	Окраска свето-фильтра
Синяя	Желто-зеленая	Желто-зеленая	Фиолетовая
То же	Желтая	Желтая	Синяя
Зелено-синяя	Оранжевая	Оранжевая	Зелено-синяя
Сине-зеленая	Красная	Красная	Сине-зеленая
Зеленая	Пурпурная	Пурпурная	Зеленая

Более точно светофильтр, пригодный для того или иного случая колориметрирования, подбирают опытным путем. В результате применения светофильтров увеличивается точность измерений оптической плотности (абсорбционности) растворов.

## Применение фотометрического анализа

Определение меди в растворе с помощью фотоэлектрического колориметра.

Определение содержания  $\text{Cu}^{2+}$  в растворах представляет большой практический интерес. Соли меди широко применяют в сельском хозяйстве как ядохимикаты. Кроме того, ион  $\text{Cu}^{2+}$  входит в состав медных микроудобрений.

Колориметрические определения меди выполняют аммиачным, ферроцианидным и другими методами. Аммиачный метод основан на образовании ионом  $\text{Cu}^{2+}$  с аммиаком комплекса  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , окрашенного в интенсивно-синий цвет. Окраска его достаточно устойчива, колориметрировать раствор можно любым из рассмотренных способов, в том числе и с помощью фотоэлектрического колориметра ФЭК-М (рис. 3), отличающегося простотой и надежностью.

Перед определением концентрации меди в растворе необходимо построить калибровочный график, пользуясь специальным раствором и стандартным раствором соли меди.

Приготовление раствора сравнения для построения калибровочного графика. 10 мл разбавленного (1 : 3)  $\text{NH}_4\text{OH}$  переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют одну каплю концентрированной серной кислоты (пл. 1,84 г/см<sup>3</sup>) и доводят дистиллированной водой до метки (нулевой раствор).

**Приготовление стандартного раствора соли меди.** 3,927 г химически чистого сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, растворяют, приливают 5 мл концентрированной серной кислоты (пл. 1,84 г/см<sup>3</sup>) и доводят водой до метки. В 1 мл этого раствора содержится 1 мг иона  $\text{Cu}^{2+}$ .

Оптическую плотность (абсорбционность) растворов измеряют на фотоэлектрическом колориметре ФЭК-М различными способами. Наиболее простой из них (способ нулевого отсчета на правом барабане) состоит в следующем.

В правый и левый пучки света при помощи держателей 1 (рис. 3) помещают кюветы с раствором сравнения. Индекс правого барабана 2 устанавливают на нулевом делении шкалы оптической плотности. Затем вращением фотометрических клиньев 5 и 4 устанавливают стрелку гальванометра 7 на нуль сначала грубо при положении переключателя 6 на цифре «1», а затем - точно при положении его на цифре «2». После этого в первый пучок света помещают кювету с окрашенным раствором, убрав кювету с раствором сравнения. Стрелка гальванометра при этом отклоняется от нулевого деления. Вращением измерительных барабанов 9 ее снова устанавливают на нуль шкалы. Наконец, отсчитывают величину оптической плотности раствора на правом барабане.

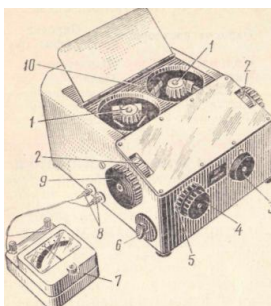


Рис. 3. Фотоэлектрический колориметр типа ФЭК-М:

1 – держатель кювет; 2 – индексы барабанов; 3 – рукоятка светофильтров; 4 – фотометрический клин точной настройки; 5 – фотометрический клин грубой настройки; 6 – рукоятка переключателя чувствительности; 7 – гальванометр; 8 – гнезда для включения гальванометра; 9 – измерительный барабан; 10 – рукоятка шторки, перекрывающая световые пучки.

Познакомившись с техникой работы на фотоэлектрическом колориметре ФЭК-М, приступайте к построению калибровочного графика.

**Построение калибровочного графика.** В шесть мерных колб вместимостью по 50 мл отмерьте пипетками соответственно 25, 20, 15, 10, 5 и 3 мл стандартного раствора соли меди. В каждую из колб прибавьте по 10 мл разбавленного (1 : 3) раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и доведите объемы дистиллированной водой до метки.

Измерение оптической плотности  $D$  начните с раствора, имеющего наибольшую концентрацию меди. Для этого раствор из колбы налейте в кювету с рабочей длиной 1 см, закройте кювету крышкой и измерьте оптическую плотность раствора, как описано выше, при красном светофильтре, обозначенном цифрой «4» на рукоятке 3. Измерив оптическую плотность  $D$  всех растворов, постройте калибровочный график (см. рис. 1). При этом по горизонтальной оси откладываете известные концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (т. е. 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1; 0,06 мг меди в 1 мл), а по вертикальной - соответствующие им оптические плотности (абсорбционность) растворов.

**Ход определения меди в исследуемом растворе.** В мерную колбу вместимостью 50 мл возьмите для анализа немного испытуемого раствора, который может содержать от 0,01 до 0,5 мг  $\text{Cu}^{2+}$ . Прибавьте в колбу 1 каплю концентрированной серной кислоты (пл. 1,84 г/см<sup>3</sup>), нейтрализуйте разбавленным (1:3)  $\text{NH}_4\text{OH}$ , приливая его по каплям до появления мути. Прилейте еще 10 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  и доведите объем в колбе водой до метки.

Раствор тщательно перемешайте, наполните им кювету с рабочей длиной 1 см и измерьте оптическую плотность его на правом барабане при красном светофильтре, т. е. при тех же условиях, при каких был получен калибровочный график.

Зная величину оптической плотности, найдите по калибровочному графику концентрацию иона  $\text{Cu}^{2+}$  в миллиграммах на 1 мл раствора. Умножив ее на объем всего анализируемого раствора (50 мл), вычислите общую массу меди.

## 2. АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

### Теоретическая часть

#### 1. Сущность спектрофотометрического анализа, область его применения

Спектрофотометрический анализ, как и колориметрический, основан на законе светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера, но объединяет главным образом методы, основанные на измерении поглощения растворами монохроматических излучений. Преимущество использования монохроматических излучений состоит в том, что при этом повышается точность определений, измерение светопоглощения в узком участке спектра позволяет установить более строгую пропорциональность между концентрацией определяемого компонента и показателями прибора-спектрофотометра.

Различия в устройстве оптических приборов, применяемых для спектрального разложения света, делают возможным спектрофотометрический анализ в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра.

Использование монохроматического излучения дает возможность выбрать участок спектра, где светопоглощение системы мало зависит от колебаний pH, солевого состава и

других факторов. Использование монохроматического излучения позволяет проводить измерения в присутствии посторонних веществ, поглощающих свет в областях спектра, близких к максимуму поглощения определяемого компонента. Применение монохроматического излучения повышает специфичность абсорбционных фотометрических определений.

При спектрофотометрических определениях, как и в колориметрии, используют реакции, дающие соединения с большими поглощающими свойствами, преимущественно - реакции комплексообразования. Поэтому спектрофотометрические определения обычно складываются из двух стадий: выполнения химической реакции и измерения поглощения полученного раствора на спектрофотометре. Большинство спектрофотометров позволяет измерять как пропускание (Т), так и оптическую плотность (абсорбционность) раствора (D). Поэтому для вычисления концентрации определяемого вещества используют несколько методов.

Графический метод основан на использовании калибровочного графика, построенного в координатах  $D - C$ . Как и в колориметре сначала измеряют оптическую плотность (абсорбционность) эталонных (стандартных) растворов при определенной длине волны а затем – анализируемого раствора. По калибровочному графику находят концентрацию вещества.

Если анализируемый раствор подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера, то готовят только два раствора: эталонный с концентрацией вещества  $C_0$  и исследуемый с концентрацией –  $C_x$ . По результатам измерения вычисляют концентрацию определяемого вещества

$$C_x = D_x C_0 / D_0, \quad (1)$$

где  $D_x$  и  $D_0$  – оптическая плотность анализируемого и эталонного растворов.

