

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова
Кафедра общей и физической химии

В. Н. Казин
Т. Н. Орлова
И. В. Тихонов

Физико-химические методы анализа

Лабораторный практикум

Рекомендовано

*Научно-методическим советом университета для студентов,
обучающихся по специальностям Биология, Экология,
Прикладная информатика в химии,
направлениям Экология и природопользование, Химия*

Ярославль 2011

УДК 54:53
ББК Ес25я73
К 14

Рекомендовано
Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного издания. План 2010/2011 учебного года

Рецензент
кафедра общей и физической химии
Ярославского государственного университета им. П. Г. Демидова

Казин, В. Н. Физико-химические методы анализа:
К 14 лабораторный практикум / В. Н. Казин, Т. Н. Орлова,
И. В. Тихонов; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова. –
Ярославль : ЯрГУ, 2011. – 72 с.

Методические указания составлены в соответствии с учебной программой дисциплины «Физико-химические методы анализа» и содержат описание лабораторных работ по спектроскопическим, электрохимическим и хроматографическим методам анализа, сведения о лабораторном оборудовании, химических реактивах и рекомендации по обработке полученных результатов. Рассмотрены условия и области применения методов. В конце каждого раздела приведены контрольные вопросы для собеседования.

Предназначены для студентов, обучающихся по специальностям 020201.65 Биология, 020801.65 Экология, 080801.65 Прикладная информатика в химии, направлениям 020800.62 Экология и природопользование, 020100.62 Химия (дисциплина «Физико-химические методы анализа», блоки ОПД, ДС, СД), очной и заочной форм обучения.

УДК 54:53
ББК Ес25я73

© Ярославский государственный
университет им. П. Г. Демидова, 2011

Раздел 1. Спектроскопические методы анализа

Спектроскопические методы исследования являются наиболее важными и распространенными в практике химического анализа самых разнообразных объектов. Они основаны на способности атомов и молекул вещества испускать, поглощать или рассеивать электромагнитное излучение. Этими методами решаются задачи атомного, молекулярного, функционального (структурно-группового) и фазового анализа. Методы спектроскопии можно классифицировать по ряду признаков.

1. По типу оптических явлений различают спектроскопию испускания, поглощения и рассеяния. Спектроскопию испускания подразделяют на эмиссионную и люминесцентную.

2. В соответствии с диапазонами энергии электромагнитного излучения спектроскопию разделяют на следующие основные виды: γ -спектроскопию, рентгеновскую спектроскопию, оптическую спектроскопию (спектроскопия в УФ и видимой областях), а также ИК-спектроскопию, радиоспектроскопию.

3. По изучаемым объектам спектроскопию подразделяют на ядерную, атомную и молекулярную. К ядерной спектроскопии относится аналитическая мессбауэровская спектроскопия, к атомной – атомно-эмиссионная, атомно-флуоресцентная, атомно-абсорбционная, рентгенофлуоресцентная, ЭПР и ЯМР-спектроскопия. К молекулярной спектроскопии относятся электронная, молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектроскопия в УФ и видимой областях спектра), ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), люминесцентная спектроскопия.

Молекулярное поглощение подчиняется закону Бера, справедливому для монохроматического света. Закон Бера для абсорбции (A) представляет собой уравнение прямой, выходящей из нуля в координатах « $A - C$ »:

$$A = \varepsilon l C,$$

A – абсорбция вещества (оптическая плотность), безразмерная величина, изменяется от нуля до бесконечности; ε – молярный коэффициент поглощения света (л/моль см); l –

толщина слоя раствора, поглощающего свет (см); C – молярная концентрация раствора (моль/дм³).

Основные характеристики электромагнитного излучения

Электромагнитное излучение имеет двойственную природу: оно обладает волновыми и корпускулярными свойствами. К волновым характеристикам относятся частота колебаний, длина волны и волновое число, к квантовым – энергия квантов.

Частота колебаний (ν) – число колебаний в единицу времени. Единицей частоты служит герц (Гц) или с⁻¹ (1 Гц = 1 колебание в секунду).

Длина волны (λ) есть расстояние между соседними максимумами. Длина волны в Международной системе единиц (СИ) измеряется в метрах (м) и их долях – сантиметрах (см), миллиметрах (мм), нанометрах (1 нм = 10⁻⁹ м), ангстремах (1 Å = 10⁻¹⁰ м).

Еще одной весьма удобной величиной является волновое число ($\bar{\nu}$):

$$\bar{\nu} = 1/\lambda \text{ (см}^{-1}\text{)}.$$

Волновое число показывает, сколько длин волн данного излучения укладывается в 1 см. По сложившейся традиции излучение в инфракрасной области определяют в волновых числах.

Спектр электромагнитных колебаний удобно разбить на несколько областей (табл. 1). Деление спектра на области важно потому, что взаимодействие излучения с изучаемой системой в каждой из них протекает по различным механизмам и дает разную информацию.

Таблица 1

Спектр электромагнитных колебаний

<i>Область спектра</i>	<i>Интервал длин волн (λ)</i>
Радиоволны	> 1 м
Микроволны	10 ⁻³ –1 м
Инфракрасное излучение	750–10 ⁶ нм или 7,5·10 ⁻⁷ –10 ⁻³ м
Видимый свет	400–750 нм или 4·10 ⁻⁷ –7,5·10 ⁻⁷ м
Ультрафиолетовое излучение	10–400 нм или 10 ⁻⁸ –4·10 ⁻⁷ м
Рентгеновское излучение	10 ⁻² –10 нм или 10 ⁻¹¹ –10 ⁻⁸ м
γ-излучение	10 ⁻⁴ –0,1 нм или 10 ⁻¹³ –10 ⁻¹⁰ м

Каждая область электромагнитных колебаний охватывает определенный интервал длин волн и характеризуется определенным уровнем энергии. Энергия электромагнитного излучения определяется соотношением Бора:

$$\Delta E = h \cdot \nu,$$

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

Как известно из теории колебаний, длина волны связана с частотой и скоростью распространения волны соотношением:

$$\nu = c/\lambda,$$

где c – скорость света в вакууме ($c = 3 \cdot 10^8$ м/с).

Тогда получаем следующую связь между величинами:

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda = h \cdot c \cdot \bar{\nu}.$$

Количество поглощаемой энергии может иметь только строго определенные значения, т. е. поглощается излучение только определенной частоты. Поглощение излучения, а следовательно, и энергии происходит в том случае, если квант излучения соответствует разности между двумя энергетическими уровнями облучаемого вещества.

В органической химии для исследования строения молекул чаще всего используют следующие области, различающиеся энергией квантов:

- наибольшая энергия требуется для возбуждения электронов; эта энергия соответствует излучению в ультрафиолетовой и видимой области (электронная спектроскопия);

- меньшие затраты энергии необходимы для изменения колебательных уровней молекулы, связанных с изменением длин связей и углов в инфракрасной области (колебательная спектроскопия);

- еще меньшая энергия необходима для переориентации спинов ядер, которая может вызываться квантами радиочастотного излучения (спектроскопия ядерного магнитного резонанса).

Электронная спектроскопия (УФ и видимая области)

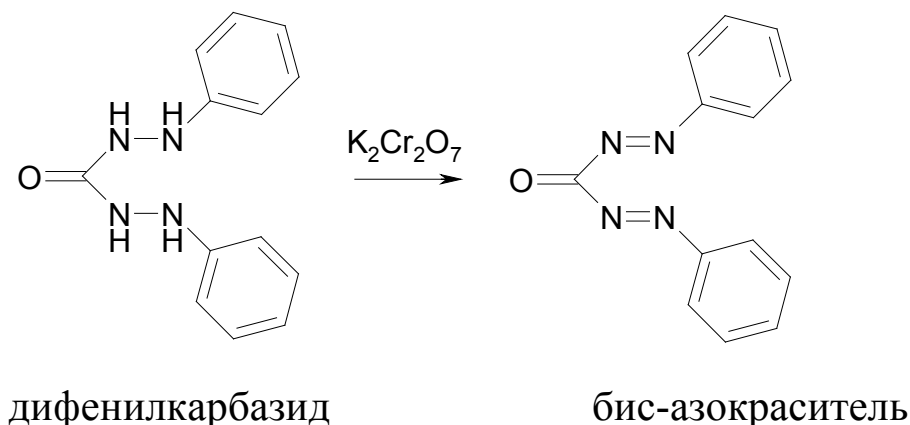
1.1. Спектроскопия в видимой области

Лабораторная работа 1. Определение хрома дифенилкарбазидным методом

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр ЮНИКО-2801 (КФК-2), рабочий раствор бихромата калия с концентрацией $6,8 \times 10^{-5}$ моль/л (0,02 мг/мл); раствор дифенилкарбазида (0,002 г/мл); кюветы; мерный цилиндр; мерные колбы на 50 мл; раствор 5М серной кислоты; дистиллированная вода.

Принцип определения основан на том, что бихромат калия, имеющий низкий коэффициент ослабления ($\epsilon=500$), окисляет в кислой среде дифенилкарбазид, превращая его в диазокраситель с коэффициентом ослабления около 10^4 .

Дифенилкарбазид, являющийся реагентом на хром, требуется брать в избытке по отношению к бихромату, поскольку необходимо, чтобы во взятой пробе весь бихромат провзаимодействовал с реагентом. Азокраситель имеет фиолетово-красную окраску, его максимальное поглощение лежит в зеленой области спектра, что определяет выбор зеленого светофильтра.



Выполнение работы

Раствор дифенилкарбазида готовят перед употреблением, растворяя 0,1 г реагента в 15 мл ацетона в мерной колбе на 50 мл, и доводят водой до метки.

Для построения калибровочной кривой отбирают из бюретки 1, 2, 3, 4 и 5 мл раствора бихромата калия с концентрацией $6,8 \times 10^{-5}$ моль/л (0,02 мг/мл) в колбочки на 50 мл, добавляют в каждую по 2 мл раствора дифенилкарбазида и по 2 мл 5М серной кислоты.

Растворы разбавляют дистиллированной водой, доводят до метки, тщательно перемешивают и измеряют абсорбцию. Результаты измерения абсорбции заносят в таблицу, где указывают рассчитанную концентрацию бихромата калия в каждой пробе, а затем строят калибровочную кривую. Получают анализируемую пробу в мерной колбе на 50 мл, добавляют, как прежде, серную кислоту, реагент, доводят колбу водой до метки и измеряют абсорбцию раствора. Концентрацию анализируемой пробы находят по калибровочной кривой. Расчет концентрации производят по формуле:

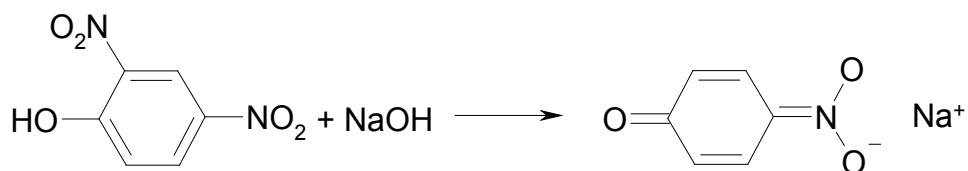
$$C_k = C_b V_b / V_k,$$

где C_k , C_b – молярные концентрации (моль/л) в колбе и бюретке, соответственно; V_b – объем раствора, отобранного из бюретки; V_k – объем колбы.

Лабораторная работа 2. Определение 2,4-динитрофенола по образованию его аци-формы

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр ЮНИКО-2801 (КФК-2), стандартный раствор 2,4-динитрофенола (чда) с концентрацией 0,1 мг/мл, 5%-й раствор едкого натра (хч).

Метод основан на переводе 2,4-динитрофенола при действии щелочей в аци-форму, имеющую желтую окраску:



Интервал pH перехода 2,4-динитрофенола в аци-форму составляет 2,6–4,6. Полоса поглощения аци-формы ($\lambda=407$ нм) обусловлена электронными переходами с переносом заряда с электронодонорного заместителя (-OH) на электроноакцепторный (-NO₂). В щелочной среде поляризующее влияние

электронодонорного заместителя усиливается вследствие его ионизации, что приводит к углублению окраски: соль аци-формы окрашена в интенсивный желтый цвет. В переносе заряда может участвовать только одна нитрогруппа, вторая нитрогруппа не оказывает существенного влияния на цвет соединения.

Вследствие большей стабильности *пара-хиноидной* формы в растворе преимущественно находится соединение этого строения. Интенсивность окраски довольно высокая, молярный коэффициент поглощения $\varepsilon = 1,2 \times 10^4$. Большое значение ε обуславливает достаточно низкий предел обнаружения.

Реакция протекает во времени и существенно зависит от pH среды: с уменьшением pH раствора наряду с аци-нитросоединением в *пара-хиноидной* форме могут существовать его *орто-хиноидная* форма, 2,4-динитрофенол и другие. Поэтому при повышении концентрации определяемого вещества возможны отклонения от закона Бугера – Ламберта – Бера. Отклонения от закона могут быть связаны также с недостаточной монокromaticностью лучистого потока, что чаще всего характерно для желтых растворов.

Выполнение работы

Приготовление стандартных растворов

Вариант 1. Готовят пять стандартных растворов. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл переносят рабочий раствор 2,4-динитрофенола, содержащий 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 мг этого вещества, добавляют по 20 мл 5%-го раствора едкого натра и доводят объем растворов до 50 мл дистиллированной водой. Раствор сравнения содержит предусмотренные методикой количества всех компонентов, за исключением 2,4-динитрофенола.

Вариант 2. Готовят пять стандартных растворов 2,4-динитрофенола с концентрацией 0,1 моль/л, 0,05 моль/л, 0,025 моль/л, 0,0125 моль/л, 0,00625 моль/л.

Выбор светофильтра. Раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску, фотометрируют относительно раствора сравнения со всеми светофильтрами поочередно. Для дальнейшей работы выбирают светофильтр, соответствующий

наибольшему поглощению исследуемого раствора. Измерения проводят в кюветах с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

Построение градуированного графика

С выбранным светофильтром фотометрируют все растворы относительно раствора сравнения. Для каждого раствора измерение повторяют три раза. По средним величинам поглощения строят градуировочный график в координатах «поглощение – содержание 2,4-динитрофенола в растворе».

Определение 2,4-динитрофенола в растворе

К анализируемому раствору, содержащему 2,4-динитрофенол, добавляют 20 мл 5%-го раствора едкого натра и доводят объем раствора до 50 мл дистиллированной водой. Приготовленный раствор фотометрируют относительно раствора сравнения с выбранным светофильтром. Измерения повторяют три раза. По среднему значению поглощения, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание 2,4-динитрофенола в анализируемом растворе.

Лабораторная работа 3. Определение концентрации перманганата калия (программа L-Micro)

Оборудование и реактивы: компьютер с измерительным блоком; линейка светодиодов; датчик абсорбции (оптической плотности); кюветы; мерный цилиндр; мерные колбы; 0,01М раствор перманганата калия, дистиллированная вода.

Освоение светодиодной линейки

Светодиодная линейка предназначена для визуальной оценки спектров поглощения растворов и служит для подбора оптимального датчика абсорбции. Состоит из корпуса с пятью светодиодами. Для подбора оптимального датчика абсорбции следует найти длину волны, которая максимально поглощается исследуемым раствором (самым концентрированным). Для этого исследуемый раствор наливают в кювету. Кювету ставят перед светодиодной линейкой, линейку подключают к управляющему разъему (разъему № 3 на компьютерном измерительном блоке). Смотрят через кювету с раствором на светодиоды и на глаз определяют, интенсивность света какого диода уменьшается сильнее

всего. Для сравнения можно поднять линейку и посмотреть на диоды без кюветы.

Работа на датчике абсорбции

Датчик предназначен для измерения абсорбции растворов при определенной длине волны. В комплект входят датчики абсорбции при 400 нм (фиолетовый), 475 нм (синий), 525 нм (зеленый) и 595 нм (желтый). Датчик присоединяют к кювете, к которой обращен источник света, излучение от него проходит через кювету и попадает на чувствительный элемент. Напряжение на чувствительном элементе прямо зависит от интенсивности попавшего на него света. Для использования датчика его нужно подключить к измерительному блоку в соответствии с программным сценарием. Для простого измерения абсорбции датчик подключают к первому разъему измерительного блока и запускают программный сценарий в программе «L-Micro»: «Датчики», «Абсорбция (оптическая плотность)».

