Учреждение образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»

Е. В. ВОРОБЬЕВА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Практическое пособие

для студентов специальности
1-31 01 01-02 «Биология (научно-педагогическая деятельность)»
специализации 1-31 01 01-02 05 «Биохимия»

Гомель
ГГУ им. Ф. Скорины
2022

УДК 543.5(076)
ББК 24.43я73
В751

Рецензенты:
доктор технических наук Е. Ф. Кудина,
кандидат химических наук С. М. Пантелеева

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
учреждения образования «Гомельский государственный
университет имени Франциска Скорины»

Воробьева, Е. В.
В751 Физико-химические методы анализа : практическое пособие / Е. В. Воробьева ; Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2022. – 27 с.
ISBN 978-985-577-833-3

Целью настоящего практического пособия является оказание помощи студентам при выполнении лабораторных работ по спецкурсу «Физико-химические методы анализа». Издание содержит методику работы, а также вопросы для контроля, самоконтроля и степени усвоения материала.

Адресовано студентам специальности 1-31 01 01-02 «Биология (научно-педагогическая деятельность)» специализации 1-31 01 01-02 05 «Биохимия».

УДК 543.5(076)
ББК 24.43я73

ISBN 978-985-577-833-3

© Воробьева Е. В., 2022
© Учреждение образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение……. 4

Тема 1. Хроматографические методы анализа……... 5

Тема 2. Фотометрические методы анализа……. 13

Тема 3. Электрохимические методы анализа……. 20

Список использованной литературы……... 27

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химические методы анализа – это условное название большого числа способов количественного и качественного определения веществ, которые предполагают применение различных, часто довольно сложных, измерительных приборов. В основе физико-химических методов лежат законы физики и физической химии, а аппаратурное оформление основано на применении современных достижений оптики и электроники.

Классические химические методы анализа (титриметрический и гравиметрический анализ) позволяют обнаружить определяемое вещество при концентрации не ниже 10^{-3} %. Физико-химические методы характеризуются более низким пределом обнаружения веществ в анализируемых объектах до 10^{-5}–10^{-10} %. Следует отметить экспрессность физико-химических методов анализа, возможность проводить неразрушающий анализ и автоматизировать процесс анализа. При этом погрешность физико-химических методов анализа составляет 2–5 %, что выше погрешности классических химических методов

Физико-химические методы анализа широко применяются в современных аналитических лабораториях различных отраслей (пищевой, промышленной и т. д.) для получения информации о качестве сырья или производимой продукции на всех стадиях ее производства, хранения и транспортировки. Знания основ физико-химических методов анализа также необходимы для проведения качественного и количественного анализов биологических объектов или процессов.

Практическое руководство составлено с целью оказания помощи студентам при выполнении лабораторных работ по спецкурсу «Физико-химические методы анализа». Приведены инструкции по выполнению лабораторных работ и вопросы для контроля степени усвоения теоретических основ применяемых методов анализа.

ТЕМА 1
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Хроматография – это физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной. Неподвижная фаза обычно представляет собой твердое тело (сорбент) или пленку жидкости, нанесенную на твердое тело. Подвижная фаза – это жидкость или газ, протекающие через неподвижную фазу.

Хроматографию также можно описать как динамический метод, связанный с многократным повторением процессов сорбции и десорбции, поскольку разделение происходит в потоке подвижной фазы.

Лабораторная работа 1
Бумажная (осадочная) хроматография

Задание 1: хроматографирование смеси катионов: Ag^+, Hg^{2+}, Pb^{2+}

Если нанести на предварительно обработанный реагентом фильтр каплю смеси ионов, дающих с реагентом окрашенные осадки, то на фильтре образуются окрашенные зоны-кольца, распределившиеся в порядке различной адсорбируемости их обработанным реагентом фильтром. В центре фильтра образуется окрашенное пятно наиболее хорошо адсорбирующегося осадка, к периферии фильтра – осадки, адсорбирующиеся хуже. Такой вид бумажной хроматографии носит название **осадочной.**

Цель работы: выполнить разделение катионов Ag^+, Hg^{2+}, Pb^{2+}методом осадочной бумажной хроматографии и провести их идентификацию.