Иногда вычисляют концентрацию вещества по известному коэффициенту погашения раствора.

Спектрофотометрический анализ применяют для определения в растворах небольших концентраций одного компонента (алюминия, марганца, молибдена, кобальта, свинца) или нескольких компонентов при совместном присутствии (кобальта и никеля, хрома и марганца, висмута и свинца). Метод используют для определения микроколичеств одного компонента (например, меди) на фоне макроколичеств других компонентов (например, никеля и кобальта).

Абсорбционные фотометрические методы служат для исследования равновесий в растворах, реакций гидролиза, определения состава и констант устойчивости комплексных соединений.

## 2. Основные типы спектрофотометров

Из аппаратуры отечественного производства наиболее распространены одноплечие спектрофотометры типа СФ-4, СФ-4А, СФД-2, СФ-5, СФ-16 и СФ-26, а также саморегистрирующие спектрофотометры СФ-2М, СФ-8, СФ-9, СФ-10 и СФ-14.

Нерегистрирующие - спектрофотометры СФ-4, СФ-4А, СФ-5 и СФ-16 имеют одинаковую принципиальную оптическую схему. Монохроматор их имеет диспергирующую призму, которая разлагает сплошное излучение на спектр и через выходную щель проходит лучение определенной монохроматичности. У спектрофотометров СФ-4, СФ-4А и СФ-16 кварцевая оптика позволяет измерять коэффициент пропускания и оптическую плотность прозрачных жидких (и твердых) веществ в широком диапазоне длин волн. Эти спектрофотометры используют для снятия спектров поглощения в области 1100-220 нм, т.

е. в ближайшей инфракрасной (760-1100 нм), видимой (400-760 нм) и ультрафиолетовой (185-400 нм) областях спектра.

С помощью фотоэлемента и специального усилителя последовательно сравнивают световые потоки, прошедшие через воду (или раствор сравнения) и анализируемый раствор.

Источниками излучений в этих спектрофотометрах служат водородная лампа (область 200-350 нм) и вольфрамовая лампа (видимая и ИК области). Используются сурьмяно-цезиевый и кислородно-цезиевый фотоэлементы.

Общий вид нерегистрирующих спектрофотометров СФ-4, СФ-4А и СФ-5 показан на рис. 4.

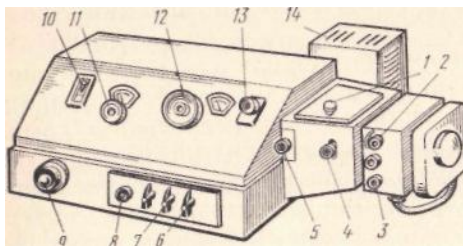


Рис. 4. Нерегистрирующие спектрофотометры СФ-4, СФ-4А и СФ-5:

1 – кюветное отделение; 2 – рукоятка шторки фотоэлемента; 3 – переключатель фотоэлементов; 4 – рукоятка для смены кювет; 5 – рукоятка блока сменных светофильтров; 6 – потенциометр чувствительности; 7 – рукоятка потенциометра темного тока; 8 – основной переключатель; 9 – рукоятка шкалы длин волн; 10 – шкала длин волн; 11 – отсчетный потенциометр; 12 – индикаторный миллиамперметр; 13 – рукоятка щели; 14 – осветитель.

### 3. Измерения на нерегистрирующих спектрофотометрах.

Нерегистрирующие спектрофотометры СФ-4, СФ-4А, СФ-5, СФ-16 и СФ-26 имеют сходную оптическую схему. На рис. 5 представлена оптическая схема наиболее распространенного и простого спектрофотометра СФ-4А. Излучение, идущее от водородной лампы накаливания 1, собирается зеркальным конденсором 2, направляется сначала на плоское зеркало 3, а затем на входную щель 12, защищенную кварцевой пластинкой 13. Далее сферическое зеркало – объектив 6 направляет излучение на кварцевую диспергирующую призму 7, разлагающую излучение на спектр. Получающийся монохроматизированный пучок излучения, лежащий в узком интервале длин волн, отражается от зеркальной (посеребренной) грани призмы и снова возвращается на сферическое зеркало 10, фокусирующее пучок на выходную (расположенную под входной) щель 12. После этого монохроматическое излучение собирается кварцевой линзой 9, проходит кювету 7 (с растворителем или анализируемым раствором) и, если шторка 4 открыта, достигает светочувствительного слоя сурьмяно-цезиевого или кислородно-цезиевого фотоэлемента 5. Кроме того, при работе в области 320-380 и 590-700 нм для поглощения рассеянного света используют стеклянные светофильтры 8.

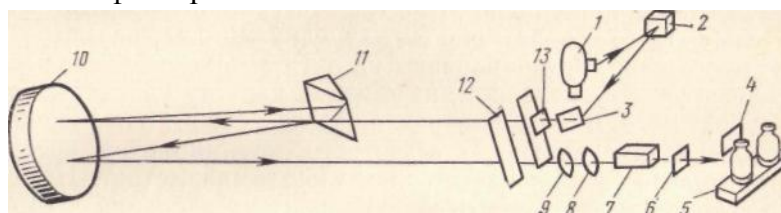


Рис. 5. Оптическая схема нерегистрирующего спектрофотометра СФ-4А:

1 – источник света; 2 – зеркальный конденсор; 3 – плоское зеркало; 4 – шторка; 5 – фотоэлемент; 6 – защитная кварцевая пластинка; 7 – кювета; 8 – светофильтры; 9 – кварцевая линза; 10 – сферическое зеркало; 11 – кварцевая диспергирующая призма; 12 – входная (и выходная) щель; 13 – защитная кварцевая пластинка.

Попадая на катод фотоэлемента, монохроматическое излучение вызывает фототок, который усиливают и измеряют на выходе усилителя компенсационным методом. Зная зависимость между компенсирующим напряжением и фототоком, градуируют шкалу отсчетного потенциометра в единицах оптической плотности (абсорбционности) и пропускания.

Поскольку в нерегистрирующих спектрофотометрах определяют относительное изменение интенсивности излучения, прибор измеряет не абсолютную величину фототока, а лишь уменьшение его при переходе от растворителя к анализируемому раствору. Поэтому, когда вместо кюветы с растворителем помещают кювету с анализируемым раствором, стрелка миллиамперметра отклоняется вправо. Ее возвращают к нулю с помощью отсчетного потенциометра, поворачивая рукоятку, и по шкале определяют значение оптической плотности.

Техника выполнения определений на нерегистрирующих спектрофотометрах СФ-4, СФ-2А и СФ-5 сравнительно проста. После включения осветителя и усилителя в электрическую сеть соблюдают следующую последовательность выполнения операций.

Кюветы с нулевым и испытуемым растворами устанавливают в кюветодержателе и помещают его в кюветное отделение 1 (см. рис. 5) так, чтобы на пути потока излучения находился нулевой раствор. Поворачивая рукоятку 9, устанавливают шкалу 10 на требуемую длину волны. Рукояткой 3 приводят в рабочее положение сурьмяно-цезиевый или кислородно-цезиевый фотоэлемент. Рукоятку 5 блока светофильтров устанавливают на указатель соответствующего светофильтра (или воздух). Основной переключатель 8 переводят в положение «Включено». Не открывая шторку 2, рукояткой потенциометра темного тока 7 устанавливают стрелку индикаторного миллиамперметра 12 на нуль. Затем открывают шторку 2 и, меняя ширину щели рукояткой 13 (или потенциометром чувствительности 6), снова приводят стрелку миллиамперметра в нулевое положение. Устанавливают на пути потока излучения кювету с анализируемым раствором, перемещая каретку с кюветодержателем рукояткой 4. Основной переключатель 8 ставят в положение «1» и, поворачивая рукоятку 11 отсчетного потенциометра, восстанавливают нулевое положение стрелки миллиамперметра. По шкале этого потенциометра отсчитывают процент пропускания  $T$  (по нижней шкале) или оптической плотности  $D$  (по верхней шкале). Определение повторяют 3-5 раз и берут среднее из полученных отсчетов.