Проведение калибровки и настройка датчика

Готовим растворы перманганата калия последовательным разбавлением стандартного 0,01М раствора KMnO_4 . в два раза (0,005 моль/л), в четыре раза (0,0025 моль/л), в 10 раз (0,001 моль/л), в двадцать раз (0,0005 моль/л), в сорок раз (0,00025 моль/л). Для проведения калибровки берем дистиллированную воду или раствор самой малой концентрации, наливаем раствор в кювету. Накрываем кювету с раствором черной бумагой или черным мешком, т. к. при работе датчика на него не должны попадать прямые солнечные лучи, а также прямой свет ярких ламп накаливания. Кладем свернутую бумажку между светофильтром и кюветой. Включаем режим «Настройка оборудования». Проводим измерения, нажимая «ДАЛЕЕ» 2 раза. Затем проводим два измерения без бумажки между светофильтром и кюветой, нажимая «ДАЛЕЕ» 2 раза. На экране должен появиться «нуль». Нажимаем режим «ВЫХОД». Калибровка проведена. Можно приступить к измерениям.

Выполнение работы

Измерения проводят на датчике абсорбции. Определение начинают с раствора самой малой концентрации и проводят без бумаги между светофильтром и кюветой.

1. Входим в программу «L-Micro».
2. Нажимаем кнопки: «ПУСК. ВЫБОР. ВВОД КОНЦЕНТРАЦИИ».
3. Измеряем абсорбцию второго раствора, концентрация которого больше. Нажимаем кнопку «ВЫБОР» Аналогично измеряем абсорбцию всех приготовленных растворов, включая раствор с неизвестной концентрацией. Записываем значения абсорбции.
4. В программе «L-Micro» нажимаем кнопки «СТОП. АРХИВ». Сохраняем файл в «МОИ ДОКУМЕНТЫ».
5. Переходим в программу «Excel». Копируем из «Моих документов» в программу «Excel». Выделяем все полученные значения для получения калибровочного графика. Нажимаем кнопки «Мастер диаграмм», «График», «Точечная», «Готово». На экране появляется калибровочный график зависимости абсорбции от концентрации. Подставляем в него значение A_x для раствора с неизвестной концентрации и определяем C_x из формулы:

$$A_x = a C_x + b,$$

где A_x – абсорбция неизвестного раствора,

a, b – коэффициенты, полученные из калибровочного графика.

Дифференциальная фотометрия

Метод сравнения интенсивностей световых потоков часто называют двусторонней дифференциальной фотометрией.

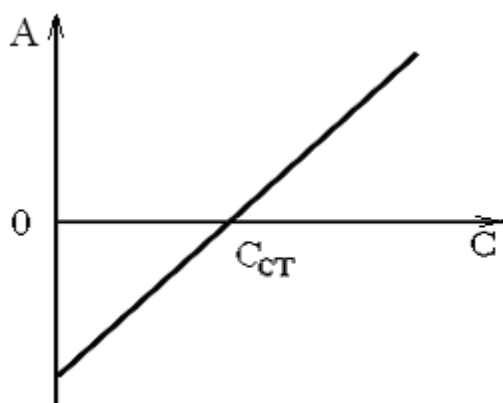


Рис. 1. Градуировочная кривая метода дифференциальной фотометрии

Градуировочная зависимость (рис. 1) пересекает ось абсцисс в точке, соответствующей концентрации эталонного раствора сравнения. Абсорбции связаны соотношением:

$$A_{\text{ист.}} = A_{\text{отн.}} - A_0,$$

где $A_{\text{ист.}}$ – абсорбция анализируемого раствора; $A_{\text{отн.}}$ – абсорбция анализируемого раствора по отношению к эталонному раствору сравнения (показания шкалы прибора); A_0 – абсорбция раствора сравнения; C – концентрация анализируемого вещества; C_0 – концентрация анализируемого вещества в эталонном растворе сравнения.

Лабораторная работа 4. Дифференциально-фотометрическое определение железа в виде комплекса с тиоцианатом

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр ЮНИКО-2801 (КФК-2); бюретки на 50 см³ – 2 шт.; пипетка на 1 мл; колбы мерные на 50 см³ – 8 шт.; стандартный раствор железа (III) – 0,1 мг/мл; роданид аммония или калия – 10% раствор; азотная кислота (соотношение HNO₃ : H₂O=1:1).

Ионы железа (III) с ионами SCN[–] образуют комплекс красного цвета. Ионы железа (II) подобного комплекса не образуют, поэтому для полного окисления железа (II) добавляют азотную кислоту. Окраска комплекса малоустойчива, из-за этого раствор роданида аммония добавляют непосредственно перед измерением абсорбции.

Выполнение работы

В работе необходим выбор оптимального значения A , изучение дифференциально-фотометрического метода и количественный анализ железа в пробе.

Выбор светофильтра. Для этого измеряют абсорбцию раствора железа при различных длинах волн (светофильтры от 315 до 540 нм). Для работы выбирается та длина волны (светофильтр), при которой абсорбция наибольшая.

Определение железа. В мерные колбы емкостью 50 см³ вносят раствор железа (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл). Затем добавляют в них по 1 мл азотной кислоты (разбавление 1:1) и – непосредственно перед измерением абсорбции – по 5 мл 10%-го раствора роданида аммония, после чего доводят растворы до метки дистиллированной водой.

Измеряют абсорбцию приготовленных эталонных растворов при выбранном светофилтре. В качестве раствора сравнения используют раствор, содержащий 2 мл стандартного раствора железа. Абсорбцию первых трех растворов (0,5; 1,0; 1,5 мл стандартного раствора Fe^{3+}) измеряют таким образом. Светопропускание этих растворов считают равным 100% (выводят стрелку прибора на «0»), а показания, соответствующие эталонному раствору (2 мл стандартного), записывают со знаком «—». В качестве раствора сравнения для последних трех эталонных растворов (3, 4 и 5 мл раствора Fe^{3+} и задачи) используется раствор, содержащий 2 мл стандартного раствора железа. По этим данным строят градуировочный график и определяют массу железа в задаче; объем стандартного раствора, мл; концентрацию Fe^{3+} , мг/мл.

***Лабораторная работа 5. Определение меди
в виде аммиаката методом дифференциальной фотометрии***

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр ЮНИКО-2801 (КФК-2), рабочий раствор соли меди $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (хч) с содержанием меди 1 мг/мл; 5%-й раствор аммиака; кюветы; мерный цилиндр; мерные колбы на 50 мл; дистиллированная вода.

Устойчивость образующихся комплексов различается мало, поэтому в растворе будет находиться смесь различных аммиакатов меди. Их количественное соотношение зависит от концентрации аммиака в растворе. Для аналитических целей необходимо выбрать такую концентрацию аммиака, при которой в растворе будет преобладать один из комплексов.

Выполнение работы

Готовят стандартный раствор соли меди с титром, равным $T = 0,003998$ г/мл (навеску 3,998 г $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (хч) растворяют в 1 л дистиллированной воды).

Приготовление стандартных растворов

Готовят шесть стандартных растворов. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл переносят рабочий раствор соли меди следующих объемов: 3; 5,0; 10; 15, 20 и 25 мл; добавляют в каждую колбу 10 мл 5%-го раствора аммиака (из концентрированного раствора гидроксида аммония 1:3) и доводят объемы раствора во всех колбах до 50 мл дистиллированной водой.

Выбирают светофильтр, соответствующий наибольшему значению поглощения исследуемого раствора.

Построение градуированного графика и определение содержания меди в растворе

С выбранным светофильтром поочередно фотометрируют стандартные растворы относительно раствора сравнения.

Пользуясь градуировочным графиком, находят содержание меди в анализируемом растворе и концентрацию определяемого раствора.

1.2. Ультрафиолетовая спектроскопия

Лабораторная работа 6. Определение концентрации аминокислот спектрофотометрическим методом

Оборудование, реактивы: спектрофотометр; кварцевые кюветы (2 шт.); водный раствор тирозина, $C = 2,92 \cdot 10^{-4}$ моль/л; водный раствор триптофана, $C = 6,07 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Выполнение работы

Кювету заполняют раствором аминокислоты (в кювету сравнения налить дистиллированную воду). Записывают спектр поглощения аминокислоты в области 200–350 нм и определяют расположение максимума поглощения. Разбавляя исходный раствор аминокислоты соответственно в 2, 4, 6, 8 и 10 раз, измеряют абсорбцию полученных растворов при максимуме поглощения. Строят кривую зависимости абсорбции растворов (при максимуме поглощения) от концентрации. Получают анализируемую пробу аминокислоты и измеряют абсорбцию при максимуме поглощения. Концентрацию анализируемой пробы находят по калибровочной кривой. Проверяют, соблюдается ли закон Бера.

Вопросы к отчету по теме «Электронная спектроскопия (УФ и видимая области)»

1. Спектр электромагнитных колебаний. Применение различных областей спектра в химии и биологии. Длина волны, частота и волновое число, связь их друг с другом. Единицы измерения этих величин.

2. Закон поглощения света. Светопропускание, абсорбция вещества. Вывод закона Бера. Отклонения от закона Бера.

3. Определение концентрации растворенного вещества по величине «А» (метод калибровочных кривых). Зависимость чувствительности метода от коэффициента ослабления растворенного вещества. Метод реагента (добавок).

4. Правило выбора светофильтра и длины кюветы.

5. Спектры поглощения. Определение коэффициента экстинкции (ослабления) по спектрам поглощения.

6. Механизм поглощения видимых и ультрафиолетовых лучей.

7. Количественный и качественный анализ по УФ-спектрам.

8. Источники, монохроматоры, приемники излучения, материал оптики в видимой и ультрафиолетовой области.

1.3. Инфракрасная (колебательная) спектроскопия

Лабораторная работа 7. Определение строения ароматических соединений по инфракрасным спектрам

Цель работы – знакомство с устройством инфракрасного спектрофотометра «Spectrum 65» и методикой записи инфракрасных спектров; расшифровка инфракрасных спектров соединений, записанных на спектрофотометре «Spectrum 65» или выданных преподавателем.

Выполнение работы

Образцы для ИК-спектроскопии изготавливают в виде суспензии в вазелиновом масле или растворов в растворителях, прозрачных для ИК-лучей. Следует учитывать при изготовлении образцов высокую гигроскопичность солевой оптики. Все растворители должны быть тщательно высушены.

Расшифровку спектра можно начинать только после подробного ознакомления с принципами инфракрасной спектроскопии и рекомендациями, приведенными в литературе. Отнесение полос поглощения следует проводить согласно имеющимся литературным данным (таблицы характеристических частот). Вначале необходимо обратить внимание на общий вид спектра. Обращаясь к корреляционным диаграммам, а затем к таблицам

характеристических волновых чисел, найти области, характеризующие замещение в бензольном кольце; полосы, соответствующие колебаниям самого ядра и других функциональных групп. Следует учесть возможности многозначных решений некоторых задач и обосновать правильный выбор структуры.

Вопросы к отчету по теме «Инфракрасная спектроскопия»

1. Сравните механизмы поглощения видимых, ультрафиолетовых и инфракрасных лучей. Дайте обоснование возможности определения строения вещества по инфракрасным спектрам.

2. Валентные и деформационные колебания атомов в молекулах. Проявление различных видов колебаний в инфракрасных спектрах.

3. Колебательные спектры.

4. Расшифровка инфракрасных спектров по корреляционным диаграммам и таблицам характеристических частот.

5. Количественный анализ по ИК-спектрам.

6. Способы введения вещества в ИК-спектрометр.

7. Источники, монохроматоры и приемники излучения в инфракрасной области.

8. Особенности солевой оптики.

1.4. Фотометрия пламени (пламенная эмиссионная спектроскопия)

Появление специализированных пламенных эмиссионных спектрометров привело к некоторому обособлению метода фотометрии пламени и приданию ему известной самостоятельности, хотя, конечно, фотометрия пламени осталась одним из методов эмиссионного спектрального анализа.

Как и любой другой прибор эмиссионной спектроскопии, фотометр для фотометрии пламени имеет источник возбуждения (пламенная горелка), диспергирующий элемент (обычно светофильтр) и приемник света – обычно фотоэлемент. В спектрофотометрах для пламени вместо светофильтров применяют призмы и дифракционные решетки. Анализируемый раствор в пламя горелки вводится в виде аэрозоля. При этом растворитель испаряется, а соли металлов диссоциируют на атомы, которые при опре-

деленной температуре возбуждаются. Возбужденные атомы, переходя в нормальное состояние, излучают свет характерной частоты, который выделяется с помощью светофильтров, и его интенсивность измеряется фотоэлементом.

Количественные определения проводят методом градуировочного графика. Методы фотометрии пламени характеризуются низким пределом обнаружения (до 0,001 мкг/мл для щелочных металлов и 0,1 мкг для других) при погрешности 1–3%. Этим методом могут быть определены Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, Ca, In, Ag и другие элементы. Одним из достоинств метода фотометрии пламени является также высокая производительность.

Спектры, получаемые в пламени, более просты, чем дуговые или искровые, так как температура пламени ниже, чем в электрических источниках возбуждения. Это облегчает анализ, но сужает возможности метода в отношении числа определяемых элементов.

Лабораторная работа 8. Определение щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии

На рис. 2 представлена принципиальная схема пламенного фотометра. Воздух при давлении 0,8 атм поступает в распылитель (8), который засасывает раствор из стаканчика (9) и распыляет его в камере (7). Крупные капельки раствора, осевшие на стенках, стекают через водяной затвор (10) в сосуд. Водяной затвор необходим для того, чтобы предотвратить утечку воздуха и газа через распылительную камеру.

Воздух, обогащенный мелкими капельками раствора – аэрозоля, содержащего анализируемое вещество, попадает в смеситель (6) и смешивается с потоком газа. Из смесителя смесь газа, воздуха и исследуемого вещества подается в пламя (1), факел которого расположен перед светофильтром (2). Светофильтр пропускает на фотоэлемент только лучи, расположенные в узком участке спектра, в котором находится характерная для данного элемента частота излучения и соответствующая ей спектральная линия. Диафрагмой (3) в случае необходимости можно ограничить интенсивность светового потока и подобрать таким образом необходимую чувствительность прибора. Свето-

вой поток падает на фотоэлемент (4), а ток фотоэлемента отклоняет стрелку гальванометра (5). Чем больше вещества внесено в пламя, тем интенсивнее спектр испускания, тем больше отклонение стрелки гальванометра.

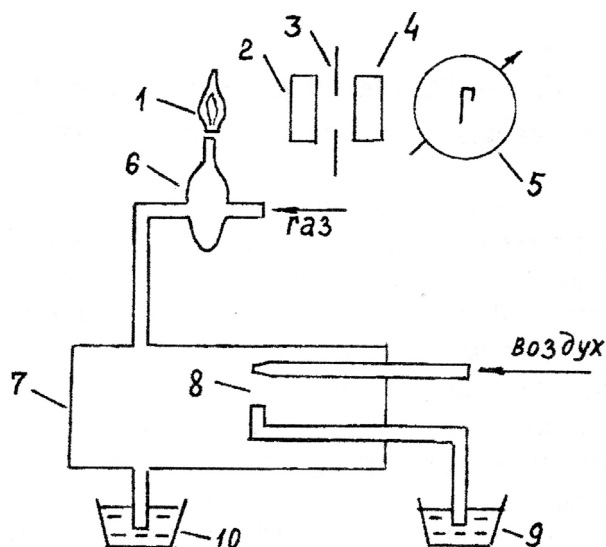


Рис. 2. Принципиальная схема пламенного фотометра

- 1 – пламя, 2 – светофильтр, 3 – диафрагма, 4 – фотоэлемент,
5 – гальванометр, 6 – смеситель, 7 – распылительная камера,
8 – распылитель, 9 – стаканчик с исследуемым веществом,
10 – водяной затвор

Прибор имеет три фотометрические головки с фотоэлементами и светофильтрами, приспособленными для определения K^+ , Na^+ , Ca^{2+} . Одновременное присутствие всех трех или других посторонних ионов не мешает определению каждого, так как характеристические линии K^+ , Na^+ , Ca^{2+} достаточно удалены друг от друга (табл. 2) и хорошо разделяются светофильтрами.

Таблица 2

Характеристические линии и тип фотоэлемента

<i>Определяемый ион</i>	<i>Максимум светопропускания светофильтра, нм</i>	<i>Тип фотоэлемента</i>
Na^+	589	Селеновый
K^+	768	Сернисто-серебряный
Ca^{2+}	620	Селеновый

Выполнение работы

Для каждого иона готовят смеси из 4–6 стандартных растворов. Исходные растворы с содержанием $C(KCl)=0,013$ моль/л; $C(NaCl)=0,022$ моль/л, $C(CaCl_2)=0,125$ моль/л отбирают в необходимых количествах из бюретки в мерные колбочки на 50 мл и доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. После приготовления этих растворов берут колбочку на 50 мл с анализируемой (неизвестной концентрации) жидкостью, раствор разбавляют дистиллированной водой, доводя до метки.