Реактивы, оборудование:

1. Нитрат серебра, $AgNO_3$, 0,25 М.
2. Нитрат ртути (II), $Hg(NO_3)_2$, 0,25 М.
3. Нитрат свинца (II), $Pb(NO_3)_2$, 0,25 М.
4. Йодид калия, KJ, 5 %-ный раствор.
5. Гидроксид натрия, NaOH, 0,05 М.
6. Фильтровальная бумага, ø = 45 мм, «синяя лента».

7. Мерная пипетка, 1 мм, 3 шт.
8. Чашка Петри, ø = 70 мм, 35 мм.
9. Пинцет, пипетка, стаканчик (10–20 мл).

Выполнение работы:

1. *Подготовка фильтровальной бумаги.*

Два фильтра «синяя лента» диаметром 45 мм смочить 5 %-ным раствором йодида калия KI, опуская фильтры в раствор пинцетом. Высушить фильтры на воздухе в чашке Петри диаметром 70 мм.

2. *Подготовка анализируемой смеси катионов Ag^+, Hg^{2+}, Pb^{2+}.*

В стаканчике (или пробирке) смешать по 1 мл растворов $AgNO_3$, $Hg(NO_3)_2$ и $Pb(NO_3)_2$, перемешать.

3. *Получение осадочных хроматограмм (первичной и вторичной).*

В центр двух подготовленных фильтров нанести пипеткой каплю анализируемой смеси катионов Ag^+, Hg^{2+} и Pb^{2+}, дать ей впитаться, нанести еще одну каплю, также дать впитаться. При этом катионы анализируемой смеси вступают в реакцию с йодидом калия, которым предварительно был пропитан фильтр, образуя осадочную хроматограмму, зоны которой имеют цвета осадков, образовавшихся в соответствии с уравнениями:

$$AgNO_3 + KI \rightarrow KNO_3 + AgI\downarrow \text{ (бледно-желтый)}$$
$$Hg(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow 2KNO_3 + HgI_2\downarrow \text{ (оранжевый)}$$
$$Pb(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow 2KNO_3 + PbI_2\downarrow \text{ (ярко-желтый)}$$

Полученную первичную хроматограмму после высушивания вклеить в отчет. На ней идентифицировать и подписать ионы: Ag^+, Hg^{2+}, Pb^{2+}. Заполните таблицу 1.1.

Таблица1.1 – Первичная хроматограмма смеси катионов Ag^+, Hg^{2+}, Pb^{2+}

Зона адсорбции	Цвет зоны	Ион
Первая – хорошая адсорбция (в центре фильтра)		
Вторая – средняя адсорбция		
Третья – плохая адсорбция (по периферии фильтра)		

Анализируя первичную хроматограмму, легко определить катионы Hg^{2+} (оранжевая зона в центре) и Pb^{2+} (ярко-желтая зона по периферии). Бледно-желтая же окраска AgI, принадлежащая иону Ag^+, обладающего самой лучшей адсорбцией среди данных трех ионов, либо видна

плохо (вследствие маскировки её окраски оранжевым HgI_2 и ярко-желтым PbI_2), либо не видна вовсе. Для того чтобы зону серебра видеть явно, первичную хроматограмму на втором фильтре проявляют, внося в центр фильтра каплю 0,05 М раствора NaOH. При этом йодид свинца PbI_2 растворяется в NaOH с образованием бесцветного плюмбита натрия Na_2PbO_2:

$$PbI_2 + 4NaOH \rightarrow Na_2PbO_2 + 2NaI + 2H_2O$$

В центре хроматограммы остается бледно-желтое пятно AgI. В избытке NaOH оно постепенно чернеет вследствие образования сначала оксида серебра, который затем разложится до свободного серебра:

$$AgI + NaOH \rightarrow AgOH\downarrow + NaI$$
$$2AgOH\downarrow \rightarrow Ag_2O + H_2O$$
$$2Ag_2O \rightarrow 4Ag\downarrow + O_2$$

Полученную вторичную хроматограмму (после высушивания) необходимо вклеить в отчет. На ней идентифицируйте и подпишите ионы Ag^+, Hg^{2+}, Pb^{2+}. Заполните таблицу 1.2.