Работая на спектрофотометрах, тщательно соблюдают все правила техники безопасности, предусмотренные инструкцией. Аккуратно обращаются с кварцевыми кюветами. Соблюдают режим включения водородной лампы и стабилизатора. Фотоэлементы переключают возможно осторожнее (поворачивая рукоятку переключателя до упора).

Применение спектрофотометрического анализа

#### **4. Спектрофотометрическое определение марганца в виде перманганата по калибровочному графику**

Определение основано на окислении марганца (II) персульфатом аммония, в присутствии нитрата серебра как катализатора, до малиново-фиолетовых перманганат-ионов. Между интенсивностью окраски раствора и концентрацией марганца существует определенная зависимость.



Анализируемый раствор не должен содержать восстановителей, в частности хлорид-ионов, препятствующих окислению марганца (II) до марганца (VII).

Оптическую плотность (абсорбционность) растворов измеряют одним из нерегистрирующих спектрофотометров.

**Приготовление эталонного (стандартного) раствора соли марганца.** Сначала готовят точно 0,1 н. раствор перманганата калия. Затем 9,1 мл этого раствора переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Полученный эталонный раствор содержит 0,1 мг марганца в 1 мл.

**Построение калибровочного графика.** В шесть мерных колб вместимостью 50 мл перенесите пипеткой соответственно 10, 12, 14, 16, 18 и 20 мл эталонного (стандартного) раствора перманганата калия. Добавьте во все колбы по 1 мл концентрированной серной кислоты (пл. 1,84 г/см<sup>3</sup>), доведите объем раствора в каждой колбе дистиллированной водой до метки, тщательно перемешайте.

Измерьте оптические плотности всех полученных растворов при длине волн 526 нм в кювете длиной 2 см. В качестве нулевого раствора используйте дистиллированную воду. По найденным величинам оптической плотности постройте калибровочный график.

**Ход определения марганца (II) в растворе.** В мерную колбу вместимостью 50 мл поместите 5 мл исследуемого раствора, содержащего 0,05 – 1,0 мг марганца, добавьте 1 мл концентрированной серной кислоты (пл. 1,84 г/см<sup>3</sup>), 0,5 мл фосфорной кислоты (пл. 1,7 г/см<sup>3</sup>) и 30 мл дистиллированной воды. Тщательно перемешайте полученный раствор, прибавьте к нему 1 мл раствора с массовой долей нитрата серебра 0,1% и 5 мл свежеприготовленного раствора с массовой долей персульфата аммония 25%.

Нагревайте смесь на водяной бане при 70-80° С до тех пор, пока малиново-фиолетовая окраска раствора не перестанет усиливаться. Затем содержимое колбы охладите, доведите объем раствора в колбе дистиллированной водой до метки, тщательно перемешайте.

Дайте раствору постоять 10-15 мин и измерьте оптическую плотность (абсорбционность) его на нерегистрирующем спектрофотометре при длине волны 526 нм в кювете длиной 2 см. В качестве нулевого раствора используйте дистиллированную воду.

Содержание марганца (II) в исследуемом растворе найдите по калибровочному графику. Повторите определение три раза и возьмите среднее.

### 3. РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

#### Теоретическая часть

##### 1. Сущность метода, его теоретические основы

Рефрактометрический анализ основан на определении концентрации веществ (а также их строения или превращений) по показателю преломления света.

Когда луч света переходит из одной прозрачной среды в другую, на границе этих сред направление его меняется, т. е. луч преломляется (рис. 6). Отношение синуса угла падения луча ( $\sin \alpha$ ) к синусу его преломления ( $\sin \beta$ ) принято называть показателем преломления  $n$ :

$$n = \sin \alpha / \sin \beta. \quad (1)$$

Показатель преломления  $n$  – постоянную для каждого вещества величину, находят по отношению к воздуху, т. е. при падении света на преломляющую среду из воздуха (величина  $n$ , найденная по отношению к пустоте, называется " абсолютным показателем преломления)

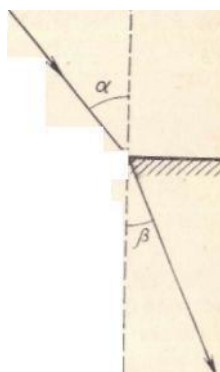


Рис. 6. Преломление луча света на границе двух прозрачных сред.

Но отдельные световые лучи (спектральные линии), входящие в состав белого света, преломляются различно. Поэтому показатель преломления зависит от длины волны падающего света: с увеличением длины волны величина  $n$  уменьшается (табл. 1).

Вследствие этого показатель преломления вещества определяют в монохроматическом свете, дающем излучение с определенной длиной волны (при помощи натриевой, ртутной или водородной ламп). В обозначение найденного показателя преломления обычно вводят индекс, показывающий, при какой длине волны света выполнялось измерение, например  $n_F$ ,  $n_D$  или  $n_C$ .

Величина показателя преломления каждого вещества зависит от температуры, поэтому в обозначение его, помимо индекса, вводят надстрочным показателем температуру в момент измерения, например  $n_F^{20}$ .

Таблица 1. Зависимость показателя преломления воды от длины волны света

Длина волны, нм	Цвет линии	Условное обозначение спектральной линии	Показатель преломления $n$ при 20°C
486,1	голубой	F	1,3371
589,3	желтый	D	1,3330
656,3	красный	C	1,3311

В агрохимическом анализе, а также при теххимическом контроле показатели преломления веществ измеряют в свете лампы накаливания или при дневном освещении. Используемые для этого приборы снабжены особым приспособлением, компенсирующим разложение (дисперсию) белого света призмой и посылающим световой поток в направлении, совпадающим с направлением желтого луча. Найденный таким способом показатель преломления почти совпадает с показателем преломления вещества, измеренным в монохроматическом желтом свете. В химических справочниках приводятся показатели преломления, измеренные в этих условиях при 20°C.

Все приборы, используемые для определения показателя преломления веществ, называются *рефрактометрами*. Но измерение с их помощью показателя преломления на границе воздух – жидкость технически неудобно. Поэтому в рефрактометрах обычно измеряют углы падения и преломления света на границе жидкость – стекло. При этом поль-

зуются так называемым методом предельного угла, сущность которого состоит в следующем.

Если луч света с большим показателем преломления  $n_1$  (по отношению к воздуху) попадает в среду с меньшим показателем преломления  $n_2$ , зависимость между ними выражается уравнением

$$n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta = \text{const.} \quad (2)$$

С увеличением угла падения постепенно увеличивается угол преломления и наступает момент, когда угол преломления достигает  $90^\circ$ , следовательно, луч света уже не входит во вторую среду, а только скользит по поверхности раздела. Такое явление называют полным внутренним отражением света. Угол падения луча, при котором оно наблюдается, называют предельным углом  $\alpha_2$ . Поскольку предельному углу соответствует угол падения луча, равный  $90^\circ$ , оказывается, что  $\sin \alpha = 1$  и уравнение (2) приобретает вид

$$n_2/n_1 = 1/\sin \alpha_2 \quad (3)$$

Следовательно, зная показатель преломления одной среды  $n_2$  и измерив предельный угол полного внутреннего отражения  $\alpha_2$ , можно определить величину показателя преломления другой среды  $n_1$ , например, раствора, анализируемого на содержание растворенного вещества.

Этот принцип используют в рефрактометрах многих конструкций, где средой с известным (высоким) показателем преломления служат призмы из специальных сортов стекла, на которые и наносят анализируемый раствор.

## 2. Область применения рефрактометрии

Показатель преломления с помощью рефрактометров определяют при анализе двойных жидких растворов в тех случаях, когда известна зависимость величины  $n$  от концентрации раствора. Часто определяют содержание ароматических и неароматических углеводов, солей в водных растворах.