Затем включают соответствующую фотометрическую головку и снимают показания гальванометра для всех концентраций приготовленных растворов, содержащих анализируемый ион. Пропуская через прибор дистиллированную воду, устанавливают по воде стрелку гальванометра на нуль, пользуясь ручкой установки нуля. Затем берут стандартный раствор с наибольшей концентрацией, наливают его в стаканчик и определяют отклонение гальванометра. Повторяют измерения для других концентраций того же иона и анализируемой смеси. После каждого определения прибор промывают дистиллированной водой до тех пор, пока стрелка гальванометра не вернется на нуль. При снятии показаний давление воздуха в системе, расход газа и режим работы распылителя должны оставаться неизменными, поскольку, как показано выше, интенсивность испускаемого света зависит как от концентрации анализируемого вещества в пламени, так и от температуры пламени. В свою очередь, эти величины зависят от подачи газа и воздуха в прибор.

Результаты заносят в таблицу, строят калибровочную кривую для определения концентрации анализируемого иона в смеси. После этого анализируют другие ионы смеси, переключая соответствующим образом фотометрические головки. Если в задании указана смесь трех ионов, строят три калибровочные кривые и по ним определяют содержание всех трех ионов.

Расчет концентрации производится по формуле:

$$C_k = C_б \cdot V_б / V_k,$$

где C_k , C_b – молярные концентрации (моль/л) в колбе и бюретке соответственно; V_b – объем раствора, отобранного из бюретки; V_k – объем колбы (50 мл).

Вопросы к отчету по теме «Пламенная фотометрия»

1. Каковы физические основы эмиссионной спектроскопии?
2. На чем основан качественный спектральный анализ?
3. От чего зависит интенсивность спектральных линий?
4. Дать общую характеристику метода фотометрии пламени.
5. Принципиальная схема пламенного фотометра.

Раздел 2. Электрохимические методы анализа

Измерение электрических величин для определения состава веществ является одним из важнейших приемов аналитической химии. Классификация электрохимических методов основана на том, протекает ли в ходе анализа через ячейку электрический ток или нет. Потенциометрические методы основаны на измерении напряжения на электродах ячейки в отсутствие тока. Как и любые другие электрохимические методы, они делятся на прямые (рН-метрия) и косвенные (потенциометрическое титрование).

Если же через ячейку протекает электрический ток (происходит процесс электролиза), то для химического анализа можно использовать зависимость силы тока от напряжения. Соответствующие методы называют вольтамперометрическими. Методы, основанные на измерении напряжения при постоянной силе тока, называют вольтамперометрическими, а на измерении силы тока при постоянном напряжении – амперометрическими.

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении удельной электропроводности анализируемого раствора (прямая кондуктометрия) и на зависимости удельной электропроводности анализируемого раствора от объема приливаемого титранта (кондуктометрическое титрование). Для кондуктометрического титрования пригодны кислотно-основные или осадительные реакции, сопровождающиеся заметным изменением электропро-

водности вследствие образования малодиссоциирующих или малорастворимых соединений.

2.1. Потенциометрический метод анализа

Потенциометрическое титрование применяют для реакций нейтрализации, осаждения, комплексообразования и окислительно-восстановительных. Во всех случаях индикаторный электрод должен быть обратимым по отношению к ионам водорода в растворе либо по отношению к ионам, образующим комплексное или трудно растворимое соединение, выпадающее в осадок.

Индикаторный электрод – электрод, который служит для определения точки эквивалентности при титровании.

Потенциометрическое титрование широко используется для определения концентрации кислот, оснований и их смесей (для окрашенных или мутных растворов, когда применение индикаторов затруднено). Сущность его состоит в том, что точка эквивалентности находится не по переходу окраски индикатора, а по резкому изменению потенциала индикаторного электрода.

Практически потенциометрическое титрование кислот осуществляется следующим образом: составляют гальванический элемент, у которого один электрод индикаторный, другой – электрод сравнения (хлорсеребряный, каломельный). Для экспериментального определения рН могут быть использованы различные индикаторные электроды: водородный, стеклянный, хингидронный и др. Наибольшее практическое применение в последнее время нашел стеклянный электрод, используемый в широком интервале рН и в присутствии окислителей.

В известный объем титруемого раствора прибавляют небольшими порциями при постоянном перемешивании титрант и каждый раз измеряют ЭДС элемента. Для нахождения точки эквивалентности строят кривую титрования, нанося по оси ординат ЭДС гальванического элемента (рис. 3а) или потенциалы индикаторного электрода (рис. 3б), а по оси абсцисс – количество реагента (мл). Скачок потенциала отвечает эквивалентной точке (Т.Э.). Титрующий раствор (титрант) должен быть примерно в 10 раз более концентрированным, чем титруемый.

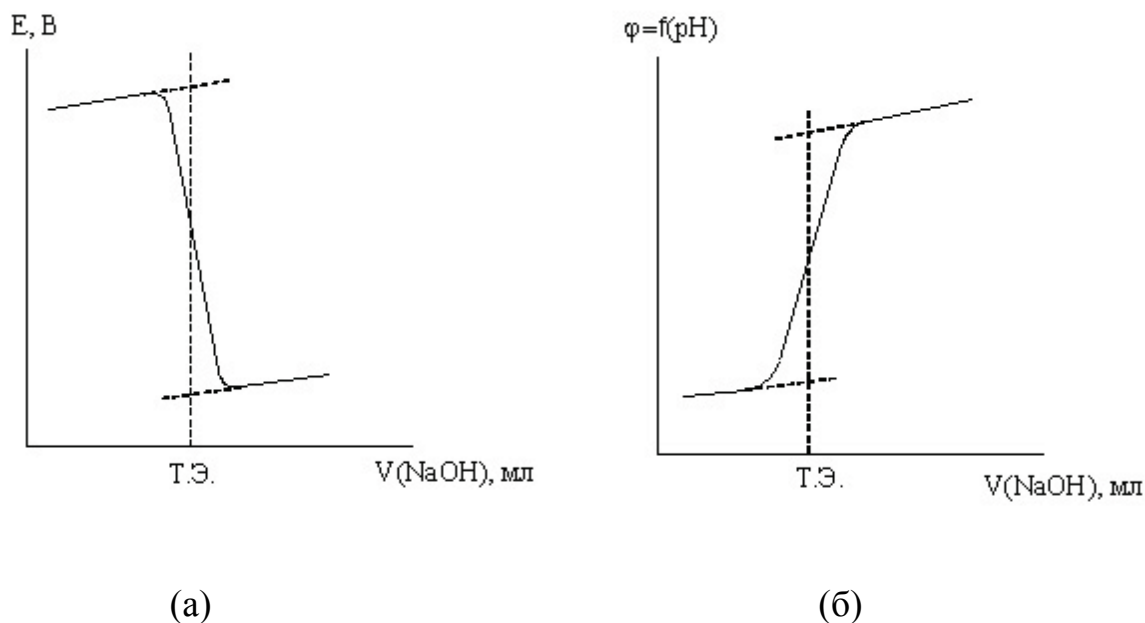


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования

Как видно, в ходе титрования происходит уменьшение ЭДС гальванического элемента или резкое увеличение потенциала индикаторного электрода. По кривым титрования можно определить точку эквивалентности: строят касательные к трем участкам кривой титрования; находят середину отрезка, опускают перпендикуляр на ось абсцисс и определяют число миллилитров прибавляемого титранта. Зная объем титранта, израсходованного на титрование до точки эквивалентности, концентрацию титранта, можно рассчитать содержание анализируемого вещества во взятой пробе.

Потенциометрическое титрование может применяться не только для определения одного компонента, но и для дифференцированного титрования смеси кислот и оснований. Потенциометрический метод позволяет провести количественное определение компонентов в смеси кислот, если константы диссоциации в воде различаются не менее чем на четыре порядка. Если константы двух кислот в воде отличаются на 2–3 порядка, то они не могут быть отдельно оттитрованы в водной среде. На кривой титрования имеет место один скачок потенциала, когда обе кислоты оттитрованы совместно.

Существует группа растворителей (неводные), которые обладают дифференцирующим действием. Так, если константы двух

кислот в водном растворе близки, то в среде дифференцирующего растворителя различие в величинах констант диссоциации увеличивается: константа диссоциации слабой кислоты уменьшается в большей степени. Например, определение содержания соляной и монохлоруксусной кислот в смеси титрованием водного раствора является сложной задачей в связи с трудностью обнаружения двух скачков титрования. При титровании в ацетоне оба скачка выражены достаточно четко и содержание каждой кислоты в смеси может быть рассчитано. Некоторые двухосновные кислоты не удается ступенчато оттитровать в воде, тогда как в среде кетонов на кривых титрования наблюдается два скачка. В общем случае дифференцирующее действие является результатом комплексного влияния свойств растворителя на константы диссоциации и отношение констант диссоциации электролитов. В каждом отдельном случае может преобладать то или иное действие растворителя на электролит: величина диэлектрической проницаемости (ϵ), сольватирующая способность, кислотно-основные свойства. Например, дифференцирующее действие ацетона объясняется очень низкими кислотно-основными свойствами.

*Лабораторная работа 9. Анализ кислот
и отдельных компонентов их смеси
методом потенциометрического титрования*

Цель работы – определить содержание одной или нескольких кислот в исследуемом растворе методом потенциометрического титрования.

Задание 1. Работа выполняется с использованием универсального иономера ЭВ-74.

Оборудование: иономер универсальный ЭВ-74 – предварительно необходимо ознакомиться с руководством по эксплуатации прибора.

- Реактивы:** 1. Бензойная кислота C_6H_5COOH (х. ч.).
2. Ацетон (х. ч.).
3. Раствор едкого натра $NaOH$ (х. ч.), 1 М:
40 г $NaOH$ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л и доводят до метки.
4. Раствор уксусной кислоты CH_3COOH (х. ч.), 0,1 М:

5,6 мл ледяной уксусной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 1 л в мерной колбе.

5. Раствор соляной кислоты HCl (х.ч.), 0,1 М:

8,3 мл соляной кислоты (плотность 1,19) разбавляют водой до 1 л в мерной колбе.

6. Раствор серной кислоты H_2SO_4 (х.ч.), 0,05 М:

3 мл концентрированной серной кислоты (плотность 1,84) добавляют в дистиллированную воду и доводят объем в мерной колбе до 1 л.

7. Раствор муравьиной кислоты HCOOH (х.ч.), 0,1 М:

3,7 мл концентрированной муравьиной кислоты (плотность 1,2) разбавляют дистиллированной водой и доводят объем в мерной колбе до 1 л.

Порядок работы

1. Приготовление титранта.
2. Подготовка пробы к работе.
3. Определение концентрации титранта.
4. Снятие кривых потенциометрического титрования кислот (по указанию преподавателя).
5. Титрование одной из следующих смесей кислот по указанию преподавателя в водной среде, а затем, если это необходимо, в среде неводного растворителя:
 - а) уксусная кислота + соляная кислота,
 - б) муравьиная кислота + соляная кислота,
 - в) серная кислота + муравьиная кислота.
6. Построение графика в координатах значения рН (ЭДС гальванического элемента) – прибавленный объем титранта (мл) и расчет по кривым титрования количества титруемых кислот как по отдельности, так и в смеси.

Ход работы

1. В мерную колбу емкостью 100 мл отбирают пипеткой 10 мл исходного раствора NaOH (1М). Затем в колбу добавляют 10 мл дистиллированной воды и объем доводят до метки водой или ацетоном по указанию преподавателя. Раствор тщательно перемешивают. Концентрацию полученного раствора определяют по бензойной кислоте (см. ниже).

2. Сухой стакан для титрования взвешивают на аналитических весах, затем повторяют взвешивание с навеской бензойной кислоты (0,05–0,07 г), рассчитывают точную навеску.

3. Навеску растворяют в 20 мл ацетона. В стакан для титрования аккуратно опускают мешалку и погружают электроды в раствор так, чтобы шарик стеклянного электрода находился на расстоянии не менее 5 мм от мешалки. Если при этом покрыто менее половины стеклянного шарика, то следует добавить в стакан воды, чтобы погрузить шарик.

4. Ионномер универсальный ЭВ-74 включить в сеть.

5. Ополоснуть бюретку дистиллированной водой, смазать кран тонким слоем смазки. Затем бюретку ополоснуть раствором титранта и проверить надежность крана. После этого бюретку заполнить титрантом до нулевого деления при заполненном кончике бюретки.

6. В процессе титрования бензойной кислоты титрант добавляют вначале по 0,5 мл, а затем – 0,1. После скачка потенциала в точке эквивалентности необходимо сделать еще 6–7 замеров pH, добавляя титрант по 0,1 мл. Полезен предварительный расчет числа мл титранта, требуемых для нейтрализации взятой навески бензойной кислоты.

Если g – навеска бензойной кислоты (г); M – молярная масса бензойной кислоты (122,12 г/моль; $C(B)$ – приближенная молярная концентрация титранта (моль/л), например 0,1; V_B – искомый объем титранта (мл), то

$$V_B = g \times 1000 / M \times C(B) = g \times 1000 / 122,12 \times 0,1.$$

Предварительный расчет позволяет более рационально проводить титрование: прибавление титранта по 0,1 мл следует начинать за 2 мл до наступления эквивалентной точки. Полезно одновременно с титрованием наносить точки на график; после выхода на горизонтальный участок прилить еще несколько порций избытка титранта. По данным титрования строят график в координатах значения pH (ЭДС гальванического элемента) – прибавленный объем титранта (мл) и рассчитывают точное значение

мл NaOH, пошедшее на титрование. Концентрацию титранта рассчитывают из соотношения:

$$C(B) = g \times 1000 / M \times V_B.$$

7. В стакан для титрования отбирают определенный объем (5 мл) каждой из исследуемых кислот. К раствору добавляют 20 мл воды или ацетона (по указанию преподавателя), проверяют правильность расположения электродов и проводят титрование раствора, добавляя титрант по 0,1 мл.

8. Точно так же анализируют смесь кислот.

9. По данным титрования строят график в координатах значения pH (ЭДС гальванического элемента) – прибавленный объем титранта (V , мл) и определяют число мл щелочи, пошедшее на титрование каждой кислоты (V_B).

Затем рассчитывают концентрацию каждой кислоты во всех пробах по формуле:

$$C(A) = C(B) \times V_B / V_A,$$

где $C(A)$ – молярная концентрация исследуемого раствора, моль/л; $C(B)$ – молярная концентрация титранта, моль/л; V_B – объем титранта, соответствующий эквивалентной точке, мл; V_A – объем аликвотной (кратной) части раствора, взятый для титрования, мл.

Задание 2. Работа выполняется в меню программы «L-Химия – практикум» на РМС «pH-метрия» или УРМС. Возможно также выполнение работы на РМС «Колориметрия». Перед выполнением этой работы следует ознакомиться с разделами: «Меню и окна», «Режимы ввода данных», «Сохранение результатов», «Измерительный блок», «pH-электрод».

Оборудование и реактивы: датчик pH, компьютер с измерительным блоком, магнитная мешалка, мерная пипетка на 10 мл, стакан на 50 мл, бюретка, штатив химический, раствор кислоты с концентрацией 0,01–0,2 М, 0,1М раствор NaOH.

Выполнение работы

Титруют кислоту щелочью, измеряя рН. Строят кривую рН-метрического титрования (зависимость рН раствора от объема титранта).

Подготовка к работе. Собирают установку для рН-метрического титрования. В меню программы «L-Химия – практикум» выбирают сценарий «Титрование»: «Параметр – рН», далее «Ручной ввод шага», переходят в режим «Окно измерений».

Перед использованием электрод ополаскивают дистиллированной водой. В стакан на 50 мл отбирают пипеткой 10 мл пробы, добавляют дистиллированной воды до 50 мл, включают перемешивание. Запускают режим измерения с помощью экранной клавиши «Пуск». Затем нажимают на экранную клавишу «Выбор», в окне «Ввод шага» набирают «0,5» (можно работать и с другим шагом или даже менять его в ходе работы). Добавляют 0,5 мл NaOH (0,1M). Вновь нажимают на экранную клавишу «Выбор» и клавишей «Enter» вводят значение рН при данном объеме. И так до тех пор, пока значение рН не превысит 11. Останавливают измерение нажатием экранной клавиши «Стоп» и сохраняют результаты нажатием экранной клавиши «Архив».

Если скачок на кривой титрования выражен слабо, можно построить дифференциальную кривую рН-метрического титрования – зависимость dpH/dV от объема титранта.

Обработка результатов. По окончании измерения переходят в программу «Excel» и открывают в ней полученные файлы. Первая графа – объем NaOH, вторая – значения рН. Строят график зависимости рН от добавленного объема щелочи. Объем, при котором происходит скачок рН, соответствует точке эквивалентности. На математическом языке это означает, что производная рН по объему V , которая обозначается как dpH/dV , максимальна. Теоретически, чтобы определить этот объем, нужно строить дифференциальную кривую рН-метрического титрования – зависимость dpH/dV от объема титранта. Однако на практике кривая титрования построена соединением конечного числа точек, поэтому взять производную абсолютно корректно невозможно. Производную берут приблизительно, как отношение разности значений рН вокруг данной точки к разности объемов

вокруг нее (dpH/dV), и строят кривую зависимости этого параметра от объема добавленного реагента. Его определяют графически (построив на графике частую сетку по оси абсцисс).