Таблица 1.2 – Вторичная (проявленная) хроматограмма смеси катионов Ag^+, Hg^{2+}, Pb^{2+}

Зона адсорбции	Цвет зоны	Ион
Первая – хорошая адсорбция (в центре фильтра)		
Вторая – средняя адсорбция		
Третья – плохая адсорбция (по периферии фильтра)		

4. *Промывание хроматограмм*.

Полученные хроматограммы промыть дистиллированной водой, нанося воду в центр фильтра по капле пипеткой, причем каждую последующую каплю нанести только после впитывания предыдущей. Промывание повторить до тех пор, пока размер зоны не увеличится в 3 раза. При промывании хроматограмм чередование зон не нарушается, увеличивается лишь ширина каждой зоны, и границы их становятся более отчетливыми.

5. *Высушивание хроматоргамм*.

Обе осадочные хроматограммы высушить при комнатной температуре, либо в термошкафу (температура 60–70 ºС).

Все хроматограммы после высушивания вклеить в отчет о проделанной работе.

Примечание: осадочная бумажная хроматограмма может быть использована для проверки правильности результатов качественного анализа смеси катионов Ag^{+}, Hg^{2+} и Pb^{2+}.

Задание 2: хроматографирование смеси катионов: Pb^{2+}и Fe^{3+}

Реактивы, оборудование:

1. Нитрат свинца $Pb(NO_3)_2$, 10 %-ный раствор.
2. Хлорид железа, $FeCl_3$, 10 %-ный раствор.
3. Йодид калия, KI, 10 %-ный раствор.
4. Фильтровальная бумага, ø = 45 мм, «синяя лента».
5. Мерная пипетка, 1 мм, 3 шт.
6. Чашка Петри, ø = 70 мм, 35 мм.
7. Пинцет, пипетка, стаканчик (10–20 мл).

Цель работы: выполнить разделение катионов Pb^{2+}и Fe^{3+} методом осадочной бумажной хроматографии и провести их идентификацию.

Выполнение работы:

1. *Подготовка фильтровальной бумаги.*

Два фильтра «синяя лента» диаметром 45 мм смочить 10 %-ным раствором йодида калия KI, опуская фильтры в раствор пинцетом. Высушить фильтры на воздухе в чашке Петри диаметром 70 мм.

2. *Подготовка анализируемой смеси катионов Pb^{2+}и Fe^{3+}.*

В стаканчике (или пробирке) смешать по 1 мл растворов $Pb(NO_3)_2$ и $FeCl_3$, перемешать.

3. *Получение осадочных хроматограмм.*

Пипеткой нанести одну каплю приготовленной смеси в центр фильтра. Когда капля впитается, нанести в центр пятна каплю раствора KI. Какие ионы (Pb^{2+}и Fe^{3+}) лучше адсорбируются на бумаге? Заполните таблицу 1.3.

Таблица 1.3 – Хроматограмма смеси катионов Pb^{2+}и Fe^{3+}

Зона адсорбции	Цвет зоны	Ион
Лучшая адсорбция (в центре фильтра)		
Худшая адсорбция		

Буроватая окраска возникает из-за образования I_2, желтая – PbI_2:

$$Pb(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow PbI_2\downarrow + 2KNO_3$$
(желтый осадок)

На зону буроватой окраски нанести каплю раствора $K_4[Fe(CN)_6]$, наблюдать образование синей окраски берлинской лазури:

$$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + 12KCl$$
(берлинская лазурь, синий осадок)

Полученную первичную хроматограмму после высушивания вклеить в отчет. На ней идентифицировать и подписать ионы.

4. *Сделать выводы по лабораторной работе.*

Лабораторная работа 2
Хроматографическое разделение ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} на бумаге

Цель работы: разделить и идентифицировать ионы железа и меди методом круговой бумажной хроматографии.

Реактивы, оборудование:

1. Стандартный раствор соли Fe^{3+}, 1 мг/мл.
2. Стандартный раствор соли Cu^{2+}, 1 мг/мл.
3. Раствор $K_4[Fe(CN)_6]$, 10 %-ный.
4. Подвижная фаза – смесь этанола с 5 М HCl (9:1) по объему.
5. Обеззоленная фильтровальная бумага «синяя лента».
6. Капилляры стеклянные.
7. Хроматографическая камера.

Сущность работы. Хроматография на бумаге – разновидность метода распределительной хроматографии. Носителем для неподвижного растворителя служит при этом фильтровальная бумага.