В агрохимической службе рефрактометрию чаще всего используют для определения концентрации сахарозы в различных растворах и соках (применяя специальные рефрактометры – сахариметры), а в теххимическом контроле – для определения содержания растворимых сухих веществ в разного рода экстрактах, соках, пастах. Рефрактометрия – это ускоренный метод (экспресс-метод) определения содержания сахаров в плодах и овощах, поступающих для переработки на фабрики и консервные заводы: в винограде, яблоках и грушах, в свекле, арбузах, дынях, томатах, моркови. При определении качества плодов и овощей предварительно находят коэффициенты пересчета количества растворимых в воде сухих веществ на содержание сахарозы.

Рефрактометрия незаменима также при определении жирности молока, молочных продуктов, сливочного масла. Определения, основанные на измерении показателя преломления жидкостей с помощью рефрактометров, отличаются простотой, удобством, надежностью, минимальным расходом определяемых веществ, экономией времени.

Кроме того, рефрактометрия (точнее метод молекулярной рефракции) находит применение при изучении строения многих органических и некоторых минеральных соединений, служит для определения их свойств и физических констант.

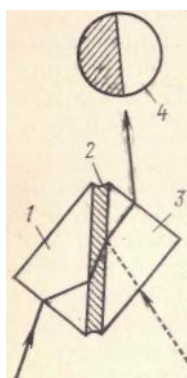
Поскольку технические продукты химической, нефтеперерабатывающей, фармацевтической и пищевой промышленности всегда содержат примеси, величины показателей преломления их отличаются от показателей преломления соответствующих индиви-

дуальных соединений. Поэтому нередко показатель преломления технического продукта является характеристикой его чистоты (предусмотренной государственным стандартом). Иногда показатель преломления (или молекулярную рефракцию) используют для распознавания (идентификации) химического соединения.

Если зависимость величины показателя преломления раствора от концентрации растворенного вещества не изучена, то анализ выполняют с помощью калибровочного графика. Сначала определяют показатели преломления серии растворов с известной концентрацией растворенного вещества, по данным измерений строят график. Затем пользуются этим калибровочным графиком для определения концентрации анализируемого раствора.

### 3. Аппаратура, ее устройство, принцип действия

Простыми и распространенными рефрактометрами для измерения показателя преломления с точностью до  $1 \cdot 10^{-3}$  считают приборы с измерительной призмой Аббе. Измерительная призма снабжена дополнительной (откидывающейся на шарнире) осветительной призмой. Матовая грань ее накладывается на измерительную призму, но между ними остается зазор в 0,1-0,2 мм, который и заполняется 1-2 каплями анализируемой жидкости (призмы снабжены рубашками для термостатирования). Рефрактометры типа Аббе имеют так называемый компенсатор, позволяющий измерять показатель преломления жидкостей при освещении призм дневным или электрическим светом.



Преломление лучей в рефрактометрах типа Аббе показано на рис. 7.

Рис. 7. Преломление лучей в призмах рефрактометров типа Аббе:

1 – осветительная призма; 2 – слой анализируемой жидкости; 3 – измерительная призма; 4 – поле зрения в измерительной трубе.

Лучи от источника света входят в осветительную призму, преломляются в ней, проходят слой анализируемой жидкости, попадают под разными углами на поверхность измерительной призмы, снова преломляются и направляются в зрительную трубу. В окуляр зрительной трубы можно наблюдать, что правая часть выходной грани призмы освещена, а левая – затемнена. Выполняя измерение, призмы рефрактометра поворачивают, добиваются, чтобы в окуляре зрительной трубы появилась четкая граница света и тени, разделяющая поле зрения пополам. После этого отсчитывают величину показателя преломления жидкости по шкале прибора.

Рефрактометры типа Аббе (рефрактометр лабораторный РЛ или РЛ-2, рефрактометр лабораторный универсальный РЛУ, рефрактометр дисперсионный универсальный

РДУ, рефрактометр ИРФ-22) имеют одинаковый принцип действия, хотя и отличаются расположением призм, устройством шкалы или пределами измерений.

Рефрактометр лабораторный универсальный РЛУ (рис. 8) позволяет определить показатели преломления жидкостей в довольно широком интервале 1,3–1,7, правильность показаний проверяется по дистиллированной воде. Призмы прибора изготовлены из тяжелого стекла с  $n_D^{20} = 1,7500$ .

Приступая к измерению, рефрактометр поворачивают вокруг оси, откидывают верхнюю призму, наносят на неподвижную нижнюю призму 1–2 капли анализируемого раствора, прижимают призмы специальным рычагом и вновь поворачивают рефрактометр в рабочее положение. С помощью окуляра отсчитывают по шкале значения показателя преломления с точностью до 0,0001. Светорассеяние на границе темного и светлого полей зрения устраняют винтом компенсатора. Определение ведут при 20°C, для термостатирования призмы заключены в металлический чехол, по которому циркулирует вода.

Лабораторный рефрактометр-сахариметр РЛ предназначен специально для определения содержания сахарозы в растворах, соках плодов и овощей. В окуляр его видны две половины шкалы, на левую часть нанесены значения показателя преломления, а на правую - содержание сахарозы в процентах. Передвигая окуляр вниз и вверх по шкале, находят на ней границу светлого и темного полей зрения, совмещают с ней визирные деления (риски), световые блики гасят компенсатором. Рефрактометр снабжен термометром и подключается к водяному термостату, поддерживающему температуру 20°C.

Проверяя рефрактометр-сахариметр РЛ, направляют зеркалом свет в окно верхнего полуцилиндра и, открыв его, наносят стеклянной палочкой каплю дистиллированной воды на нижнюю половину призмы. Закрыв верхнюю половину I полуцилиндра, находят с помощью окуляра по шкале показатель преломления. Если рефрактометр исправен, он дает при 20°C значение 1,333, что отвечает 0% I содержания сахарозы в растворе.

Для более точных измерений показателя преломления жидкостей используют рефрактометр Пульфриха и так называемые прецизионные рефрактометры, в которых углы преломления монохроматического света измеряют особыми прецизионными гониометрами, достигая точности определения  $n$  порядка  $10^{-5}$ ,

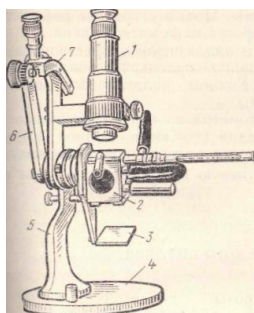


Рис. 8. Рефрактометр лабораторный универсальный РЛУ: 1 – зрительная труба; 2 – призмы; 3 – зеркало; 4 – основание; 5 – стойка; 6 – окуляр; 7 – отсчетный барабан; 8 – наружное вращающееся кольцо компенсатора; 9 – камера с осветительной призмой; 10 – камера с измерительной призмой и термометром.

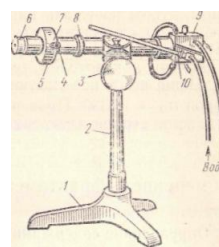


Рис. 9. Рефрактометр прецизионный лабораторный РПЛ: 1 – подставка; 2 – колонка; 3 – зажим шарнира; 4 – винт регулировки; 5 – шайба регулировки; 6 – окуляр; 7 – отсчетный барабан; 8 – наружное вращающееся кольцо компенсатора; 9 – камера с осветительной призмой; 10 – камера с измерительной призмой и термометром.

Рефрактометр прецизионный лабораторный РПЛ (рис. 9) служит для определения содержания сахарозы в растворах и поэтому также называется рефрактометром-сахариметром (кроме того, его используют для определения содержания растворимых сухих веществ или воды в плодах и овощах).

Шкала у рефрактометра РПЛ условная. Показатели его пересчитывают на процентное содержание сахарозы по специальной таблице, прилагаемой к прибору.

Пользуясь рефрактометром, строго соблюдают определенные правила. Специальное оптическое стекло, идущее на изготовление призм рефрактометра, отличается мягкостью, легко повреждается. Особой осторожности требует обращение с хорошо отполированной поверхностью измерительной призмы. Поэтому призмы рефрактометра можно протирать только салфетками из мягкой ткани.