Если знать объем пробы кислоты, объем раствора щелочи, пошедший на их нейтрализацию, и концентрацию раствора щелочи, можно вычислить концентрацию кислоты по уравнению:

$$C(H^+) \times V(H^+) = C(OH^-) \times V(OH^-),$$

где C – молярная концентрация, V – объем.

Отчет. В отчете привести кривые титрования, указать объемы в точке эквивалентности. В выводе привести концентрацию.

Возможные вариации. Аналогичным образом можно определить концентрацию основания. В этом случае в качестве титранта используют 0,1 М раствор HCl .

Задание 3. Работа выполняется на УЛК «Химия».

Оборудование и реактивы:

1. УЛК «Химия» (центральный контроллер, модуль «Электрохимия» или «Термостат», стеклянный электрод, хлорсеребряный электрод, стакан на 50 см³).
2. Раствор гидроксида калия или натрия с концентрацией 0,01 М.
3. Сильные (HCl , HNO_3) и слабые (CH_3COOH , $HCOOH$) кислоты для приготовления анализируемого раствора.
4. Бюретка на 25 см³.
5. Пипетки на 10 и 20 см³.
6. Лабораторная посуда.
7. Дистиллированная вода.

Выполнение работы

1. Включить контроллер и запустить программу управления УЛК. Подключить стеклянный электрод к соответствующему разъему модуля (№ 4 или № 5 в модуле «Электрохимия» или № 3 в модуле «Термостат») и хлорсеребряный электрод к общему контакту (+/–). В окне программы управления активировать соответствующий канал измерения ЭДС.

2. Провести титрование сильной кислоты щелочью. Для этого в стакан на 50 см³ налить пипеткой 20 см³ анализируемого

раствора сильной кислоты и опустить в стакан электроды. Убедиться, что электроды полностью погружены в раствор, но не касаются мешалки. Включить перемешивание. В окне «Параметры измерения» отключить «Автоматический режим», установить параметры: «Интервал измерений» – 10 с, «Усреднение» – включено, в поле «Варьируемый параметр» ввести значение «0». Провести измерение ЭДС составленного гальванического элемента путем нажатия соответствующей кнопки. Затем последовательно прибавлять из бюретки к анализируемому раствору порции титранта объемом 0,5 мл. После каждого прибавления в поле «Варьируемый параметр» следует ввести значение объема добавленного титранта и измерить ЭДС (все измерения проводить в пределах одного эксперимента!). В области ожидаемого скачка титрования объем порций титранта рекомендуется уменьшить. Титрование проводить до тех пор, пока после резкого изменения (скачка) ЭДС не будет получено подряд 5–8 незначительно изменяющихся значений ЭДС.

3. Построить график зависимости ЭДС от варьируемого параметра (концентрации). Методом трех касательных определить точку эквивалентности. Для этого с использованием инструмента «Линия» провести касательные к начальному и конечному участкам кривой титрования, а также к участку кривой в области скачка ЭДС. Рассчитать содержание сильной кислоты в анализируемом растворе.

4. Аналогично п. 2–3 провести титрование слабой кислоты щелочью. Измерения проводить в рамках нового эксперимента. Скачок ЭДС при этом будет ниже, чем в первом случае.

5. Аналогично п. 2–3 провести титрование смеси сильной и слабой кислот щелочью. Измерения проводить в рамках нового эксперимента. В этом случае сначала будет оттитровываться сильная кислота, а затем – слабая кислота, поэтому кривая титрования будет иметь два соответствующих скачка.

В выводах по работе провести анализ кривых титрования и соответствия их теоретическим представлениям.

Письменный отчет о работе должен содержать: название, цель работы, оборудование и реактивы, схему установки для про-

ведения эксперимента, графики кривых титрования, расчеты содержания анализируемых веществ, выводы.

Вопросы к отчету по теме
«Потенциометрический метод анализа»

1. На чем основаны потенциометрические методы анализа?
2. Что такое гальванический элемент? Что называется ЭДС гальванического элемента?
3. Что такое электродный потенциал? Уравнение Нернста для электродного потенциала. Стандартный электродный потенциал.
4. Типы электродов (I-рода, II-рода, газовые, окислительно-восстановительные).
5. Диффузионный потенциал. Солевой мостик и его назначение.
6. Какие функции выполняют индикаторные электроды и какие – электроды сравнения?
7. Электроды сравнения: водородный, каломельный, хлорсеребряный.
8. В чем сущность потенциометрического определения pH раствора? Какие индикаторные электроды могут быть использованы для определения pH?
9. Как устроен стеклянный электрод? Указать достоинства и недостатки стеклянного электрода.
10. Ионоселективные электроды.
11. Указать достоинства, недостатки и области применения метода прямой потенциометрии.
12. Что такое pH? В каких пределах может изменяться pH?
13. Кривые потенциометрического титрования.
14. Назвать достоинства и области применения потенциометрического титрования в неводных средах.

2.2. Кондуктометрический метод анализа

Кондуктометрия – метод определения различных физико-химических величин, основанный на измерении электропроводности.

Практическое значение имеет кондуктометрическое титрование, позволяющее определить концентрацию вещества в рас-

творе путем измерения электропроводности при титровании. Метод особенно удобен при анализе мутных или сильно окрашенных растворов, когда нельзя использовать обычные индикаторы. Этот метод дает более высокую точность.

А. Титрование сильной кислоты сильной щелочью (рис. 4)

Напишем реакцию в ионном виде:

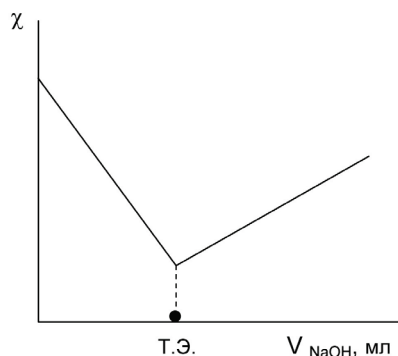
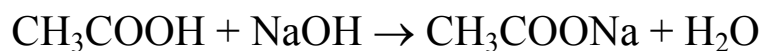


Рис. 4. Кривая кондуктометрического титрования сильной кислоты сильным основанием

Электропроводность зависит от концентрации ионов и подвижности (в общем случае). До прибавления щелочи электропроводность определялась подвижностью ионов H^+ и Cl^- . До точки эквивалентности (ТЭ) концентрация ионов не изменяется, но происходит замена подвижного иона H^+ на менее подвижный ион Na^+ (электропроводность падает за счет уменьшения подвижности). В момент полной нейтрализации в растворе остаются только ионы Na^+ и Cl^- . Подвижность иона Na^+ значительно меньше подвижности H^+ . После точки эквивалентности начинается подъем электропроводности, так как в растворе будет нарастать концентрация ионов Na^+ и OH^- . Однако возрастание будет более пологим, так как подвижность иона OH^- почти в 2 раза меньше подвижности иона водорода.

Б. Титрование слабой кислоты сильной щелочью (рис. 5)



Если кислота слабая, то электропроводность исходного раствора мала, так как ионов H^+ мало. По мере добавления раствора сильного основания электропроводность, в отличие от предыдущего случая, сразу же увеличивается из-за накопления ионов соли, так как соль диссоциирует полностью. После достижения точки эквивалентности электропроводность растет за счет увеличения концентрации ионов Na^+ и ионов OH^- с высокой подвижностью.

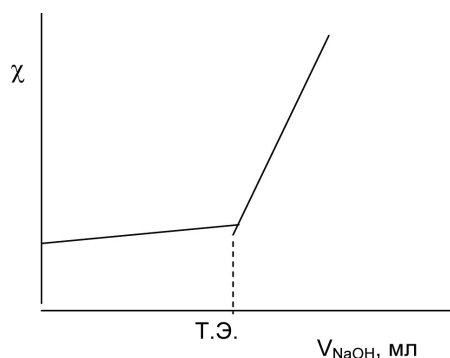


Рис. 5. Кривая кондуктометрического титрования слабой кислоты сильным основанием

В. Титрование смеси кислот

При титровании смеси сильной и слабой кислот сильным основанием в первую очередь оттитровывается сильная кислота, так как диссоциация слабой кислоты подавлена присутствием сильной. При дальнейшем прибавлении щелочи происходит титрование слабой кислоты. Кривая титрования (рис. 6) имеет два излома, соответствующие двум точкам эквивалентности: первая показывает объем щелочи, пошедшей на титрование сильной кислоты, а вторая дает общий объем щелочи, израсходованный на титрование обеих кислот.

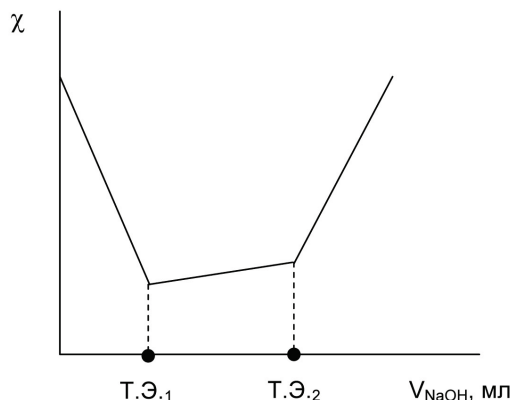


Рис. 6. Кривая кондуктометрического титрования смеси сильной и слабой кислот

Следует учитывать, что в ходе титрования исходный объем должен оставаться практически постоянным. Для получения прямых линий необходимо, чтобы объем прибавляемого титранта в эквивалентной точке не превышал 2% от объема анализируемого объема. Это достигается разбавлением исходного раствора в 15–20 раз, либо концентрация титранта должна быть на порядок выше концентрации анализируемого раствора.

Лабораторная работа 10. Анализ кислот и отдельных компонентов их смеси методом кондуктометрического титрования

Цель работы – определить содержание одной или нескольких кислот в исследуемом растворе методом кондуктометрического титрования.

Задание 1. Работа выполняется на кондуктометре «Анион 4100».

Оборудование: кондуктометр «Анион 4100», предварительно необходимо ознакомиться с руководством по эксплуатации прибора.

Реактивы: 1. Раствор HCl (х. ч.), 0,1 М: измерительным цилиндром отмеривают 8,2 мл HCl, доводят до 1 л дистиллированной водой в мерной колбе.

2. Раствор CH₃COOH (х. ч.), 0,1 М: 5,6 мл ледяной уксусной кислоты разбавляют до 1 л дистиллированной водой в мерной колбе.

3. Раствор NaOH (х. ч.), 0,1 М: 4,0 г NaOH растворяют в 1 л дистиллированной воды в мерной колбе.

Выполнение работы

В измерительную ячейку заливают 5 мл исследуемой кислоты или смеси кислот. Кислоты разбавляют дистиллированной водой так, чтобы уровень жидкости над электродами был не менее 10 мм. Титрант приливают в процессе работы из бюретки порциями по 0,2 мл. При добавлении каждой порции титранта содержимое хорошо перемешивают и измеряют его электропроводность. Строят график зависимости удельной электропроводности от объема титранта.

Абсцисса пересечения прямых соответствует объему титрата в эквивалентной точке. Определив эквивалентную точку, рассчитывают концентрацию исследуемого раствора по формуле:

$$C_A = C_B \times V_B / V_A,$$

где C_A – молярная концентрация исследуемого раствора, моль/л; C_B – молярная концентрация титранта, моль/л; V_B – объем титранта, соответствующий эквивалентной точке, мл; V_A – объем аликвотной (кратной) части раствора, взятый для титрования, мл.

Задание 2. Работа выполняется в меню программы «L-Химия – практикум» на РМС «Кондуктометрия» или УРМС. Перед выполнением этой работы следует ознакомиться с разделами: «Аппроксимации», «Меню и окна», «Режимы ввода данных», «Сохранение результатов», «Измерительный блок», «Датчик электропроводности».

Оборудование и реактивы: датчик электропроводности, компьютер с измерительным блоком, магнитная мешалка, мерный цилиндр или колба на 100 мл, стакан на 100 мл, бюретка на 25 мл, штатив химический, раствор кислоты с концентрацией 0,002–0,01 М, 0,1М раствор NaOH.

План работы. Получают зависимость электропроводности раствора от объема добавленного титранта (кривую кондуктометрического титрования). Перегиб кривой титрования соответствует точке эквивалентности. По объему титранта в ней определяют концентрацию кислоты в пробе.

Подготовка к работе. Собирают установку. К первому разъему измерительного блока подключают датчик электропроводности, переключив его на диапазон 0,5-5 мСм/см. Запускают сценарий «Титрование»: параметр «Электропроводность – 0,5–5 мСм/см», затем режим «Ручной ввод объема титранта».

Выполнение работы

В стакан цилиндром отбирают 100 мл анализируемой пробы, ставят на магнитную мешалку, погружают датчик электропроводности. Заполняют бюретку титрантом (0,1 М раствор NaOH). Нажатием на экранную клавишу «Пуск» запускают процесс измерения и экранной клавишей «Выбор» вводят значение электропроводности исходного раствора. Далее из бюретки добавляют 0,2–0,5 мл титранта. Нажатием на экранную клавишу «Выбор» снова вводят в компьютер значение удельной электропроводности. И так до тех пор, пока удельная электропроводность не будет устойчиво (в течение как минимум пяти экспериментальных точек) расти. Останавливают измерение нажатием экранной клавиши «Стоп» и сохраняют результаты с помощью экранной клавиши «Архив».

Проведенное первое титрование является прикидочным. На основании его результатов оптимизируют условия титрования и проводят точное титрование. Его не обязательно проводить с самого начала. Целесообразно точно прописать кривую титрования вокруг точки эквивалентности и игнорировать ее участки вдали от точки эквивалентности. Поэтому можно сразу добавить в пробу объем титранта на 1–2 мл меньший, чем объем в точке эквивалентности, после чего проводить титрование с шагом 0,1–0,2 мл, добавив общий объем титранта на 1–2 мл больше, чем в точке эквивалентности. Точное титрование проводят до трех сходящихся результатов, т.е. пока три результата подряд не будут отличаться друг от друга менее чем на 0,2 мл.

Обработка результатов. По окончании измерения переходят в программу «Excel» и открывают в ней полученные файлы. Первая графа – объем титранта, вторая – электропроводность при этом объеме. Строят график зависимости электропроводности от добавленного объема титранта. Объем, при

котором наблюдается перелом этой зависимости, соответствует точке эквивалентности.

Этот объем можно определить графически или аналитически. Графически продлевают аппроксимирующие прямые на графике до их пересечения (в программе «Excel» – «Свойства линии тренда»). На оси абсцисс строят частую сетку и по сетке определяют объем, при котором происходит пересечение. Найдя объем в точке эквивалентности, рассчитывают концентрацию кислоты.

Отчет. В отчете должна быть указана концентрация титранта и объем пробы. Должны быть приведены кривые титрования и отмечены значения объема титранта в точках эквивалентности. В выводе привести среднюю концентрацию кислоты.

Возможные вариации. Возможна задача определения концентрации основания. Она решается аналогично, путем титрования основания кислотой. Тогда концентрация основания должна быть 0,002–0,01 М, а кислоты (оптимально – соляной) – 0,1 М.

Задание 3. Работа выполняется на УЛК «Химия».

Оборудование и реактивы:

1. УЛК «Химия» (центральный контроллер, модуль «Электрохимия» или «Термостат», кондуктометрический датчик, стакан на 50 см³).
2. Раствор гидроксида калия или натрия с концентрацией 0,01 М.
3. Сильные (HCl, HNO₃) и слабые (CH₃COOH, HCOOH) кислоты для приготовления анализируемого раствора.
4. Бюретка на 25 см³.
5. Пипетки на 10 и 20 см³.
6. Лабораторная посуда.
7. Дистиллированная вода.

Выполнение работы

1. Включить контроллер и запустить программу управления УЛК. Подключить кондуктометрический датчик к соответствующим разъемам модуля «Электрохимия» или «Термостат». В окне программы управления активировать канал измерения «Проводимость», включить мешалку и источник переменного напряжения.

2. Провести титрование сильной кислоты щелочью. Для этого в стакан на 50 см^3 налить пипеткой 20 см^3 анализируемого раствора сильной кислоты, опустить в стакан датчик и убедиться, что он полностью погружен в раствор. В окне «Параметры измерения» отключить «Автоматический режим», установить параметры: «Интервал измерений» – 10 с, «Усреднение» – «Включено», в поле «Варьируемый параметр» ввести значение «0». Провести измерение электропроводности раствора путем нажатия соответствующей кнопки. Затем последовательно прибавлять из бюретки к анализируемому раствору порции титранта объемом 0,5 мл. После каждого прибавления в поле «Варьируемый параметр» следует ввести значение объема добавленного титранта и измерить электропроводность полученного раствора (все измерения проводить в пределах одного эксперимента!). Титрование проводить до тех пор, пока не будет получено подряд 5–8 значительно возрастающих значений проводимости.