Анализ смеси веществ проводят по следующей схеме: на круглый обеззоленный фильтр в центр наносят каплю разделяемой смеси, фильтр подсушивают и помещают в хроматографическую камеру с подвижной фазой (ПФ). ПФ под действием капиллярных сил поднимается

по «фитилю», достигает стартового пятна с разделяемой смесью, вместе с ней перемещаются с различной скоростью определяемые вещества.

Анализируемый раствор наносят на стартовую линию с помощью стеклянного капилляра в объеме не более 5–10 мкл. Чем меньше площадь стартового пятна, тем менее размытой будет зона вещества после хроматографирования. Поэтому пробу наносят в одну и ту же точку в несколько приемов, каждый раз подсушивая пятно.

Зоны разделяемых веществ имеют вид концентрических колец, которые могут быть видимыми и невидимыми; в последнем случае хроматограмму проявляют – опрыскивают раствором специфического реагента, либо подвергают воздействию УФ-излучения (рисунок 1.1).

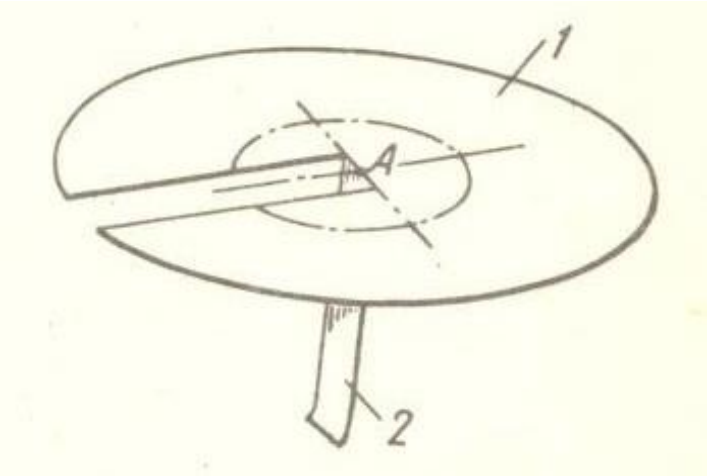
Скорость перемещения компонентов определяется соответствующими коэффициентами распределения: чем меньше коэффициент распределения, тем быстрее вещество передвигается по сорбенту. В качестве характеристики удерживания используется величина R_f – подвижность, определяемая как отношение расстояния фронтов компонента и ПФ:

$$R_f = \frac{l}{L},$$

где l – расстояние, пройденное зоной компонента от старта пятна, см;

L – расстояние, пройденное подвижной фазой, см.

Под фронтом растворителя понимают видимую границу распространения растворителя по бумаге.



1 – круглый фильтр; 2 – «фитиль», погружаемый в растворитель;
А – место нанесения анализируемого раствора

Рисунок 1.1 – Круговая хроматограмма

Величина R_f каждого катиона не зависит от концентрации определяемого катиона, температуры, присутствия других катионов и природы аниона, с которым связан изучаемый катион, но зависит от состава и свойств используемой ПФ, а также сорта хроматографической бумаги. У катионов железа (III) и меди (II) значения R_f значительно отличаются по величине. Поэтому удается их четкое разделение на бумаге.

Выполнение работы:

1. На круглом обеззоленном фильтре «синяя лента» диаметром 12,5 см простым карандашом наметить контуры «фитиля» длиной 40 мм и шириной 4 мм (рисунок 1.1).

2. На центр фильтра с помощью капилляра нанести раствор разделяемой смеси в несколько приемов, чтобы впитывание происходило за счет капиллярных сил бумаги. Образовавшееся пятно осторожно обвести простым карандашом, т. е. фиксировать его положение на бумаге. Бумагу высушить, вырезать «фитиль», как показано на схеме.

3. В хроматографическую камеру поместить кристаллизатор и тигель с 10 мл подвижной фазы. Кислоту добавить к органическому растворителю, чтобы предотвратить адсорбцию ионов бумагой. На кристаллизатор сверху поместить фильтр, следя за тем, чтобы «фитиль» был погружен в растворитель, и закрыть камеру крышкой. Во время разделения не рекомендуется открывать крышку камеры, перемещать камеру.