На рабочую поверхность призмы анализируемый раствор наносят осторожно пипеткой или стеклянной палочкой с оплавленным концом, чтобы избежать царапин. Концом палочки или пипетки нельзя касаться поверхности призмы.

Нулевую точку шкалы рефрактометра проверяют по жидкости с известным показателем преломления (по юстировочной жидкости). Чаще всего используют для этого дистиллированную воду, у которой  $n_D^{20} = 1,3330$ . Проверяют нулевую точку рефрактометра перед каждой серией измерений.

#### 4. Применение рефрактометрического анализа

Определение содержания сахарозы в водном растворе на рефрактометре-сахариметре РПЛ

Подготовка рефрактометра к работе. К штуцерам камер призм рефрактометра РПЛ (см. рис. 9) присоедините резиновые шланги от термостата, отрегулированного на подачу воды с температурой 20° С, и пропускайте воду 20–30 мин, чтобы призмы приняли эту температуру.

С помощью зажима 3 установите рефрактометр так, чтобы плоскость измерительной призмы находилась в горизонтальном положении. Откройте камеру с призмами, промойте этанолом и дистиллированной водой, а затем насухо протрите ватой (или марлей) полированную плоскость измерительной призмы и матовую поверхность осветительной призмы.

Проверьте правильность установки нулевой точки шкалы, пользуясь в качестве юстировочной жидкости дистиллированной водой. Для этого на середину полированной плоскости измерительной призмы нанесите стеклянной палочкой с оплавленным концом 1-2 капли свежей дистиллированной воды, закройте призмы и, меняя положение рефрактометра или источника света (лампы накаливания 75-100 Вт на расстоянии 50-70 см), добейтесь хорошей освещенности поля в окуляре 6. Установите отсчетный барабан 7 на нуль и, вращая кольцо компенсатора 8, добейтесь четкой границы светотени в оптическом поле. Эта граница при 20°С должна проходить через нулевое деление шкалы. Если же этого не наблюдается, то необходима коррекция прибора, которую выполняет только преподаватель: отвинчивает ключом винт 4 на один оборот и, удерживая отсчетный барабан 7 в нулевом положении поворачивает шайбу 5 до совпадения границы светотени с нулевым делением шкалы; после этого завинчивает винт 4. На этом подготовка рефрактометра к работе заканчивается.

**Ход определения.** Получите у преподавателя в химический стакан немного водного раствора сахарозы неизвестной концентрации и приступайте к анализу.

Откройте призмы, насухо вытрите ватой их рабочие поверхности, поместите между ними стеклянной палочкой (или пипеткой) 1-2 капли анализируемого раствора, вращением кольца компенсатора добейтесь четкой границы светотени в оптическом поле, приведите отсчетный барабан в нулевое положение и наблюдайте на шкале положение границы светотени. Если эта граница окажется между делениями шкалы, то поворотом отсчетного барабана доведите ее до ближайшего нижнего деления. Запишите результаты измерения, отсчитывая целые числа по шкале, а десятые доли по отсчетному барабану.

Отсчет показаний рефрактометра при каждом определении делают несколько раз. Поэтому, смещая границу светотени попеременно вверх или вниз по шкале, повторите отсчеты показателя преломления пять раз.

После этого снова промойте и вытрите рабочие поверхности призм, нанесите на них еще 1-2 капли анализируемого раствора, выполните вторую серию измерений. Вычислите среднее значение Показателя преломления.

Поскольку у рефрактометра РПЛ шкала условная, найдите содержание сахарозы в растворе по таблице, приложенной к прибору.

Проверьте у преподавателя правильность определения процентного содержания сахарозы в растворе.

Выполнив определение на рефрактометре, промывают рабочие Поверхности призм дистиллированной водой, насухо вытирают ватой, оставляют прослойку гигроскопической ваты между камерами, прибор закрывают чехлом.

## **4. ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

### **Теоретическая часть**

#### **1. Сущность метода и область его применения**

Поляриметрический анализ основан на измерении вращения (изменения) плоскости поляризации света оптически активными веществами. Это свойство обусловлено наличием в молекуле органического соединения хотя бы одного асимметрического атома углерода. Оптически активны большинство углеводов, а также антибиотики, глюкозиды, алкалоиды, эфирные масла, некоторые другие соединения. Существуют количественные зависимости между концентрацией оптически активных веществ в растворах и направлением (или углом) вращения поляризованного света. Количественный анализ оптически активных веществ осуществляют при помощи поляриметров.

Разновидностью поляриметра является сахариметр, который снабжен шкалой, показывающей не угол вращения поляризованного света, а массовую долю (%) сахарозы в растворе.

Поляриметрический анализ широко используется для определения качества сахарной свеклы как сырья в сахарной промышленности, а также для контроля технологических процессов заводского получения сахара. Поляриметрическим методом ежегодно выполняются миллионы определений сахаристости растворов. Поэтому в свеклосеющих районах страны поляриметр-сахариметр обычно имеется в каждой агрохимической лаборатории.

Поляриметрический метод определения сахарозы, глюкозы и других углеводов экономичен, отличается простотой выполнения определений, быстротой и высокой точностью.

Поляриметрия имеет большое значение для теоретических исследований в области органической химии. По величине и направлению вращения плоскости поляризации света судят о химическом строении и пространственной конфигурации органических соединений, а также о механизме некоторых реакций.

## 2. Теоретические основы поляриметрии

По электромагнитной теории у естественного монохроматического светового луча наблюдаются колебания во всех плоскостях, перпендикулярных к его направлению. Но кристаллические решетки некоторых веществ, например прозрачного исландского шпата  $\text{CaCO}_3$ , обладают свойством пропускать лучи только определенного направления колебаний, вследствие чего на выходе из такого кристалла колебания луча происходят лишь в одной плоскости. Такой луч называют поляризованным, плоскость - плоскостью колебаний поляризованного луча, а другую перпендикулярную к ней плоскость - плоскостью поляризации. Например, если точкой 0 (рис. 10) изобразить направление луча света, перпендикулярного к плоскости чертежа, то схематически направление колебаний в этой плоскости можно представить себе для естественного луча (рис. 10, а), для поляризованного луча (рис. 10, б).

Установлено, что оптическая активность твердых кристаллических веществ (таких, как исландский шпат, кварц и т. п.) обусловлена особенностями строения пространственной кристаллической решетки. Оптическая активность жидких веществ и растворов вызывается, как уже указывалось, наличием асимметрического атома углерода в молекуле.

Когда через слой оптически активных веществ проходит поляризованный луч, одни из них вращают плоскость поляризации его против часовой стрелки, что называется левым (или минусовым) вращением. Другие вещества вращают плоскость поляризации луча по часовой стрелке - правое (или плюсовое) вращение.

Между концентрацией вещества, толщиной слоя раствора и углом вращения существует следующая зависимость:

$$\alpha = [\alpha] Cl, \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация раствора в г/мл;  $l$  – толщина слоя оптически активного вещества в дециметрах;  $[\alpha]$  – так называемое удельное вращение, под которым понимается угол вращения плоскости поляризации луча раствором, содержащим 1 г оптически активного вещества в 1 см<sup>3</sup> при толщине слоя раствора  $l = 1$  дм.