3. Построить график зависимости проводимости от варьируемого параметра (концентрации). С использованием инструмента «Линия» провести прямые, проходящие через точки двух участков кривой титрования. Определить точку эквивалентности как точку пересечения двух прямых. Рассчитать содержание сильной кислоты в анализируемом растворе.

4. Аналогично п. 2–3 провести титрование слабой кислоты щелочью. Измерения проводить в рамках нового эксперимента. В этом случае электропроводность сначала будет увеличиваться незначительно, а после точки эквивалентности начнет резко возрастать.

5. Аналогично п. 2–3 провести титрование смеси сильной и слабой кислот щелочью. Измерения проводить в рамках нового эксперимента. В этом случае сначала будет оттитровываться сильная кислота, а затем – слабая кислота. Кривая титрования будет комбинировать кривые титрования двух предыдущих случаев.

Письменный отчет о работе должен содержать: название, цель работы, оборудование и реактивы, схему установки для проведения эксперимента, графики кривых титрования, расчеты содержания анализируемых веществ, выводы.

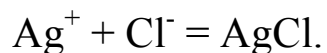
Лабораторная работа 11. Определение концентрации хлорид-ионов методом кондуктометрического титрования

Работа выполняется на РМС «Кондуктометрия» или УРМС. Перед выполнением этой работы следует ознакомиться с разделами: «Аппроксимации», «Меню и окна», «Режимы ввода данных», «Сохранение результатов», «Измерительный блок», «Датчик электропроводности».

В работе необходимо определить концентрацию хлорид-ионов в контрольном растворе или водопроводной воде.

Оборудование и реактивы: компьютер с измерительным блоком, датчик электропроводности, бюретка на 25 мл, магнитная мешалка, мерный цилиндр или пипетка на 100 мл, стакан на 100 мл, шприцы на 3 и 10 мл, штатив химический, раствор хлорида натрия (концентрация хлоридов 0,0001–0,001 М) или водопроводная вода; 0,01М раствор AgNO_3 .

Если к раствору, содержащему хлорид-ионы, добавлять раствор нитрата серебра, то между ними будет происходить реакция:



В растворе хлорид-ионы будут замещаться близкими по подвижности нитрат-ионами. Поэтому пока все хлорид-ионы не израсходуются (соответствующий момент называется точкой эквивалентности), электропроводность будет сохраняться почти постоянной (рис. 7). Как только все хлориды израсходуются, ионы серебра из добавляемого раствора перестанут связываться и электропроводность начнет расти. В этот момент количество хлоридов в исходной пробе будет равно количеству ионов серебра, или (исходя из определения молярной концентрации):

$$C(\text{Ag}^+) \times V(\text{Ag}^+) = C(\text{Cl}^-) \times V(\text{Cl}^-),$$

где C – молярная концентрация, V – объем.

Если знать объем пробы хлоридов, объем раствора нитрата серебра, пошедший на их осаждение, и концентрацию раствора нитрата серебра, можно вычислить концентрацию хлорид-ионов.

План работы. Получают зависимость электропроводности раствора от объема добавленного титранта (кривая кондуктометрического титрования, рис. 7).

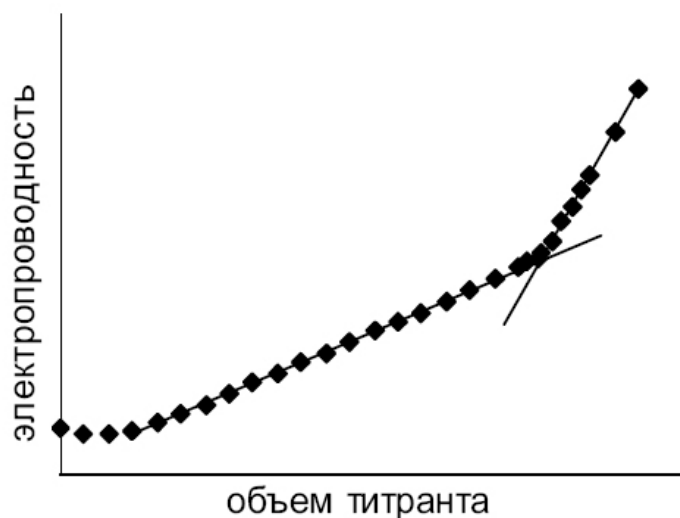


Рис. 7. Кривая кондуктометрического титрования хлоридов нитратом серебра

Подготовка к работе. Собирают установку (компьютер, измерительный блок). К первому разъему измерительного блока подключают датчик электропроводности, переключив его на диапазон 0–1 мСм/см. В меню программы «L-Химия – практикум» выбирают сценарий «Титрование»: параметр – «Электропроводность 0–1 мСм/см», затем «Ручное определение объема титранта», далее выходят в режим «Окно измерений».

Выполнение работы

В стакан цилиндром отбирают 100 мл пробы, ставят на магнитную мешалку, погружают датчик электропроводности. Заполняют бюретку на 25 мл титрантом (0,01М раствор AgNO_3).

С помощью экранной клавиши «Пуск» запускают процесс измерения, нажатием на экранную клавишу «Выбор» вводят значение электропроводности исходного раствора. Далее из бюретки добавляют 0,2–0,5 мл титранта. Нажатием на экранную клавишу «Выбор» снова вводят в компьютер значение удельной электропроводности. И так до тех пор, пока удельная электропроводность не будет устойчиво (в течение как минимум

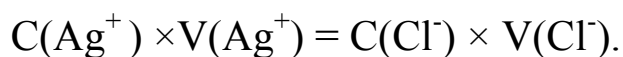
пяти экспериментальных точек) расти. Полученные результаты сохраняют, нажав экранную клавишу «Архив».

Проведенное первое титрование является прикидочным. На основании его результатов оптимизируют условия титрования и проводят точное титрование. При этом описанную выше процедуру повторяют со следующими изменениями. Целесообразно точно прописать кривую титрования вокруг точки эквивалентности и игнорировать ее участки вдали от этой точки. Поэтому можно сразу добавить в пробу объем титранта на 1–2 мл меньший, чем объем в точке эквивалентности, после чего проводить титрование с шагом 0,1–0,2 мл. Когда будет пройдена точка эквивалентности, добавляют такими же порциями еще 1–2 мл титранта, после чего титрование прекращают. Останавливают измерение нажатием экранной клавиши «Стоп» и сохраняют результаты с помощью экранной клавиши «Архив».

Обработка результатов. По окончании измерения переходят в программу «Excel» и открывают в ней полученные файлы. Первая графа в них – объем титранта, вторая – электропроводность при этом объеме. Строят график зависимости электропроводности от добавленного объема AgNO_3 . Объем, при котором наблюдается перелом этой зависимости, соответствует точке эквивалентности.

Чтобы точно определить объем, соответствующий точке эквивалентности, группу точек до перелома аппроксимируют прямой, как на рис. 7. То же самое делают с группой точек после перелома. Точка пересечения этих двух прямых и соответствует объему в точке эквивалентности. Этот объем можно определить графически или аналитически. Графически продлевают аппроксимирующие прямые на графике до их пересечения (в программе «Excel» – «Свойства линии тренда»). На оси абсцисс строят частую сетку и по сетке определяют объем, при котором происходит пересечение.

Найдя объем в точке эквивалентности, рассчитывают концентрацию хлоридов по уравнению:



Отчет. В отчете должна быть указана концентрация титранта и объем пробы. Должны быть приведены кривые титрования и отмечены значения объема титранта в точках эквивалентности. В выводе привести среднюю концентрацию хлорид-ионов с доверительным интервалом.

Возможные вариации. 1. Можно увеличить концентрацию титранта до 0,1 М, а концентрацию определяемого иона – до 0,005 М. Можно увеличить концентрации еще больше, но тогда следует работать в диапазоне 0,5–5 мСм/см.

2. Этим же способом можно определять концентрации ионов Вг, Г, SCN в тех же концентрациях.

3. Возможно определение хлоридов и иодидов при совместном присутствии.

Для этого пробу сначала титруют нитратом серебра, как описано выше, получая суммарную концентрацию хлоридов и иодидов. Затем проводят титрование, добавляя в пробу раствор аммиака так, чтобы его концентрация была 0,1 М. При этом хлорид серебра образует аммиачный комплекс и не выпадает в осадок, а иодид серебра выпадает. То есть кондуктометрически оттитровывается только иодид.

Вопросы к отчету по теме «Кондуктометрический метод анализа»

1. Что называется электропроводностью, какова ее размерность? В чем состоит принцип метода определения электропроводности?

2. Что называется удельной электропроводностью, какова ее размерность? Как зависит удельная электропроводность от концентрации ионов и их подвижности?

3. Что такое постоянная сосуда и какой смысл она имеет?

4. Что называется молярной электропроводностью, какова ее размерность? Как зависит молярная электропроводность от концентрации ионов?

5. Как влияет температура на электропроводность? В чем причина зависимости электропроводности от температуры?

6. Почему нельзя проводить измерение электропроводности раствора, если электроды не полностью погружены в жидкость?

7. В чем состоит сущность метода кондуктометрического титрования?

8. От чего зависит ход кривых кондуктометрического титрования?

9. В каких случаях имеет место отклонение кривых от линейного хода?

10. В чем состоит преимущество метода кондуктометрического титрования перед другими объемными методами?

2.3. Инверсионная вольтамперометрия

Вольтамперометрия – это электрохимический метод, основанный на изучении вольтамперограмм, полученных с любым индикаторным электродом (вращающийся или стационарный платиновый и графитовый, стационарный или статический ртутный), кроме капающего ртутного электрода.

Метод инверсионной вольтамперометрии основан на предварительном адсорбционном концентрировании определяемого компонента на поверхности электрода и последующей регистрации вольтамперограммы полученного продукта. В инверсионной вольтамперометрии применяют дисковый вращающийся электрод (вращающийся платиновый или микроэлектрод из графита, пирографита или стеклоуглерода) и пленочные ртутные электроды на подложке из стеклоуглерода. Инверсионная вольтамперометрия пригодна для определения многих неорганических и органических веществ. Инверсионная вольтамперометрия – самый высокочувствительный вольтамперометрический метод.

Лабораторная работа 12. Измерение массовой концентрации ионов кадмия, свинца, меди и цинка в пробе методом инверсионной вольтамперометрии

Оборудование и реактивы: анализатор вольтамперометрический «Экотест-ВА», установка, электрод дисковый вращающийся, электрод хлорсеребряный, стеклоуглеродный стаканчик, весы лабораторные общего назначения, плитка электрическая с закрытой спиралью, фарфоровый тигль для выпаривания, мерный цилиндр или колба на 100 мл, стакан на 50 мл, дозатор на 1 мл, штатив химический, кислота азотная концентрированная, 0,1 М

раствор HCl, калий хлористый, ртуть (II) азотнокислая (одноводная), дихромат калия, серная кислота концентрированная, вода бидистиллированная, «хромовая смесь» для мытья лабораторной посуды, государственные стандартные образцы состава растворов ионов кадмия (ГСО 5222), свинца (ГСО 6077), меди (ГСО 6073), цинка (ГСО 6064).

Метод основан на электрохимическом концентрировании кадмия, меди, свинца, цинка на поверхности измерительного углеситалового электрода и последующем электрохимическом растворении при заданном потенциале с регистрацией вольтамперограммы. Диапазоны измерения массовой концентрации ионов в пробе, подготовленной к измерениям: Cd, Pb, Cu – от 0,001 до 1,0 мг/дм³, Zn – от 0,010 до 1,0 мг/дм³.

Содержание растворенных форм определяют в фильтрованной пробе, суммарное содержание в нефильтрованной пробе, соответственно содержание нерастворенных форм рассчитывают по разности найденных значений.

Значения массовой концентрации ионов кадмия, меди, свинца, цинка в пробах продукции определяют методом добавок: сравнением величин аналитических сигналов, полученных для растворов проб и тех же проб после прибавления стандартных растворов с известной концентрацией анализируемых ионов.

Подготовка к проведению измерений

При подготовке измерений должны быть выполнены следующие работы: подготовка посуды, приготовление реактивов, настройка прибора (предварительно необходимо ознакомиться с руководством по эксплуатации прибора).

Новую и загрязненную посуду для анализов промыть в растворе «хромовой смеси», затем многократно ополоснуть водопроводной водой, тщательно промыть дистиллированной водой и трижды ополоснуть бидистиллированной водой. Непосредственно перед использованием посуду промыть 1 М раствором азотной кислоты и тщательно ополоснуть бидистиллированной водой.

Приготовление вспомогательных растворов

Кислота хлористоводородная (1 М раствор): 82,5 см³ концентрированной хлористоводородной кислоты внести в мерную колбу (1000 см³) и довести до метки бидистиллированной водой.

Ртуть (II) азотнокислая (0,01М раствор): навеску соли 0,343 г растворить в 50 см³ 0,1М раствора азотной кислоты, раствор количественно перенести в мерную колбу вместимостью 100 см³ и довести до метки бидистиллированной водой.

Раствор фоновго электролита: в мерную колбу вместимостью 1000 см³ налить 50 см³ 1М раствора хлористоводородной кислоты, 10 см³ 0,01М раствора азотнокислой ртути и довести до метки бидистиллированной водой.

Подготовка проб к анализу

Измерения массовой концентрации ионов меди, свинца, кадмия и цинка выполняются в одной пробе. При проведении анализов одновременно готовят две параллельные пробы.

Пробу анализируемого образца воды объемом 100 см³ перенести в выпарительную чашку, добавить 1–2 см³ концентрированной азотной кислоты. Содержимое чашки упарить до получения «влажных солей». В случае образования темного остатка кислотную обработку повторить до его осветления. Если остаток не осветляется, пробу упарить досуха и прокалить в муфельной печи при 450⁰ С в течение 30 мин.

В чашку с золой добавить 1 см³ 1М раствора хлористоводородной кислоты и 5 см³ раствора фоновго электролита. Если зола плохо растворяется, чашку подогреть на водяной бане.

Раствор, полученный в результате полной минерализации пробы, охладить и количественно перенести в мерную пробирку вместимостью 20 см³ через бумажный фильтр, увлажненный раствором фоновго электролита. Раствор довести до метки фоновым электролитом.

Раствор контрольной «холостой» пробы подготовить к выполнению измерений аналогично анализируемым пробам воды, используя вместо пробы бидистиллированную воду.

Проведение измерений

1. Установить потенциал электрохимической очистки рабочего электрода – «0 вольт» и произвести его электрохимическую очистку в течение не менее 60 с, не регистрируя вольтамперограмму.

2. Установить параметры прибора (потенциал накопления, амплитуду развертки, диапазон тока и время накопления). Включить ячейку, провести регистрацию вольтамперограмм, затем выключить ячейку.

В случаях измерения в пробах воды массовой концентрации ионов меди, свинца и кадмия (без цинка) установить потенциал накопления (-0,9 В) и соответственно амплитуду развертки 1,05–1,1 В. В случаях измерения в пробах воды массовой концентрации ионов меди, свинца, кадмия и цинка установить потенциал накопления (-1,3 В) и соответственно амплитуду развертки 1,35–1,4 В.

3. В электролизер ячейки поместить 20 см³ раствора «холостой» пробы (регистрация вольтамперограмм раствора «холостой» пробы).

4. В электролизер ячейки поместить 20 см³ раствора пробы (регистрация вольтамперограмм раствора пробы).

5. В электролизер ячейки с раствором пробы добавить 0,5–1 мл ГСО ионов кадмия, свинца, меди, цинка (регистрация вольтамперограмм раствора пробы с добавками). Объем и концентрация добавляемых в ячейку растворов устанавливается экспериментально для каждой пробы таким образом, чтобы высота аналитического пика измеряемого иона при регистрации вольтамперограмм раствора пробы с добавкой увеличилась в 1,5–3 раза при значениях параметров прибора, установленных при регистрации вольтамперограмм раствора пробы. Суммарный объем всех растворов добавок не должен превышать 10% от объема раствора пробы в электролизере.

Очистка электродов. После проведения серии анализов или в конце работы ячейку и электроды тщательно промыть бидистиллированной водой. Рабочие электроды механически очищают сухой фильтровальной бумагой, затем бумагой, смоченной этанолом. Вспомогательный (хлорсеребряный) электрод ополоснуть рас-

твором хлористоводородной кислоты, промыть бидистиллированной водой и поместить в насыщенный раствор хлористого калия.