3. Когда произойдет размывание первичного пятна растворителем и фронт ПФ пройдет заданное расстояние, бумагу вынуть и отметить карандашом границы фронта растворителя, высушить в потоке теплого воздуха и приступить к проявлению зон.

4. Для проявления зон локализации ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} фильтр опрыскать раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ из стеклянного пульверизатора (металлический непригоден). В результате на хроматограмме проявляется синяя зона $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ и коричневая зона $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

5. Рассчитать для обоих катионов значения R_f, считая началом их пути наружную границу первоначального пятна, отмеченную карандашом, а концом пути – наружные границы появившихся после проявления кольцевых зон локализации. Расстояние же, пройденное фронтом растворителя, отсчитывать от центра хроматограммы (центра бумажного круга).

6. Рассчитать коэффициент разделения α как отношение подвижностей R_f и оценить степень разделения катионов.

Контрольные вопросы

1. В чем суть хроматографического разделения?
2. Назовите основные теории, лежащие в основе хроматографии, приведите их основные положения.
3. Каковы основные виды классификации хроматоргафических методов анализа?
4. Какова классификация хроматоргафических методов анализа по физической природе неподвижной и подвижной фаз?
5. Приведите классификацию хроматоргафических методов анализа по механизму распределения разделяемых веществ между неподвижной и подвижной фазами.
6. Как проводят тонкослойную хроматографию (ТСХ)?
7. На каком принципе основано разделение веществ в адсорбционной хроматографии; в газожидкостной хроматографии; в распределительной хроматографии; в ионообменной хроматографии; в аффинной хроматографии?
8. Как проводят качественный анализ, основанный на осадочной и распределительной хроматографии на бумаге?
9. Дайте определение следующим понятиям: а) элюент; б) эллюат; в) сорбент; г) сорбат.
10. Каковы области применения, преимущества и недостатки адсорбционной хроматографии? Каковы требования к адсорбентам и растворителям?
11. Каковы области применения, преимущества и недостатки газовой хроматографии?
12. Какие вещества можно использовать в качестве жидких и твердых носителей?
13. Дайте определение следующим понятиям: а) высота хроматографического пика; б) ширина хроматографического пика; в) мертвое время; г) время удерживания.
14. Как проводится количественный хроматографический анализ?
15. Какова природа распределительной хроматографии на бумаге?
16. Дайте определение R, R_f, приведите формулы.
17. Приведите примеры качественного и количественного анализа методом распределительной хроматографии на бумаге.

ТЕМА 2
ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Фотометрический метод анализа основан на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через анализируемый раствор. Основным законом фотометрии является закон Бугера – Ламберта – Бера:

$$I_\lambda = I_\lambda^0 \times 10^{-\varepsilon cl},$$

где I_λ^0, I_λ – интенсивность падающего и прошедшего через раствор света соответственно, Лм;

10 – основание десятичного логарифма;

ε – молярный коэффициент поглощения, дм^3 × моль$^{-1}$ × см$^{-1}$;

c – концентрация раствора, моль/дм^3;

l – толщина слоя поглощающего раствора, см.

Если прологарифмировать уравнение и учесть, что адсорбция (поглощение, оптическая плотность) $A = \lg \frac{I_\lambda^0}{I_\lambda}$, то закон Бугера – Ламберта – Бера будет выражен:

$$A = \varepsilon cl.$$

То есть, согласно закону Бугера – Ламберта – Бера, абсорбция (поглощение, оптическая плотность) раствора прямо пропорциональна концентрации анализируемого вещества и толщине слоя раствора.

Зависимость *A* от *C* при постоянном значении *l* в идеале должна носить линейный характер (рисунок 2.1).

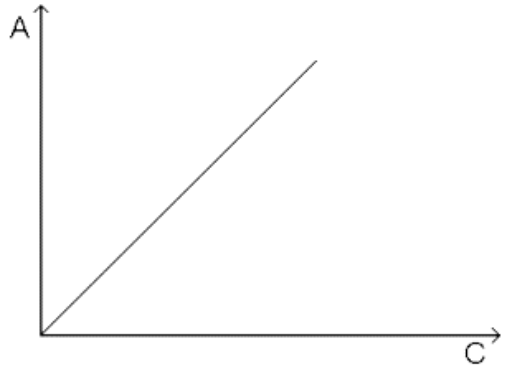


Рисунок 2.1 – Зависимость оптической плотности вещества *A* от концентрации *C* при соблюдении основного закона светопоглощения

Выбор оптимальных условий проведения фотометрических измерений. Для проведения фотометрической реакции определяемый компонент переводят в соединение, обладающее значительным поглощением. Чаще всего его связывают в комплексное соединение.