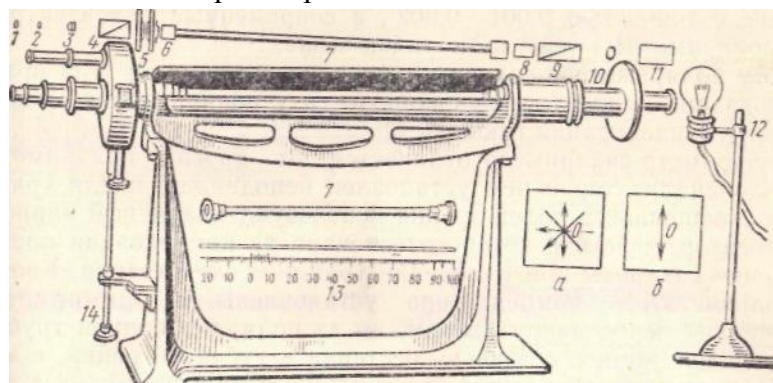


Рис. 10. Поляриметр-сахариметр и его схема:

1–3 – окуляр; 4 – анализатор (призма Николя); 5 – двойная кварцевая компенсация; 6 – диафрагма анализатора; 7 – поляризационная трубка; 8–9 – поляризатор Липпиха; 10 – собирающая линза; 11 – светофильтр; 12 – лампа; 13 – шкала с нониусом; 14 – рукоятка



стержня для передвижения призм компенсатора. Направление световых колебаний луча (идущего перпендикулярно к плоскости чертежа);  $a$  — естественного;  $b$  — поляризованного

Но величина удельного вращения плоскости поляризации  $[\alpha]$  зависит от природы растворенного вещества, длины волны поляризованного света и температуры. Поэтому величину удельного вращения относят обычно к  $20^\circ \text{C}$  и желтой монохроматической линии натрия D, обозначая эти параметры  $[\alpha]_D^{20}$ . Удельное вращение сахарозы равно  $+66,5^\circ$ , а глюкозы  $+52,8^\circ$ .

Следовательно, чтобы определить концентрацию оптически активного вещества в растворе, необходимо, зная удельное вращение и толщину слоя раствора, измерить с помощью поляриметра угол вращения плоскости поляризации. Поэтому основными частями всех поляриметров является поляризатор (источник поляризованных лучей) и анализатор - прибор для исследования этих лучей.

### 3. Аппаратура для поляриметрических измерений

Принципиальная схема поляриметра основана на том, что луч от источника света проходит последовательно через систему двух призм, т. е. неподвижного поляризатора и вращаемого анализатора, угол вращения которого отсчитывают в градусах с помощью особого приспособления. В ходе измерения сначала находят положение минимальной освещенности (погасания) в отсутствие оптически активного вещества, а потом с анализируемым оптически активным веществом, помещенным в специальную поляриметрическую трубку. Наиболее распространены и удобны в работе так называемые полутеневые поляриметры, у которых угол вращения находят по достижению равномерной слабой освещенности оптического поля (полутени). Точность обычных полутеневых поляриметров составляет  $0,05^\circ$ . Наиболее совершенные приборы позволяют делать измерение с точностью  $0,001-0,002^\circ$ , а современные фотоэлектрические поляриметры - еще на порядок выше.

Но у поляриметров-сахариметров на шкале вместо угла вращения показана концентрация сахарозы, а у поляриметров-глюкозиметров - концентрация глюкозы.

Поляриметр-сахариметр отличается от других поляриметров тем, что анализатор в нем установлен неподвижно и для уравнивания освещенности полей зрения используют кварцевый клиновой компенсатор, действие которого основано на компенсации правого вращения сахарозы при изменении толщины слоя кварца. Кварцевые клинья этого компенсатора установлены (в горизонтальном положении) перед анализатором, но за поляризационной трубкой. Перемещают клин с помощью шестерни и зубчатой рейки, в которой он установлен; с рамкой этого клина соединена шкала с делениями, снабженная нониусом. Если толщина составленной из клиньев пластинки становится равна толщине неподвижной пластинки, поляриметр показывает нулевое вращение. Проверяют поляриметр-сахариметр по дистиллированной воде. Когда освещенность обеих половинок поля зрения одинакова, нуль нониуса совпадает с нулевым делением шкалы.

Наиболее употребителен сахариметр универсальный СУ-2 (рис. 10). Луч света от электрической лампы накаливания (на расстоянии 15-20 см от поляриметра) проходит через светофильтр, усилительную линзу, поляризатор и уже поляризованный, поступая в трубку с анализируемым раствором сахарозы, отклоняется вправо. При этом поля сахариметра, одинаково окрашенные при нулевом положении шкалы, окрашиваются различно. Чтобы выровнять окраску полей сахариметра, систему компенсации прибора вращают на такой угол, на какой поляризованный луч был отклонен раствором сахарозы. Когда это будет достигнуто, поля сахариметра снова будут окрашены одинаково, но показания шка-

лы изменятся. Одно деление шкалы сахариметра (при определенных температуре, длине трубки с анализируемым раствором и длине волны света) соответствует 1% сахарозы; десятые доли процента находят с помощью нониуса.

Иногда при поляризации бесцветных или слабоокрашенных растворов сахарозы наблюдаются оттенки окраски половинок поля зрения сахариметра, обусловленные различиями в дисперсии света кварцем поляризующих призм. Устраняется это с помощью светофильтров, поглощающих нежелательные лучи. В качестве светофильтра используют окуляр из хромового стекла или стеклянную трубу длиной в 30 мм, наполненную раствором с массовой долей дихромата калия 3%.

Обычно сахариметр устанавливают в темной комнате (или в темной будке лаборатории), чтобы исключить влияние на глаз постороннего света.

#### 4. Устройство поляриметра-глюкозиметра и работа на нем

Наиболее распространен поляриметр-глюкозиметр марки ПГ, выпускаемый Киевским заводом контрольно-измерительных приборов (рис. 11). Луч света от электрической лампы накаливания ( $\approx 100$  Вт на расстоянии 120 см от диска 11) проходит отверстие диафрагмы 9, конденсаторные линзы 6 и попадает на поляризатор 1, состоящий из двух неподвижных призм Николя, плоскости поляризации которых находятся под углом друг к другу, причем меньшая призма прикрывает половину поля зрения.

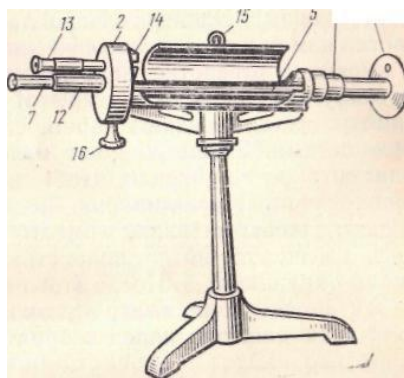
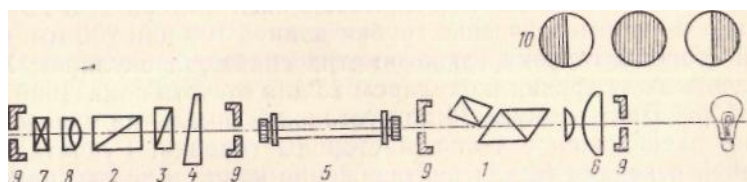


Рис. 11. Поляриметр-глюкозиметр ПГ и его схема:

1 – поляризатор; 2 – анализатор; 3 – левовращающий кварцевый клин; 4 – подвижный оптический клин; 5 – камера с поляриметрической трубкой; 6 – конденсорные линзы; 7 – окуляр для наблюдения поля зрения; 8 – объектив; 9 – диафрагмы; 10 – поля зрения глюкозиметра при нескомпенсированном (крайние) и скомпенсированном (среднее) углах вращения; 11 – диск; 12 – снимающаяся гильза; 13 – окуляр для отсчета показаний шкалы; 14 – винт нониуса; 15 – крышка; 16 – рукоятка передачи для передвижения клина и шкалы

Поляризованный луч проходит через поляриметрическую трубку 5, оптические клинья 3–4 и попадает в анализатор 2, состоящий из призмы Николя, главное сечение которой перпендикулярно главному сечению большой призмы поляризатора. Вследствие

этого лучи, прошедшие через большую призму поляризатора, почти полностью задерживаются призмой анализатора. Но малая призма поляризатора препятствует «скрещению» половины лучей и (при пустой поляриметрической трубке) половина поля зрения глюкозиметра оказывается темной, а другая половина - светлой.