Расчет концентрации исследуемого раствора (c_x) проводят по формуле:

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

т. к. $I_x / I_{x+ст} = c_x / (c_x + c_{ст})$,

где $c_{ст}$ – концентрация стандартного раствора (ГСО),

I_x – ток исследуемого раствора,

$I_{x+ст}$ – суммарный ток исследуемого раствора и стандартного.

Вопросы к отчету по теме «Инверсионная вольтамперометрия»

1. Сущность вольтамперометрического метода.
2. Что такое вольтамперная кривая?
3. Полярографический фон и его назначение.
4. Диффузионный ток, его определение и связь с концентрацией растворенного вещества.
5. Потенциал полуволны, применение потенциала полуволны в качественном анализе.
6. Хроноамперометрия с линейной разверткой потенциала.
7. Инверсионная вольтамперометрия.
8. Практическое применение вольтамперометрии.

Раздел 3. Хроматографические методы анализа

Хроматография – это динамический сорбционный метод разделения смесей веществ, основанный на многократном распределении веществ между двумя фазами, одна из которых *неподвижная*, а другая – *подвижная*, непрерывно перемещающаяся вдоль неподвижной фазы. В роли подвижной фазы чаще всего выступает газ или жидкость, а в качестве неподвижной фазы – жидкость или твердое вещество.

3.1. Тонкослойная хроматография

Тонкослойная хроматография занимает особое место среди других хроматографических методов благодаря простоте методики и доступности оборудования, широкой области применения, высокой экономичности, достаточно высокой селективности и чувствительности.

Данный метод успешно применяется для разделения очень малых количеств веществ (до 0,1–0,005 мкг). Впервые на тонком слое были разделены алкалоиды лекарственных растений. В отличие от колоночной хроматографии при ТСХ слой сорбента наносят на горизонтальную стеклянную, металлическую или пластмассовую пластинки (ТСХ с незакрепленным слоем) или применяют закрепление слоя крахмалом, сульфатом кальция и другими связывающими агентами. Кроме того, можно использовать выпускаемые промышленностью готовые пластинки для ТСХ с закрепленным слоем силикагеля на алюминиевой фольге.

Процедура анализа смеси веществ методом ТСХ такова. На расстоянии 1,5–2 см от короткого края пластинки проводят поперечную линию, являющуюся линией старта, и на нее капиллярами, микропипетками или микрошприцами в виде точки или полоски наносят анализируемую смесь и стандартные вещества («свидетели»). В одну точку можно наносить 50 мкг – 1 мг вещества. После нанесения образцов пластинку переносят в герметичную камеру для хроматографического анализа и погружают в растворитель, который выполняет роль подвижной фазы. Растворитель (или смесь растворителей) заливают заранее в хроматографическую камеру, чтобы в ней установилась равновесная упругость паров. В противном случае растворитель, поднимаясь вверх по пластинке, будет интенсивно испаряться, что отразится на качестве разделения. При погружении пластинки в растворитель нужно следить за тем, чтобы стартовая линия была выше уровня растворителя. Под действием капиллярных сил растворитель движется вдоль слоя сорбента и с разной скоростью переносит компоненты смеси, что приводит к их разделению. Принцип разделения такой же, как в других видах хроматографии: неодинаковое сродство разделяемых веществ к подвижной жидкой фазе и стационарному сорбенту. После

достижения растворителем линии фронта пластинку высушивают и проводят идентификацию компонентов смеси. Многие вещества не обнаруживаются в видимой области, и для их определения невидимые зоны (пятна) проявляют опрыскиванием пластины ТСХ специальными реагентами. Неокрашенные вещества иногда выявляют также с помощью выдерживания пластинки в течение нескольких минут в парах йода, или ее облучают УФ-лучами или проводят термическую деструкцию разделяемых веществ.

Важной характеристикой степени разделения определяемых соединений является величина R_f – отношение расстояния от центра пятна на пластинке до линии старта к расстоянию, пройденному растворителем от линии старта до линии фронта. Величина R_f является характеристикой природы определяемого соединения.

Поскольку величина R_f зависит от свойств сорбента и растворителя, используемых для разделения, необходимо сравнение величин R_f исследуемого вещества со стандартным веществом – «свидетелем», наносимым на ту же пластинку. «Свидетелем» служит предполагаемое чистое вещество. Идентификацию веществ (качественный анализ) можно проводить по равенству значений R_f анализируемого вещества и стандарта («свидетеля»).

Количественный анализ осуществляют или непосредственно на хроматограмме, или анализируемое вещество вымывают из слоя сорбента и полученный раствор анализируют с помощью спектральных и радиометрических методов. Для количественных определений в ТСХ широко используются денситометры, которые измеряют интенсивность поглощения электромагнитного излучения при сканировании хроматографической пластинки.

В последние годы метод ТСХ получил новый импульс для развития и наблюдается возрастание его роли в хроматографических методах. Это связано с меньшей стоимостью оборудования для ТСХ, разработкой двумерного и радиального вариантов разделения, внедрением пластин для высокоэффективной хроматографии, появлением систем автоматизированного многократного хроматографического проявления (АМХП). В двумерной хроматографии пробу наносят в виде отдельного пятна в

нижний угол пластинки и проводят разделение в одном направлении. Затем пластинку вынимают из камеры, высушивают и проводят разделение в другой системе растворителей в направлении, перпендикулярном первому. В радиальной хроматографии растворитель с регулируемой скоростью подают в центр пластинки, заставляя зоны перемещаться от центра к периферии. Это позволяет существенно ускорить процесс разделения.

Особенно перспективной является методика АМХП. Она удобна для определения пестицидов и продуктов их метаболизма в почвах, грязевых шламах, а также в питьевой воде и водах минеральных источников. Хроматографическое разделение проводят в АМХП-системе, работа которой управляется и контролируется при помощи компьютера. Проводят многократное хроматографическое проявление (прогон растворителя). При таких многоступенчатых проявлениях (до 25 шагов) возможно разделение до 40 веществ на разделительной полосе длиной 8 см.

Большое значение имеет развитие высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ). За счет создания принудительного движения подвижной фазы с регулируемой скоростью, уменьшения размера частиц сорбента (до 5–7 мкм) и насыщения пространства над пластиной парами растворителя удается существенно ускорить процесс и повысить четкость разделения.

Как отмечалось, в настоящее время широко используется сочетание ТСХ с высокоэффективной жидкостной хроматографией. При этом первоначально анализируемый образец разделяют на колонках ВЭЖХ. После этого отдельные фракции наносят на пластинки ТСХ и проводят разделение с использованием методики АМХП. Таким образом в анализируемой смеси разделяется до 30 отдельных фракций. В каждой из этих фракций, в свою очередь, на пластинке ТСХ определяется до 10 соединений. В отдельных случаях в образцах сточных вод обнаруживали до 300 веществ. Такой прием продемонстрировал эффективность совместного использования двух методов при определении веществ в диапазоне концентраций от нанограммов до пикограммов.

Лабораторная работа 13. Разделение аминокислот методом тонкослойной хроматографии

Оборудование и реактивы: этанольные растворы аминокислот (0,12 мг/мл), подвижная фаза изобутанол – изопропанол – вода – уксусная кислота (5:4:3:0,2), 1%-й раствор нингидрина в этиловом спирте. Пластинки Сорбфил ПТСХ-АФ-В-УФ, камера для ТСХ, пульверизатор для опрыскивания хроматограмм, микрошприц на 10 мкл, фен для сушки пластин для ТСХ, видеоденситометр «Сорбфил».

Разделение аминокислот является важной и распространенной задачей, решаемой методом тонкослойной хроматографии. Разделение аминокислот можно исследовать на примере разделения аргинина, аланина, валина и триптофана, формулы которых приведены в табл. 3.

Таблица 3

Изучаемые аминокислоты

Аминокислота:

Аргинин

Аланин

Валин

Триптофан

Формула:

$(\text{NH})(\text{NH}_2)\text{CNHCH}_2\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

$(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

Выполнение работы

Готовят разбавлением стандартных растворов четыре серии этанольных растворов аминокислот с содержанием 0,025; 0,05; 0,075; и 0,10 мг/мл. На пластинке карандашом проводят линию старта на расстоянии 1,5 см от края и закрепляют пластинку. С помощью микрошприца наносят пробы стандартных этанольных растворов аминокислот и контрольной смеси по 2 мкл. Пластинку с нанесенными пробами помещают в герметичную хроматографическую камеру, куда предварительно наливают 10 мл подвижной фазы. Пластинку выдерживают в камере около часа, так чтобы фронт растворителя поднялся на 7–10 см. Затем пластинку вынимают из камеры, высушивают феном. Для обнаружения

аминокислот пластинку опрыскивают раствором нингидрина из пульверизатора и нагревают 10–15 мин в сушильном шкафу при температуре 100⁰С до появления окрашенных пятен. Проявленные пластинки помещают в камеру денситометра.

Определяют расстояние от стартовой линии до центров окрашенных пятен (R_f). Используя справочные данные, идентифицируют исследуемые аминокислоты.

Вопросы к отчету по теме «Тонкослойная хроматография»

1. На чем основано разделение веществ методом адсорбционной хроматографии? Закон распределения Нернста.

2. Каковы основные этапы анализа смеси веществ методом тонкослойной хроматографии?

3. Что такое R_f -индекс, от чего он зависит и как рассчитать величину R_f на хроматограммах?

4. Каковы методы количественного определения веществ с помощью тонкослойной хроматографии?

5. Какова роль тонкослойной хроматографии и каковы сферы ее применения?

3.2. Бумажная хроматография

В хроматографии на бумаге используют свойство хроматографической бумаги поглощать воду из атмосферы и задерживать ее между целлюлозными волокнами. Воду можно рассматривать поэтому как один из растворителей, она представляет собой неподвижную фазу. При движении по бумаге под действием капиллярных сил неводного растворителя (подвижная фаза) молекулы вещества распределяются между двумя фазами в соответствии с их коэффициентом распределения. Чем выше растворимость вещества в подвижной фазе, тем дальше оно продвигается по бумаге вслед за растворителем, и наоборот.

Часто подвижная фаза представляет собой смешивающийся с водой растворитель (например, бутанол). Казалось бы, в таких случаях разделения не должно происходить, так как имеется только одна фаза. Однако комплекс воды с целлюлозой хроматографической бумаги по свойствам напоминает концентрированные водные растворы полисахаридов. Они не смешиваются

с органическими растворителями, в том числе и с теми, которые смешиваются с водой.

Скорость движения веществ определяется величиной коэффициента скорости движения R_f , величина которого зависит от свойств бумаги, температуры, степени чистоты растворителей, однотипности процедур и аппаратуры.

Для проведения хроматографического разделения используют полоски хроматографической бумаги. Существует три сорта этой бумаги, отличающиеся различной толщиной и впитывающей способностью (медленная, средняя, быстрая). Одномерную хроматографию следует проводить по направлению волокон.

Принцип нанесения веществ на бумажные хроматограммы тот же, что и в ТСХ. Для разделения обычно применяют растворы с концентрацией 0,5–1 мг вещества в 1 мл. После подсушивания хроматограммы помещают в камеру с подвижной фазой так, чтобы бумага не касалась стенок камеры и растворитель не доходил до стартовой линии. Хроматографическая камера должна хорошо закрываться, чтобы исключить возможность испарения компонентов подвижной фазы. Хроматограмму вынимают, когда фронт растворителя приблизится к верхней кромке бумаги. После высушивания и соответствующего проявления определяют компоненты. В зависимости от направления распространения элюента на хроматограмме различают восходящую и нисходящую хроматографии.

При восходящей хроматографии бумажную полоску погружают нижним концом в растворитель. По мере продвижения растворителя под действием капиллярных сил вертикально вверх происходит разделение веществ. При нисходящей хроматографии верхний конец бумаги с образцом закрепляют в «лодочке» с растворителем, находящейся в верхней части камеры, а нижний конец бумаги опускают вниз так, чтобы он не соприкасался с налитым на дно растворителем. Роль налитого на дно камеры растворителя заключается в поддержании равновесной упругости паров растворителя в камере. Под действием капиллярных сил и силы тяжести растворитель начинает двигаться вниз по бумажной полосе, в ходе чего и происходит разделение. Восходящая хроматография более проста в работе и применяется чаще, но

скорость движения растворителя при нисходящей хроматографии гораздо выше, чем при восходящей.

Для лучшего разделения веществ используют повторное хроматографирование в той или другой системе растворителей. Хорошее разделение сложных смесей веществ достигается при двухмерной хроматографии. В этом случае повторное разделение проводят в направлении, перпендикулярном первоначальному, и в другом растворителе или при сочетании электрофореза с хроматографией во взаимно перпендикулярном направлении (метод «пептидных карт» или «отпечатка пальцев»). Метод пептидных карт применяют чаще всего при сравнительном изучении близких по химическому строению белков.

Для определения местоположения пятен хроматограммы просматривают в ультрафиолетовом свете или опрыскивают специальными растворами. Использование бумажной хроматографии в препаративных целях ограничено. В тех случаях, когда такое разделение все же производится, участки хроматограмм, содержащие интересующее вещество, вырезают, а затем элюируют материал с помощью соответствующих растворителей.

Метод хроматографии на бумаге широко используется в биологии для разделения аминокислот, пептидов, углеводов, пигментов, органических кислот и других веществ. Бумажная хроматография применяется и в качестве аналитического метода определения смесей.

Лабораторная работа 14. Количественное определение аминокислот методом хроматографии на бумаге

Оборудование и реактивы: хроматографическая бумага; хроматографическая камера; фотоэлектроколориметр; ножницы; пластинки стеклянные (3×32 см) – 3 шт.; держатель для хроматограмм; сушильный шкаф; микропипетки; пробирки с притертыми пробками; бюретка на 25 мл; стандартная смесь аминокислот; испытуемая смесь аминокислот; бутанол, уксусная кислота, вода в соотношении 15:3:7; 1%-й раствор нингидрина в 95%-ом ацетоне; этиловый спирт (75%-й), насыщенный медным купоросом.

Выполнение работы

Берут лист хроматографической бумаги размером 18×28 см и на расстоянии 3 см от его короткого края проводят простым карандашом горизонтальную линию. Затем ее делят на неравные отрезки в соответствии с прилагаемой схемой и выделяют стрелками границы нанесения стандартной и испытуемой смесей и делают соответствующие надписи простым карандашом.

Бумагу укрепляют над поверхностью стола и на линию старта, ограниченную стрелками, наносят сначала стандартную смесь при помощи специальной микропипетки тонкой линией, пока весь раствор из микропипетки не будет перенесен на стартовую линию (микропипетку заполняют на 2–3 см). Измеряют массу нанесенного раствора, для чего взвешивают пипетку, заполненную стандартной смесью (до нанесения раствора), и пустую (после нанесения раствора). На бумагу обычно наносят 0,02–0,03 г стандартного раствора. Затем заполняют чистую пипетку испытуемой смесью аминокислот (выданной преподавателем для исследования), взвешивают ее и наносят смесь на линию старта с соответствующей пометкой.

Приготовленную хроматограмму помещают в хроматографическую камеру с предварительно налитой в нее системой растворителей для разделения смеси аминокислот, например смеси бутанола, уксусной кислоты и воды в соотношении 15:3:7. Разделение ведут методом восходящей хроматографии, пока линия фронта не дойдет на 2–3 см до верхнего края хроматографической бумаги (линия финиша). После этого хроматограмму вынимают из камеры, верхний конец бумаги немедленно вставляют в держатель, сделанный из трех скрепленных резиновым кольцом стеклянных палочек, и помещают на 20 мин в вытяжной шкаф для удаления из бумаги растворителей.

Высушенную хроматограмму обмакивают в 1%-й раствор нингидрина в ацетоне для обнаружения на ней положения пятен аминокислот. Затем хроматограмму помещают на 10 мин в вытяжной шкаф для удаления ацетона и переносят в сушильный шкаф, где оставляют ее на 15 мин при 70°C. Аминокислоты стандартной и испытуемой смесей обнаруживают в виде сине-фиолетовых пятен, расположенных цепочкой по направлению движения системы растворителей от линии старта к верхнему краю хроматограммы.