Предварительное изучение рабочих растворов обязательно включает *выбор длины волны.* В спектрофотометрах рекомендуется проводить измерения при длине волны λ, соответствующей максимальному значению *A* (λmax).

В фотоэлектроколориметрах изучается зависимость оптической плотности от каждого светофильтра. Выбирается светофильтр, при котором оптическая плотность максимальна. Для ускоренного подбора светофильтров в видимой области можно пользоваться данными таблицы 2.1.

Таблица 2.1 – Соответствие окраски раствора цвету светофильтра для фотометрических измерений

Длина волны *A*, нм	Окраска раствора	Цвет светофильтра
380–420	Желто-зеленая	Фиолетовый
420–440	Желтая	Синий
440–470	Оранжевая	Голубой
470–500	Красная	Сине-зеленый
500–520	Пурпурная	Зеленый
520–550	Фиолетовая	Желто-зеленый
550–580	Синяя	Желтый
580–620	Голубая	Оранжевый
620–680	Сине-зеленая	Красный
680–780	Зеленая	Пурпурный

Лабораторная работа 1
Определение меди в виде аммиаката фотометрическим методом

Цель работы: построить градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от концентрации $A = f(C)$, пользуясь им, определить концентрацию выданных растворов. Растворы получить у лаборантов. Измерения для исследуемых растворов выполнять в трехкратной повторности, найти доверительный интервал результатов и стандартное отклонение.

Реактивы, оборудование:

1. Фотоэлектроколориметр ФЭК–56.
2. Рабочий раствор соли меди, содержащий 1 мг меди в 1 мл.
3. Раствор аммиака, 5 %-ный.

Приготовление стандартных растворов: готовят шесть стандартных растворов, содержащих 2,5; 5,0; 7,5; 10; 12,5 и 15 мг меди в 50 мл. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл переносят рабочий раствор соли меди, содержащий 2,5; 5,0; 7,5; 10; 12,5 и 15 мг меди, добавляют в каждую колбу 10 мл 5 %-ного раствора аммиака и доводят объем каждого раствора до 50 мл дистиллированной водой. Через 10 мин приступают к измерениям.

Выполнение работы:

1. *Выбор светофильтра.* Раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску, фотометрировать относительно раствора сравнения (воды) со всеми светофильтрами поочередно, записывая результаты этих измерений в виде таблицы. Для дальнейшей работы выбрать светофильтр, соответствующий наибольшему значению поглощения исследуемого раствора.
2. *Построение градуировочного графика*. С выбранным светофильтром поочередно фотометрировать стандартные растворы относительно раствора сравнения.
3. *Определение содержания меди (II) в выданном растворе (аналитическая задача)*. К анализируемому раствору, содержащему соль меди (II), прилить 10 мл 5 %-ного раствора аммиака и довести объем раствора до 50 мл дистиллированной водой. Приготовленный раствор через 10 мин фотометрировать с выбранным светофильтром относительно раствора сравнения, содержащего 5,0 мг меди. По градуировочному графику найти содержание меди (II) в выданном растворе (мг).
4. *Сделать выводы по лабораторной работе.*

Лабораторная работа 2
Определение содержания железа (II), (III) в пробах воды

Фотометрические методы анализа благодаря низкому пределу обнаружения используются для определения низких значений концентраций примесей в природных, питьевых, сточных водах. Например,

в питьевой воде фотометрическим методом определяют содержание алюминия, никеля, свинца, железа, марганца, меди, цинка, нитритов, нормируемых по их влиянию на токсикологические и органолептические свойства воды. В соответствии с ГОСТ 2874-82 содержание железа Fe^{+2}; Fe^{+3} в питьевой воде не должна превышать 0,3 мг/л.

Цель работы: провести фотометрическое определение содержания железа (II), (III) в пробах воды. Приобрести навыки построения калибровочных графиков на железо (II), (III) при различных длинах волн.