Однако можно добиться, чтобы в нулевой точке обе половины поля зрения имели одинаковую слабую освещенность, т. е. полутень. Для этого служит неподвижный левовращающий кварцевый клин 3, расположенный между поляриметрической трубкой и анализатором. Левым вращением этого клина снимается правое вращение раствора глюкозы, заполняющего поляриметрическую трубку, и освещенность обеих половин поля зрения становится различной. После этого подвижным клином 4 усиливают левое вращение, добиваясь, чтобы обе половины поля зрения выровнялись по освещенности и окраске. Величина, на которую (при определенной длине поляриметрической трубки) перемещается подвижный клин, связана пропорциональной зависимостью с содержанием глюкозы в анализируемом растворе. На рис. 11 можно также видеть, что между узлами поляризатора и анализатора находится открывающаяся камера 5, в которую помещают поляриметрические трубки длиной 100 или 200 мм. С наружной стороны головка глюкозиметра снабжена окуляром 7 для наблюдения поля зрения и окуляром 13 для отсчета показаний шкалы прибора. Винт нониуса 14 для установки шкалы на нулевом положении расположен с тыльной стороны головки. Рукоятка кремальерной передачи 16 для передвижения клина и шкалы находится также в нижней части головки глюкозиметра.

Глюкозиметр устанавливают в темной комнате (или в будке лаборатории). Электрическую лампу, используемую как источник света, помещают в металлический фонарь, выложенный асбестом и имеющий отверстие, закрываемое матовым стеклом. Поднимают крышку камеры 15, и в открытой камере со стороны головки глюкозиметра устанавливают экран, снабженный концентрическими окружностями. Затем убирают матовое стекло с фонаря и придают лампе такое положение, чтобы в центре экрана было четкое изображение нити накаливания. Закрыв фонарь матовым стеклом, проверяют, чтобы на экране вместо изображения нити лампы появилось освещенное пятно, полностью совмещающееся с нанесенной на экран окружностью. После этого экран убирают.

Установку поляриметра-глюкозиметра в темной комнате выполняет преподаватель перед лабораторной работой.

### **Применение поляриметрического анализа**

#### **5. Определение содержания глюкозы в водном растворе на поляриметрическом глюкозиметре ПГ**

Подготовка глюкозиметра к работе. Определению предшествует установка глюкозиметра в нулевое положение. Для этого, убрав поляриметрическую трубку из камеры и вращая рукоятку кремальеры, добейтесь одинаковой освещенности и окраски обеих половин поля зрения. При этом нулевые деления шкалы и нониуса должны совпадать. Но если этого не наблюдается, то нужно шкалу установить на нуль. Специальным квадратным ключом поверните винт 17 до совмещения нулевых делений шкалы и нониуса. После этого можно приступить к определению.

Ход определения. Получите у преподавателя в химический стакан водный раствор глюкозы неизвестной концентрации и приступайте к анализу. Если полученный раствор не окрашен, то возьмите для работы поляриметрическую трубку длиной 200 мм, а если

окрашен - длиной 100 мм. Допускается разбавление водой в 2 раза интенсивно окрашенных растворов глюкозы, но это ведет к снижению точности определений.

Отвинтите гайки с обеих сторон поляриметрической трубки, снимите покровные стекла. Тщательно вымойте дистиллированной водой поляриметрическую трубку и высушите ее. Покровные стекла также вымойте, ополосните дистиллированной водой и вытрите насухо фильтровальной бумагой.

Наполните поляриметрическую трубку анализируемым раствором глюкозы. Для этого закройте покровным стеклом одно отверстие поляриметрической трубки и прижмите его гайкой. Заполните поляриметрическую трубку анализируемым раствором так, чтобы он выступал над ее краями. Не забудьте удалить из раствора мешающие анализу пузырьки воздуха, для этого слегка постучите по трубке указательным пальцем. Надвигая второе покровное стекло и «срезая» выступающий раствор, закройте сверху поляриметрическую трубку, завинтите гайку (под покровным стеклом также не должно остаться пузырьков воздуха).

Вставьте поляриметрическую трубку с анализируемым раствором в камеру глюкозиметра, закройте крышку, вращайте головку кремальеры до одинаковой освещенности и окраски обеих половин поля зрения. Сделайте отсчет показания шкалы прибора. У поляриметра-глюкозиметра марки ПГ шкала специальная. Поэтому, чтобы найти процентное содержание глюкозы в анализируемом растворе, показания шкалы умножьте на коэффициент 0,328 (при использовании поляриметрической трубки длиной 200 мм). Если для определения использовали поляриметрическую трубку длиной 100 мм, то полученный результат надо умножить на два.

Если перед заполнением поляриметрической трубки разбавили анализируемый раствор, то массовую долю (%) глюкозы надо увеличить во столько раз, во сколько раз разбавлялся раствор.

Проверьте у преподавателя правильность определения массовой доли (%) глюкозы в растворе.

Заканчивая работу, вылейте раствор из поляриметрической трубки, вымойте ее и покровное стекло, вытрите их насухо фильтровальной бумагой.

## **5. 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 правильно-му измерению, 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.

### **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:*

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

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

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;  $a_{\text{окисл}}$ ,  $a_{\text{восст}}$  – активности соответственно окисленной и восстановленной форм редокс-системы; [окисл] и [восст] – их молярные концентрации;

$\gamma_{\text{окисл}}$ ,  $\gamma_{\text{восст}}$  – коэффициенты активности;

$E^\circ$  – стандартный потенциал редокс-системы.

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

$$E = E^\circ + (0,059 / n) \lg (a_{\text{окисл}} / a_{\text{восст}})$$

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

*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 рН, но создание в последнее время надежно работающих ионоселективных электродов значительно расширило практические возможности прямых методов. Показатель рН измеряют и методом потенциометрического титрования.

Для определения рН чаще всего используют стеклянный электрод. Основными достоинствами стеклянного электрода являются простота работы, быстрое установление равновесия и возможность определения рН в окислительно-восстановительных системах. К недостаткам относятся хрупкость материала электрода и сложность работы при переходе к сильнощелочным и сильноокислым 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 эквивалентности 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 титриметрической 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 удастся, 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 рХ - отрицательный логарифм активности иона Х. 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 рН-метром.

*Кондуктометрический метод анализа* основан на измерении электропроводности анализируемого раствора. Электропроводностью называют величину, обратную электрическому сопротивлению  $R$ . Единицей измерения электропроводности является  $\text{Ом}^{-1}$  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  $S$

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

$r$  – удельное сопротивление (Ом. см). При  $l = 1$  см и  $S = 1$  см<sup>2</sup> имеем  $R=r$ , следовательно, удельное сопротивление равно сопротивлению 1 см<sup>3</sup> раствора, находящегося между двумя параллельными пластинами площадью 1 см<sup>2</sup>, отстоящими друг от друга на 1 см.

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют удельной электропроводностью  $c=1/r$ . Удельная электропроводность (См. см<sup>-1</sup>) 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  $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ .*

Удельная и эквивалентная проводимости 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  $c - V$  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 ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$  и др.) могут быть оттитрованы, например, перманганатом, который легко генерируется из  $\text{MnSO}_4$  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.

**2. 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 вольтамперометрическим. 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 резервуаром 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.

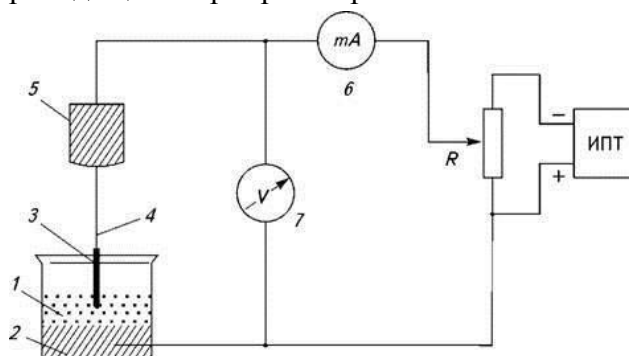


Рис. 11. Схема вольтамперметра: 1 - электрохимическая ячейка, 2 - анализируемый раствор, 3, 4 - микроэлектрод, 5 - место крепления электрода, 6 - микроамперметр, 7 - вольтметр. Цепь замкнута на источнике постоянного тока (ИПТ)

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

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

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.

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

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

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 между концентрацией вещества и силой диффузионного тока обычно уста-

навливают с помощью стандартных растворов. При постоянных условиях полярографирования  $D$ ,  $m$ , и  $t$  постоянны, поэтому уравнение (3) переходит в  $I_d = k c$ . (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 электродов 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.