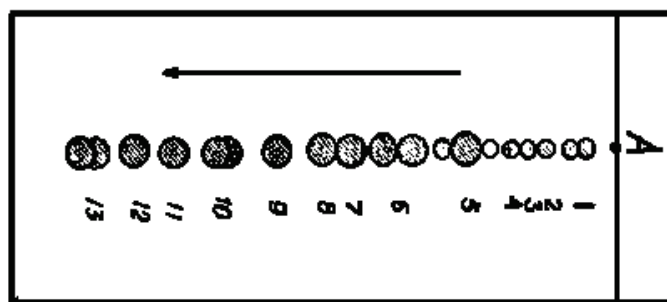


Рис. 8. Схема расположения аминокислот на хроматограмме:
 А – точка нанесения смеси аминокислот; 1 – цистин и цистеин;
 2 – лизин; 3 – гистидин; 4 – аргинин; 5 – аспарагиновая кислота,
 серии и глицин; 6 – глутаминовая кислота и треонин; 7 – аланин;
 8 – пролин; 9 – тирозин; 10 – валин и метионин; 11 – триптофан;
 12 – фенилаланин; 13 – лейцин и изолейцин

Идентификацию аминокислот, содержащихся в испытуемой смеси, ведут по совпадению на хроматограмме позиций, занимаемых аминокислотами стандартной и испытуемой смесей (рис. 8).

Для определения количественного содержания аминокислот в испытуемых смесях хроматограмму расчерчивают простым карандашом так, чтобы лежащие на одном уровне окрашенные зоны, соответствующие одной и той же аминокислоте, оказались заключенными внутри примерно одинаковых прямоугольников (рис. 9).

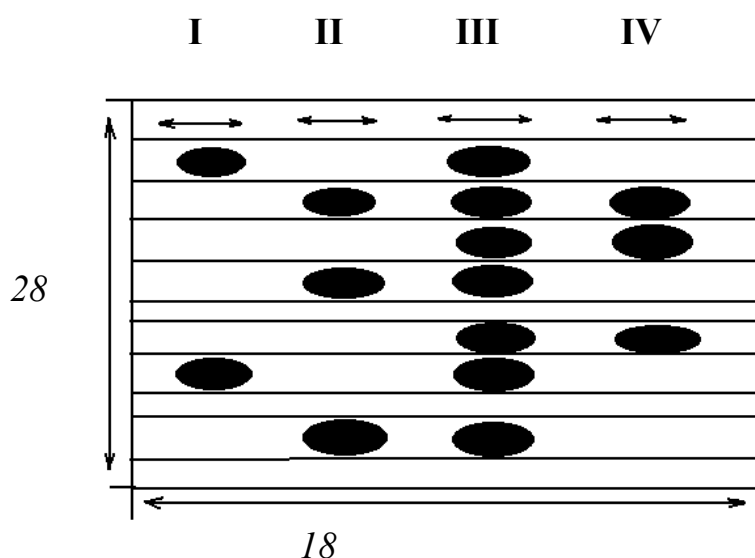


Рис. 9. Схема расположения аминокислот на хроматограмме:
 I – смесь № 1; II – смесь № 2; IV – смесь № 3;
 III – стандартная смесь аминокислот

Очерченные участки бумага вырезают и помещают в пробирки, номера которых должны соответствовать номерам пятен на хроматограммах. В каждую пробирку наливают из бюретки по 10 мл 75%-го раствора этилового спирта, насыщенного сульфатом меди (к 500 мл этилового спирта добавляют 0,2 мл насыщенного раствора сульфата меди). Пробирку закрывают пробкой и, периодически перемешивая, добиваются полного перехода кирпично-красной окраски (медной соли сине-фиолетового Руэмана) с бумаги в раствор. На это уходит 15–20 мин. Абсорбцию (оптическая плотность) стандартного и испытуемого растворов измеряют на фотоэлектрокалориметре с зеленым светофильтром (540 нм). В поток сравнения устанавливают кювету с 75%-ым раствором этилового спирта с сульфатом меди.

Количественное содержание аминокислот в исследуемом растворе рассчитывают по соотношению экстинкций исследуемой и стандартной проб.

Пример расчета. Допустим, что в стандартной смеси содержится 1,8 мг глицина в 1 мл, на стартовую полосу нанесено 0,02 г этого стандартного раствора. Следовательно, на хроматограмму поступило $(1,8 \times 0,02) = 0,036$ мг глицина. Условимся далее, что абсорбция окрашенных растворов составила 0,288 для стандарта и 0,336 для неизвестной смеси. Тогда содержание глицина в исследуемой смеси, нанесенной на хроматограмму, составит $(36 \times 0,336) : 0,288 = 42$ мкг. Если далее принять, что исследуемая смесь нанесена на хроматограмму в количестве, например, 0,0250 г, то содержание глицина в 1 мл исследуемого раствора составит $(42 : 0,0250) = 1680$ мкг, или 1,68 мг/мл.

Оформите результаты собственного эксперимента, сделайте по ним выводы.

Лабораторная работа 15. Разделение ионов Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} методом бумажной хроматографии

Цель работы – разделение ионов железа, кобальта и никеля и определение R_f -индексов.

Реактивы и материалы: 1. Подвижная фаза: смесь н-бутилового спирта, ацетона, концентрированной HCl и воды (соотношение 4:3:2:1).

2. Проявители: а) насыщенный ацетоновый раствор роданида аммония; б) 1%-й раствор диметилглиоксима в 10%-ом водном растворе аммиака.

3. Анализируемый раствор, представляющий собой смесь солей Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и содержащий $9,5 \text{ мг/см}^3$ каждого иона.

4. Хроматографическая бумага, чашки Петри, микрошприц – 10 мкл; пульверизатор, пинцет, ножницы.

Разделение ионов основано на их способности образовывать разные по устойчивости комплексные ионы с хлорид-ионами и на разной подвижности этих ионов в системе «подвижная фаза – неподвижный растворитель».

При хроматографировании на бумаге зона комплексных ионов железа $[\text{FeCl}_4]^-$ перемещается практически вместе с фронтом растворителя. За ней располагается зона ионов кобальта и потом зона ионов никеля.

Выполнение работы

На стандартном листе хроматографической бумаги ($11 \times 11 \text{ см}$) вырезают от края к центру полоску шириной не более 1 см («хвостик») и укорачивают его на 1,5 см (рис. 10).

Пробу исследуемого раствора в 2–3 приема наносят в центр листа у основания «хвостика» с помощью микрошприца. После каждого нанесения пробы пятну дают подсохнуть. Диаметр пятна на листе не должен превышать 3 мм. На дно чашки Петри наливают $10\text{--}15 \text{ см}^3$ подвижного растворителя, лист хроматографической бумаги с нанесенной пробой кладут на чашку Петри, отпустив «хвостик» (не перегибая его) в растворитель, и накрывают лист такой же чашкой Петри.

Растворитель по «хвостику» поднимается на лист и передвигается по бумаге радиально. Движение зон разделяемых веществ также происходит радиально, при этом зоны приобретают форму расширенных дуг. Когда растворитель пройдет по бумаге $2/3$ пути до стенок чашки Петри, хроматографирование приостанавливают, хроматограмму вынимают и высушивают в вытяжном шкафу. Для проявления хроматограммы ее окрашивают из пульверизатора насыщенным ацетоновым раствором роданида аммония. При этом зона железа (III) окрашивается в красно-бурый

цвет, а кобальта (II) – в голубой цвет. После подсушивания хроматограммы измеряют R_f -индексы для железа и кобальта.

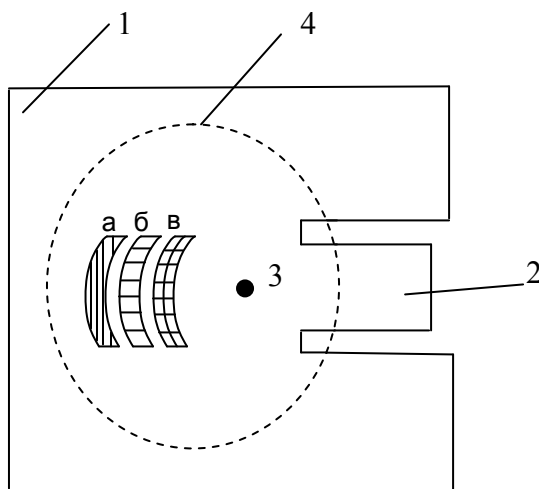


Рис. 10. Круговая хроматография на бумаге:
а, б, в – зоны разделенных компонентов смеси
(а – Fe^{3+} , б – Co^{2+} , в – Ni^{2+}); 1 – квадрат хроматографической бумаги;
2 – вырезанная полоска («хвостик»), спускаемая в подвижную фазу;
3 – проба разделяемой смеси; 4 – чашка Петри

Далее с помощью кисточки смачивают аммиачным раствором диметилглиоксима участок бумаги между зоной кобальта (II) и стартовой линией (ближе к зоне кобальта, стараясь не задеть его синюю зону). Проявляется зона никеля (II), окрашенная в малиновый цвет. Хроматограмму подсушивают и измеряют R_f -индекс для Ni^{2+} .

Расчет результатов анализа

Результаты измерений высоты поднятия центра хроматографической зоны (пятна) данного компонента, высоты поднятия фронта растворителя заносят в таблицу, рассчитывают величины R_f -индексов анализируемых веществ и проверяют полученные данные у преподавателя (лаборанта).

Вопросы к отчету по теме «Бумажная хроматография»

1. На чем основано разделение веществ методом хроматографии на бумаге?
2. Какие существуют виды бумажной хроматографии?

3. Каковы этапы качественного анализа аминокислот методом хроматографии на бумаге?

4. Какова методика количественного определения аминокислот с помощью хроматографии на бумаге?

3.3. Ионообменная хроматография

Ионообменная хроматография (ИХ) представляет собой метод разделения смесей, основанный на распределении компонентов между двумя контактирующими фазами – раствором электролита (соли) и ионообменником (ионитом). Ионообменники поглощают из раствора положительно или отрицательно заряженные ионы в обмен на эквивалентное количество ионов с зарядом того же знака. Ионообменная хроматография основана на обратимом стехиометрическом обмене ионов, находящихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника.

Главным аналитическим применением ИХ в оценке состояния окружающей среды является анализ водных объектов, поскольку многие загрязнители хорошо растворимы в воде и присутствуют в ней в виде ионов.

С помощью ИХ можно обнаружить (идентифицировать) и количественно определить в воде тяжелые металлы (в виде ионов), неорганические анионы и способные к образованию ионов при взаимодействии с водой органические соединения.

Синтетический ионообменник представляет собой высокомолекулярный полимер, например поперечно сшитый полистирол, содержащий различные функциональные группы, которые и определяют наиболее характерные свойства смол. Известны также синтетические неорганические иониты, например активированный оксид алюминия, гели на основе соединений железа или циркония.

В зависимости от знака заряда функциональных групп ионообменные смолы являются катионитами или анионитами. Катиониты содержат кислотные функциональные группы ($-\text{SO}_4^{2-}$; $-\text{COOH}$; $-\text{PO}_4^{3-}$), поэтому каркас катионита, несущий фиксированные отрицательные заряды, заряжен отрицательно. Отрицательные заряды каркаса компенсируются положительными зарядами противоионов, так что в целом катионит остается

электронейтральным. Однако противоионы, в данном случае катионы, в отличие от функциональных групп каркаса, обладают подвижностью и могут переходить в раствор в обмен на эквивалентное количество ионов из раствора.

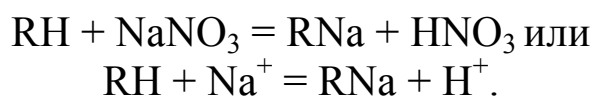
Наиболее распространенными катионитами являются сульфокислоты, образованные сульфированными продуктами сополимеризации стирола и дивинилбензола. Функциональными группами каркаса анионитов являются четвертичные – NR_3^+ , третичные – NR_2H^+ или первичные – NH_3^+ аммониевые, пиридиновые или другие основания, а в качестве подвижных противоионов выступают анионы. Амфотерные иониты или амфолиты способны осуществлять одновременный обмен катионов и анионов.

Лабораторная работа 16. Определение содержания нитратов в анализируемом растворе

Оборудование и реактивы: бюретка с Н-катионитом (КУ-2, КУ-1 или КУ-23), раствор нитрата натрия, калия или аммония 0,1М, раствор гидроксида натрия 0,1 М, 4 М раствор хлороводородной кислоты, метилоранж.

Ионообменное определение концентрации солей основано на пропускании анализируемого раствора через колонку Н-катионита с последующим промыванием водой и титрованием кислого фильтрата раствором щелочи. Оно наиболее целесообразно при определении таких анионов, содержание которых трудно определить другими методами. Например, рекомендовано ионообменное определение нитратов в селитрах (натриевой, калийной, кальциевой и аммонийной).

При пропускании раствора нитрата через колонку Н-катионита ионы металла обмениваются на эквивалентное количество ионов водорода, например:



Количество азотной кислоты в фильтрате после катионирования строго эквивалентно количеству нитрата. Поэтому, оттитровав раствор щелочью, можно вычислить содержание в нем азотной кислоты, а следовательно, и нитрата того или иного металла. Метод применим для анализа чистых солей.

Выполнение работы

Получите у преподавателя в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворы нитрата натрия, калия, аммония или кальция. Доведите объем раствора в колбе водой до метки, хорошо перемешайте.

Возьмите пипеткой 20 мл раствора и пропустите через колонку Н-катионита (КУ-2, КУ-1 или КУ-23); высота слоя смолы 10 см, внутренний диаметр колонки 1 см. С помощью крана поддерживайте скорость фильтрования раствора около 2 мл в мин. Вытекающий из колонки фильтрат собирайте в коническую колбу для титрования. Затем три раза промойте колонку порциями воды по 10 мл, присоединяя промывные порции к основному фильтрату.

Азотнокислый раствор, полученный после пропускания нитрата через катионит, титруйте 0,1 М раствором гидроксида натрия в присутствии метилового оранжевого (или метилового красного). Массу (мг) нитрата (NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ или NH_4NO_3) в 100 мл исходного раствора вычислите по формуле:

$$m = C \times M_{\text{экв}} \times V \times 5,$$

где C – молярная концентрация раствора гидроксида натрия; $M_{\text{экв}}$ – молярная масса нитрата натрия NaNO_3 , KNO_3 , или NH_4NO_3 , или $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; V – объем раствора NaOH , израсходованный на титрование фильтрата после катионирования 1/5 части исходного раствора нитрата; 5 – коэффициент для пересчета на весь объем исходного раствора.

Повторите определение 2–3 раза и вычислите среднее содержание нитрата в 100 мл раствора. После каждого употребления колонку можно регенерировать, т. е. снова перевести катионит в Н-форму. Для этого пропустите через него 40 мл 4М хлороводородной кислоты и промойте водой до нейтральной реакции.

Лабораторная работа 17. Определение никеля (Ni^{2+}) в растворе методом ионообменной хроматографии

Цель работы – определение массового содержания сульфата никеля в анализируемом растворе.

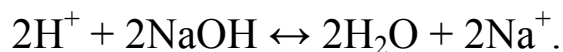
Реактивы и материалы: анализируемый раствор соли никеля (NiSO_4); раствор соляной кислоты, $C(\text{HCl})=2$ моль/л; стан-

дартный раствор гидроксида натрия, $C(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/л; индикатор – метиловый оранжевый; колонка с ионообменником в Н-форме (катионит КУ-2); бюретка для титрования; коническая колба для титрования на 250 см^3 ; мерная колба на 100 см^3 ; пипетки; потенциометр.

Определение никеля (Ni^{2+}) в растворе основано на проведении реакции обмена на катионообменнике в Н-форме:



и последующем титровании выделившейся в эквивалентном количестве кислоты щелочью, применяя индикаторный или инструментальный метод фиксирования точки эквивалентности (потенциометрическое титрование).



Выполнение работы

1. Перевод катионообменника КУ-2 в Н-форму.

Через колонку, заполненную катионитом КУ-2, пропускают 200 см^3 раствора HCl молярной концентрации 2 моль/л со скоростью 1–2 капли в секунду. Кислоту вливают порциями по $10\text{--}15 \text{ см}^3$. Скорость вытекания регулируется винтом-зажимом. Затем катионообменник отмывают от кислоты $200\text{--}250 \text{ см}^3$ дистиллированной воды (скорость пропускания 2–3 капли в секунду) до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. При этом периодически отбирают на весовое стекло (или в пробирку) несколько капель раствора, вытекающего из колонки, и проверяют рН среды с помощью индикатора метилового оранжевого. Промывание проводят до получения желтой окраски метилового оранжевого. Отмытый от кислоты катионит готов к работе.

Необходимо следить за тем, чтобы над слоем катионообменника все время находилась жидкость. В случае появления в колонке пузырьков воздуха катионообменник взрыхляют стеклянной палочкой.

2. Проведение ионного обмена.

Анализируемый раствор (NiSO_4) получают у лаборанта в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Отбирают пипеткой указанный лаборантом объем анализируемого раствора и пропускают через колонку со скоростью 1–3 капли/с, регулируя скорость истечения жидкости с помощью краника. Перед внесением анализируемого раствора в колонку слой воды над поверхностью катионита в колонке должен быть 1–2 см, а краник колонки должен быть закрыт. Элюат собирают в коническую колбу для титрования. После того как уровень жидкости в колонке будет на 1–2 см выше уровня катионита, колонку начинают промывать дистиллированной водой. Для полного вымывания выделившейся кислоты через колонку пропускают 150 см³ дистиллированной воды порциями по 10–15 см³, собирая элюат в ту же колбу (рН проверяют по метиловому оранжевому). Промывание продолжают до нейтральной реакции по метиловому оранжевому, пока капля промывной жидкости не перестанет окрашиваться в красный цвет при добавлении метилоранжа.