Реактивы, оборудование:

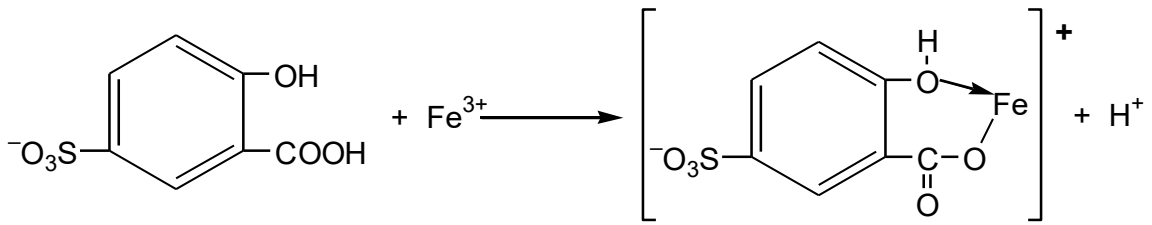
1. Сульфосалициловая кислота, 20 %-ный раствор.
2. Аммиак, 10 %-ный раствор.
3. Соляная кислота, раствор 3:2.
4. Железо-аммонийные квасцы.

Основной стандартный раствор содержит 0,1 мг железа в 1 мл (приготовление основного стандартного раствора соли железа (III): навеску 0,864 г железо-аммонийных квасцов растворяют в воде, предварительно подкисленной 5 мл серной кислоты (1,84 г/см^3), и доводят объем раствора до 1 л. Концентрация железа (III) 0,1 мг/мл. Рабочий стандартный раствор готовят в день проведения анализа разбавлением основного раствора в 10 раз).

5. Хлорид аммония, 2 М раствор.
6. Фотоколориметр; кварцевые кюветы на 3 и 5 см.
7. Мерные колбы на 100 мл.
8. Мерные пипетки на 5, 10, 25 мл.

В основе метода лежит реакция комплексообразования между ионами железа и 5-моносульфосалициловой кислотой с образованием Fe(SSal)*n*, где *n* = 1,2 или 3.

Состав комплексов зависит от pH раствора. При pH = 1,8–2,5 с ионами Fe^{3+} образуется комплексный катион $[Fe(SSal)]^+$, окрашенный в красно-фиолетовый цвет, максимум светопоглощения – 510 нм, молярный коэффициент поглощения $1{,}8 \cdot 10^3$. Уравнение реакции:



В интервале pH = 4–8 образуется красный комплексный анион $[Fe(SSal)_2]^-$.

Сульфосалициловая кислота образует в аммиачном растворе окрашенные в желтый цвет комплексные соединения как с ионами Fe^{2+}, так и с ионами Fe^{3+}. Максимум светопоглощения комплексов в интервале pH = 8–11,5 лежит в области 400–430 нм.

При pH = 8–11,5 образуются трисульфосалицилаты $[Fe(SSal)_3]^{3-}$. При pH > 12 сульфосалицилаты железа разлагаются с образованием осадка основных солей и гидроксидов.

Сульфосалицилатный метод можно применять для определения железа в присутствии таких анионов, как фосфаты, хлориды, фториды, которые мешают определению железа роданидным методом. Катионы, образующие комплексные соединения с сульфосалициловой кислотой (Al^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}), затрудняют определение железа. Присутствие в растворе окислителей и восстановителей нежелательно. Предел обнаружения железа 0,1 мг/л.

Выполнение работы:

Определение содержания железа

1. *Построение калибровочного графика*. В мерные колбы на 100 мл ввести 1, 2, 4, 6, 8, 10 мл рабочего стандартного раствора соли железа, довести pH раствора до 6–8, добавляя 10 %-ный раствор аммиака (контроль pH по универсальной индикаторной бумаге). Затем прилить 2 мл 2 М раствора хлорида аммония, 2 мл 20 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты, 2 мл 10 %-ного раствора аммиака. После добавления каждого реактива содержимое колб перемешать, затем довести объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешать и через 15 мин фотометрировать при λ = 400–430 нм в кюветах с толщиной оптического слоя 5 см по отношению к дистиллированной воде, обработанной как стандартные растворы. Построить калибровочный график в координатах: оптическая плотность (D) – содержание железа (C); мг/л.