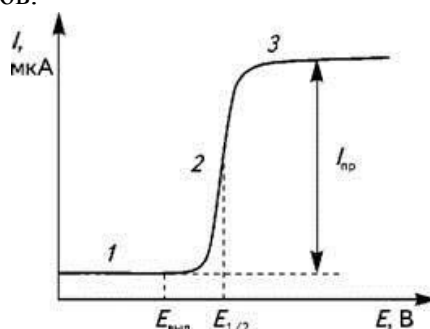


Рис. 12. Вольтамперометрическая кривая (вольтамперограмма).

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.

$E_{\text{выд}}$  соответствует потенциалу выделения катиона, после которого начинает возрастать диффузионный ток при росте  $E$ .

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 микроэлектрод, 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  $C$  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  $C$ , 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 вольтамперометрии называют *инверсионной*.

В инверсионной вольтамперометрии с предварительным накоплением  $C$  достигает  $10^{-9}$ - $10^{-11}$  М. Минимальные значения  $C$  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  $\text{Cu}^{2+}$  равной 0,1 моль/л;  $E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0 = 0,34$  В.

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

**Пример 2.** Рассчитайте концентрацию  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  в анализируемом растворе, если при потенциометрическом титровании 20,0 мл раствора  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  0,1 моль-экв/л раствором  $\text{FeSO}_4$  были получены следующие данные:

V(мл)	10,0	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0	15,5	16,0
-------	------	------	------	------	------	------	------	------

$E(\text{мВ})$	730	700	680	650	550	500	480	470
----------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

**Решение:** Точка эквивалентности, найденная по графику соответствует 14,35 мл раствора  $\text{FeSO}_4$ , затраченного на титрование анализируемого раствора  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ .

$$C(\text{NH}_4\text{VO}_3) = 14,35 (0,1 / 20,0) = 0,0717 \text{ моль-экв/л}$$

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

**Решение:** Электрическая проводимость раствора вычисляется по формуле:

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

Рассчитываем удельную электрическую проводимость:

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

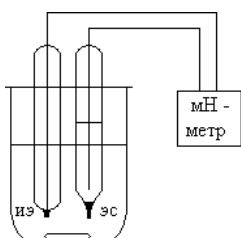
Рассчитываем эквивалентную электрическую проводимость:

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

## 6. Ионометрическое определение нитратов.

Метод определения содержания нитрат-ионов основан на использовании ионселективного электрода.

Определение проводят с помощью двухэлектродного потенциометрического датчика (рис.6) на базе приборов ЭВ-74 (рН-121, рН-673М). В качестве индикаторного электрода используют нитрат-селективный электрод. В ходе определения фиксируют показания прибора (режим работы: мВ, х'', анионы) при различной концентрации нитрат-ионов. Для повышения точности измерения к прибору ЭВ-74 подключают цифровой вольтметр. Содержание нитратов в анализируемой пробе находят, используя линейный участок  $\varepsilon$ , рС-зависимости (рис. 7).



Рисб. Двухэлектродный датчик

ИЭ – индикаторный Нитрат-селективный электрод

ЭС – электрод сравнения (хлорсеребряный)

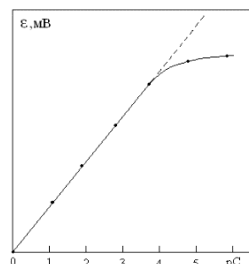


Рис. 7. Градуировочный график для нитрат – ионов.

Фоновый электролит – 0,1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Стандартные растворы – ( $10^{-5} \div 10^{-1}$  М)  $\text{NaNO}_3$

**Сущность метода.** Использование нитрат-селективного пластифицированного электрода, чувствительным элементом которого является мембрана, содержащая нитратную соль четвертичного аммониевого основания, возможно благодаря высокой селективности и экспрессности ионометрии. Нитрат-селективный электрод содержит внутренний раствор: 0,1 М  $\text{KCl} + 0,1$  М  $\text{NaNO}_3$ .

Особенностью ионометрии является необходимость стабилизации ионной силы всех измеряемых растворов. Это достигается введением в пробу и стандартные растворы фонового электролита. Выбор этого электролита обусловлен двумя факторами:

отсутствием в нём примесей определяемого компонента;

степенью селективности индикаторного электрода по отношению к фоновому электролиту. (В качестве примера – отклонение от линейной зависимости (рис. 2.9) при  $C_{NO_3^-} < 10^{-4}$  М ( $pC > 4$ ) происходит вследствие влияния сульфат-ионов фона.

Реактивы:

1 М  $NaNO_3$  - для приготовления пяти стандартных растворов;

1 М  $Na_2SO_4$  - для стабилизации ионной силы в анализируемой и пяти стандартных пробах.

Примечание.

Недопустимо смешение даже следов исходных растворов  $NaNO_3$  и  $Na_2SO_4$  друг с другом. Поэтому необходимо хранить эти растворы на противоположных концах стола и использовать индивидуальные пипетки.

Методика определения.

1. Фиксируют в указанном порядке (по возрастанию концентрации) значение  $\epsilon$  для пяти стандартных растворов  $NaNO_3$  ( $C = 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}$  М) приготовленных на фоне 0,1 М  $Na_2SO_4$ . Растворы с меньшей концентрацией готовят последовательным разбавлением более концентрированных растворов.
2. Регистрируют значение  $\epsilon$  в растворе анализируемой пробы на фоне 0,1 М  $Na_2SO_4$ .
3. По градуировочному графику определяют концентрацию нитрат-ионов в пробе. Содержание  $Co(II)$  рассчитывают по формуле:

$$m_{NO_3} = \frac{C_B \cdot V_{ЭКВ} \cdot M_{NO_3^-}}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_n}, \text{ где}$$

$C_B$  - концентрация титранта, моль/л;

$V_{ЭКВ}$  - эквивалентный объем титранта, пошедший на титрование нитрат-ионов;

$M_{Э}$  - молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль;

$V_K, V_n$  - объем колбы и пипетки, используемые для отбора анализируемой пробы, мл.

## 7. 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 приспособлять 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, молока 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%-ный фенолфталеин и титруют 0,1 моль/дм<sup>3</sup> 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 100 мкг. 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<sub>2</sub>). В нейтронно-активационном методе атомы азота образца бомбардируются нейтронами в ядерном реакторе с получением изотопа <sup>13</sup>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 безбелко-

вой 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.

*Адсорбционная 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 используют 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 (рН 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 полистераола и целлюлозы. Положительно заряженный белок снимается с колонки с помощью раствора хлористого натрия или изменением рН 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 коэффициент 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 резуль-

тате взаимодействия урсоловых 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 используется хроматография на бумаге и тонкослойной хроматографии. Разделение каротиноидов хроматографией в тонких слоях дает возможность выделить изомеры каротина ( $\alpha$ ,  $\beta$ ).

Методы определения *витаминов В<sub>1</sub> и В<sub>2</sub>* основаны на флуориметрии. 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 В<sub>1</sub> 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 В<sub>2</sub> в слабоокрашенных овощных, фруктовых и ягодных продуктах в полученном гидролизате проводят окисление пигментов перманганатом калия, затем восстанавливают витамин В<sub>2</sub> 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 В<sub>2</sub> 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 вышперечисленного *люминесцентный анализ*. Витамин В<sub>1</sub> не обладает собственной флуоресценцией, но щелочные растворы его легко окисляются с образованием тиохрома, водно-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<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

*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 фотоэлектроколориметрическими 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 5000–60000С. В дуге удается получить спектр почти всех элементов. При искровом разряде развивается температура 7000-10 000С 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,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  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  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  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 Е-рС, либо методом добавок. Метод стандартных добавок рекомендуется использовать для определения ионов в сложных системах, содержащих высокие концентрации посторонних веществ.

*Полярография.* Метод переменного-токовой полярографии используют для определения токсичных элементов (ртуть, кадмий, свинец, медь, железо).