3. Титрование выделившейся кислоты (индикаторное, потенциометрическое, высокочастотное).

В случае индикаторного титрования после проведения ионного обмена к содержимому конической колбы добавляют 1–2 капли метилоранжа и титруют стандартным раствором щелочи ($C(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/л) до перехода розовой окраски в желтую.

Расчет результатов анализа

Фиксируя объем щелочи, пошедший на титрование, рассчитывают средний объем (определение проводят три раза) и вычисляют массу анализируемого вещества по формуле:

$$m(\text{NiSO}_4) = 1/1000 \times C_{(\text{NaOH})} \times V_{\text{cp}(\text{NaOH})} \times M(1/z \text{ NiSO}_4) \times (V_{\text{к}} / V_{\text{п}}).$$

При применении метода потенциометрического или высокочастотного титрования строят кривую титрования, находят по ней объем титранта, соответствующий точке эквивалентности, и по приведенной формуле рассчитывают содержание соли никеля в мерной колбе.

Вопросы к отчету по теме «Ионообменная хроматография»

1. Принципы и области применения ионообменной и ионной хроматографии.

2. Какие типы ионообменников вам известны?

3. Объясните механизм разделения в ионообменной хроматографии.

4. Как проводят качественный и количественный анализ в ионообменной хроматографии?

3.4. Газожидкостная хроматография

Подвижной фазой в газовой хроматографии является газ или пар. В зависимости от состояния неподвижной фазы газовая хроматография подразделяется на газо-адсорбционную, когда неподвижной фазой является твердый адсорбент, и газо-жидкостную, когда неподвижной фазой является жидкость, а точнее пленка жидкости на поверхности частиц твердого сорбента. Принцип разделения – неодинаковое сродство органических веществ к летучей подвижной фазе и стационарной фазе в колонке.

В первом случае происходит непрерывное распределение компонентов смеси между движущейся газовой фазой, называемой газом-носителем, и твердым адсорбентом, обусловленное чередованием процессов сорбции и десорбции. Чем хуже вещество сорбируется, тем раньше оно выходит из колонки.

Во втором случае происходит чередование растворения компонента в пленке жидкой фазы, нанесенной на твердый носитель, с обратным выделением в газовую фазу, т. е. в поток газа-носителя. Твердый носитель, применяемый в газовой хроматографии, должен иметь большую площадь поверхности и однородный размер частиц. Обычно используются частицы размером 0,25–0,35 мм.

В то время как в газо-адсорбционной хроматографии сорбентами служат активные адсорбенты (активированный уголь, силикагель, молекулярные сита), в газо-жидкостной хроматографии применяются твердые инертные носители типа диатомита, используется также фарфор, стекло, пластмассы. Имеются различные типы твердых носителей промышленного изготовления.

Количество твердых фаз все же ограничено, поэтому поверхность твердого носителя часто покрывают тонким слоем жидкости (неподвижная фаза). Обычно применяются жидкости с низкой упругостью паров, химически инертные по отношению ко всем компонентам смеси. Число жидких фаз, пригодных для хромато-

графии, во много раз превышает число адсорбентов, что позволяет в каждом отдельном случае подобрать наиболее эффективную жидкость. Последняя может быть твердой при низкой температуре, но обязательно должна быть жидкой и практически нелетучей при температурах, обеспечивающих разделение компонентов смеси.

Основной характеристикой жидкой фазы является степень ее полярности. При прочих одинаковых условиях более полярные фазы дают лучшее разделение. Неполярные фазы, как правило, имеют больший молекулярный вес и устойчивы при высоких температурах. Полярные фазы обладают высокой избирательностью, однако они менее устойчивы при повышенных температурах, разлагаясь, могут нарушать процесс разделения. Количество жидкой фазы в процентах к твердому носителю варьирует в широких пределах от 1 до 30–50%, что зачастую позволяет влиять на быстроту и качество разделения смесей. Примером неполярной жидкой фазы служит вазелиновое масло. К полярным жидким фазам относятся полигликоли, полиэферы. Обычно для анализа биологических объектов используют силиконовые производные.

При выборе жидкой фазы полезным является старое правило – «подобное растворяется в подобном». В соответствии с этим правилом для разделения смеси двух веществ выбирают жидкую фазу, близкую по химической природе одному из компонентов. Эффективным оказалось применение колонок, содержащих несколько неподвижных фаз или сложные сорбенты.

Компоненты смеси селективно удерживаются неподвижной фазой, а затем выходят из колонки и регистрируются детектором. Сигналы детектора записываются в виде хроматограммы автоматическим потенциометром (самописцем) или же регистрируются на экране компьютера.

Лабораторная работа 18. Анализ многокомпонентной смеси углеводов методом газожидкостной хроматографии

Оборудование и реактивы: хроматограф; медицинские шприцы на 1 см³; колбы с притертыми пробками объемом 10 мл; толуол; ксилол; ацетон; изопропилбензол; циклогексан; этилацетат.

Задание 1. Анализ смеси компонентов методом нормировки с калибровочными коэффициентами.

Выполнение работы

Из компонентов, входящих в состав анализируемой пробы, готовят искусственные (калибровочные) смеси известного процентного содержания (например, смешивают толуол, ксилол, этилацетат и изопропилбензол в объемных соотношениях 1:1:1:1 и т. д.). Смеси составляют в колбочках с притертыми пробками с помощью пипеток, набирая жидкости грушей. Для каждой жидкости необходимо иметь специальную пипетку. Нельзя загрязнять чистые вещества, используя одну пипетку для нескольких жидкостей без тщательной просушки. Анализируемую смесь получают у лаборанта.

Для определения времени удерживания компонентов, входящих в состав смеси, необходимо сначала записать хроматограммы чистых компонентов. Чистые компоненты, искусственные смеси и анализируемую пробу вводят в испаритель хроматографа последовательно в количестве 0,05 мл. Перед каждым отбором проб шприц следует просушить для удаления следов предыдущей пробы. Следующую пробу вводят в испаритель только после записи всех пиков предыдущей пробы. Если проба введена неудачно (когда проба мала, пики получаются низкими, велика – тумблер зашкаливает), анализ пробы следует повторить после выхода всех компонентов. На хроматограммах нужно сделать соответствующие пометки.

Качественный анализ основан на сравнении времени удерживания известных чистых компонентов со временем удерживания веществ, входящих в состав анализируемой пробы.

Количественный анализ. Содержание отдельных компонентов рассчитывают по площадям полученных пиков. Замер площади отдельного пика осуществляется следующим образом: измеряют высоту h от базовой (нулевой) линии до вершины пика, делят ее пополам и на расстоянии, равном половине высоты, измеряют отрезок α – отрезок прямой, параллельный нулевой линии на высоте $\frac{1}{2} h$. Отрезок измеряют или по середине ширины линии, вычерченной пером самописца, или от внешней стороны одной линии до внутренней стороны другой. Площадь хроматографического пика вычисляют как площадь треугольника: $S=(h/2) \cdot \alpha$ (рис. 11).

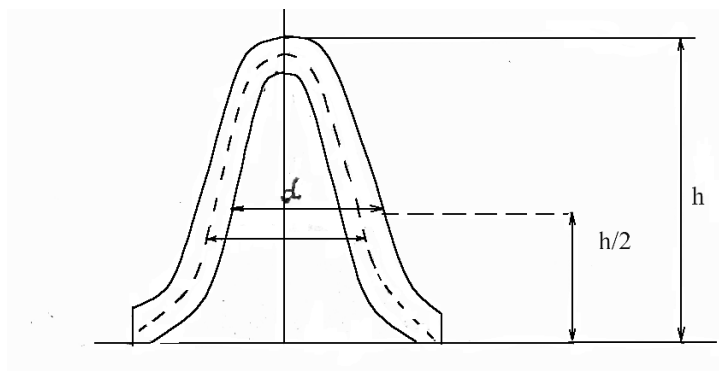


Рис. 11. Параметры хроматографического пика

Концентрации компонентов в анализируемой смеси рассчитывается методом нормировки с калибровочными коэффициентами по формуле:

$$\% = (S_i \cdot K_i / \sum S_i \cdot K) \cdot 100.$$

Примечание: данный метод расчета процентного содержания компонентов в смеси может быть использован только в том случае, если все компоненты смеси дают хорошо записанные хроматографические пики и имеют различные времена удерживания.

Задание 2. Анализ смеси методом внутреннего стандарта.

Преимущество метода внутреннего стандарта заключается в том, что в отличие от предыдущего метода нет необходимости идентифицировать все пики хроматограмм: достаточно определить необходимые пики. Метод основан на добавлении в анализируемую смесь известного количества определенного вещества, называемого внутренним стандартом. При этом стандарт не должен реагировать с компонентами смеси. Например, при анализе смеси гомологов стандарт должен быть членом этого гомологического ряда. Время удерживания стандарта должно быть равно среднему времени удерживания компонентов смеси.

Выполнение работы

После хроматографирования искусственных смесей измеряют параметры пиков анализируемых компонентов и стандартного вещества и строят калибровочные кривые. По оси ординат откладывают отношение площадей пиков определяемого вещества и

внутреннего стандарта, а по оси абсцисс – отношение объемных или весовых процентных содержаний обоих веществ (рис. 12).

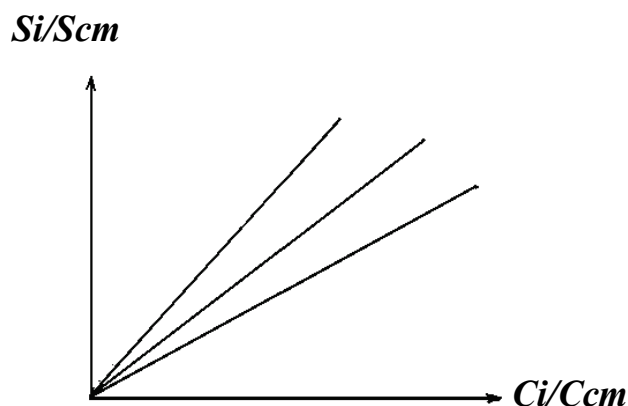


Рис. 12. Калибровочные кривые для определения состава смеси

Затем получают у лаборанта анализируемую смесь, содержащую компоненты, для которых были построены калибровочные кривые. Добавляют к этой пробе определенное количество внутреннего стандарта (например, толуола) в таком количестве, чтобы концентрация стандарта соответствовала среднему ее значению в искусственных смесях. Хроматографируют анализируемую смесь и определяют отношение площадей компонентов $S_i/S_{ст}$ для всех компонентов.

Пользуясь калибровочными кривыми (рис. 12), находят отношение ($c_i/c_{ст}$) для всех компонентов и рассчитывают их концентрацию. Если идентифицируются и определяются все компоненты смеси, то можно проверить полученный результат: сумма всех концентраций должна составлять 100%.

Вопросы к отчету по теме

«Газожидкостная хроматография»

1. В чем состоят теоретические основы газожидкостной хроматографии?
2. Принцип выбора газа-носителя, жидкой фазы, твердого носителя.
3. Неполлярные и полярные жидкие фазы.
4. Качественный анализ. Зависимость времени удерживания от различных факторов.
5. Способы количественного обсчета хроматограмм.
6. Блок-схема газожидкостного хроматографа.

7. Устройство и принципы действия детектора катарометра и пламенно-ионизационного детектора.

Литература

1. Васильев, В. П. Аналитическая химия / В. П. Васильев. – М. : Высшая школа, 2004. – Т. 1–2.
2. Иоффе, Б. В. Физические методы определения строения органических соединений / Б. В. Иоффе, Р. Р. Костиков, В. В. Разин. – М. : Высшая школа, 1984.
3. Казин, В. Н. Физико-химические методы исследования в экологии и биологии: учеб. пособие / В. Н. Казин, Г. А. Урванцева. – Ярославль, 2002.
4. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – Л. : Химия, 1983.
5. Миронов, В. А. Спектроскопия в органической химии / В. А. Миронов, С. А. Янковский. – М. : Химия, 1985.
6. Орлова, Т. Н. Физические методы анализа в химии: учеб. пособие / Т. Н. Орлова, В. Н. Казин, Н. М. Майдебурга и др. – Ярославль, 2008. – 166 с.
7. Основы аналитической химии / под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высшая школа, 2004.
8. Основы аналитической химии: задачи и вопросы / под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высшая школа, 2004.
9. Отто, М. Современные методы аналитической химии / М. Отто. – 3-е изд. – М. : Техносфера, 2008. – 544 с.
10. Пентин, Ю. А. Физические методы исследования в химии / Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков. – М. : Мир, 2006. – 683с.
11. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Кн. 1–2 / Ю. Я. Харитонов. – М. : Высшая школа, 2008.
12. Хаускрофт, К. Современный курс общей химии / К. Хаускрофт, Э. Констебл; пер. с англ. – М. : Мир, 2002. – Т. 1–2.
13. Юинг, Г. Инструментальные методы химического анализа / Г. Юинг. – М. : Мир, 1989.

Оглавление

Раздел 1. Спектроскопические методы анализа	3
Электронная спектроскопия (УФ и видимая области).....	6
1.1. Спектроскопия в видимой области.....	6
Лабораторная работа 1. Определение хрома дифенилкарбазидным методом	6
Лабораторная работа 2. Определение 2,4-динитрофенола по образованию его аци-формы	7
Лабораторная работа 3. Определение концентрации перманганата калия (программа L-Micro)	9
Лабораторная работа 4. Дифференциально-фотометрическое определение железа в виде комплекса с тиоционатом..	12
Лабораторная работа 5. Определение меди в виде аммиаката методом дифференциальной фотометрии	13
1.2. Ультрафиолетовая спектроскопия.....	14
Лабораторная работа 6. Определение концентрации аминокислот спектрофотометрическим методом	14
1.3. Инфракрасная (колебательная) спектроскопия.....	15
Лабораторная работа 7. Определение строения ароматических соединений по инфракрасным спектрам.....	15
1.4. Фотометрия пламени (пламенная эмиссионная спектроскопия). 16	
Лабораторная работа 8. Определение щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии	17
Раздел 2. Электрохимические методы анализа.....	20
2.1. Потенциометрический метод анализа.....	21
Лабораторная работа 9. Анализ кислот и отдельных компонентов их смеси методом потенциометрического титрования.....	23
2.2. Кондуктометрический метод анализа	30
Лабораторная работа 10. Анализ кислот и отдельных компонентов их смеси методом кондуктометрического титрования.....	33
Лабораторная работа 11. Определение концентрации хлорид-ионов методом кондуктометрического титрования.....	38

2.3. Инверсионная вольтамперометрия.....	42
Лабораторная работа 12. Измерение массовой концентрации ионов кадмия, свинца, меди и цинка в пробе методом инверсионной вольтамперометрии.....	42
Раздел 3. Хроматографические методы анализа	46
3.1. Тонкослойная хроматография.....	47
Лабораторная работа 13. Разделение аминокислот методом тонкослойной хроматографии.....	50
3.2. Бумажная хроматография.....	51
Лабораторная работа 14. Количественное определение аминокислот методом хроматографии на бумаге	53
Лабораторная работа 15. Разделение ионов Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} методом бумажной хроматографии	56
3.3. Ионообменная хроматография.....	59
Лабораторная работа 16. Определение содержания нитратов в анализируемом растворе.....	60
Лабораторная работа 17. Определение никеля (Ni^{2+}) в растворе методом ионообменной хроматографии	61
3.4. Газожидкостная хроматография	64
Лабораторная работа 18. Анализ многокомпонентной смеси углеводов методом газожидкостной хроматографии	65
Литература.....	69

Учебное издание

**Казин Вячеслав Николаевич
Орлова Татьяна Николаевна
Тихонов Иван Викторович**

Физико-химические методы анализа

Лабораторный практикум

Редактор, корректор М. Э. Левакова
Верстка Е. Л. Шелехова

Подписано в печать 30.09.11. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бум. офсетная. Гарнитура "Times New Roman".
Усл. печ. л. 4,18. Уч.-изд. л. 3,19.
Тираж 50 экз. Заказ

Оригинал-макет подготовлен
в редакционно-издательском отделе
Ярославского государственного университета
им. П. Г. Демидова.

Отпечатано на ризографе.

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова.
150000, Ярославль, ул. Советская, 14.

**В. Н. Казин
Т. Н. Орлова
И. В. Тихонов**

**Физико-химические
методы анализа**