2. *Выполнение анализа*. Из тщательно перемешанной пробы анализируемой воды отобрать 10–25 мл (содержание железа не более 1 мг/л). Если содержание железа выше, пробу необходимо разбавить. Отобранный аликвотный объем перенести в мерную колбу на 100 мл. Далее добавить реактивы и провести измерения как описано при построении калибровочного графика. По калибровочному графику найти содержание железа, соответствующее измеренной оптической плотности раствора. Содержание железа (общего) в исследуемом растворе рассчитать по формуле:

$$C(Fe_{общ}) = C_{гр.} \cdot V_{кол.}/V_{пр.}\ , мг/л$$

где $C(Fe_{общ})$ – содержание железа (общего) в анализируемом растворе, мг/л;

$C_{гр.}$ – содержание железа, найденное по калибровочному графику, мг/л;

$V_{пр.}$ – объем раствора, взятый на фотометрирование, мл;

$V_{кол.}$ – объем мерной колбы при разбавлении.

Определение содержания ионов железа (III)

1. *Построение калибровочного графика*. В мерные колбы на 100 мл ввести 1, 2, 4, 6, 8, 10 мл рабочего стандартного раствора железа (III), добавить по каплям 10 %-ный раствор аммиака до pH = 6 (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Затем ввести 0,2 мл раствора соляной кислоты, 5 мл 20 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты, довести объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешать содержимое колбы и через 10 мин измерить оптическую плотность раствора при λ = 510 нм в кювете с толщиной слоя 3 см. По полученным данным построить калибровочный график зависимости оптической плотности растворов от содержания ионов железа (III).

2. *Выполнение анализа*. Аликвотный объем анализируемой воды 25–50 мл поместить в мерную колбу на 100 мл (при содержании железа не более 1 мг/л). Если концентрация железа выше, пробу необходимо разбавить так, чтобы значение содержания железа укладывалось в калибровочный график. К объему раствора в мерной колбе добавить, если необходимо, раствор аммиака или соляной кислоты до pH = 6 (контроль по универсальной индикаторной бумаге), 0,2 мл раствора соляной кислоты, 5 мл 20 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты, довести до метки дистиллированной водой, перемешать и измерить оптическую плотность. По калибровочному графику найти содержание железа (III) в фотометрируемом объеме. Содержание железа (III) в пробе рассчитать по формуле:

$$C(Fe^{3+}) = C_{гр.} \cdot V_{кол.}/V_{пр.}\ , мг/л$$

где $C(Fe^{3+})$ – содержание железа (III) в анализируемом растворе, мг/л;

$C_{гр.}$ – содержание железа, найденное по калибровочному графику, мг/л;

$V_{кол.}$ – объем мерной колбы при разбавлении;

$V_{пр.}$ – объем раствора, взятый на фотометрирование, мл.

3. Провести измерения, сделать необходимые расчеты и сформулировать выводы по лабораторной работе.

Контрольные вопросы

1. В чем суть колориметрических, фотометрических и спектрофотометрических методов анализа?
2. Что называют оптической плотностью раствора?
3. Приведите уравнение, связывающее коэффициент пропускания T и оптическую плотность A.
4. Какие факторы влияют на молярный коэффициент поглощения?
5. Какие координаты можно использовать для выражения спектра поглощения?
6. В чем суть закона Бугера – Ламберта – Бера? Запишите его в виде формулы.
7. Каков физический смысл коэффициента экстинкции и способы его определения?
8. Как выбрать оптимальные условия для фотометрического определения?
9. Каким фактором преимущественно определяется чувствительность фотометрического определения?
10. Разъясните сущность основных методик определения концентрации: 1) градуировочного графика; 2) метода добавок; 3) расчета по закону Бугера – Ламберта – Бера.
11. Возможно ли одновременное фотоколориметрическое определение двух компонентов при их совместном присутствии?
12. Когда используется в фотометрическом анализе аддитивность оптической плотности?
13. Каковы основные узлы фотоэлектроколориметра? Какова цель каждого узла?
14. Дайте определение понятию «спектральная ширина щели»?
15. Каковы ограничения применения закона Бугера – Ламберта – Бера?

ТЕМА 3
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа (ЭХМА) основаны на использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве, и измерении электрического параметра системы (разности потенциалов, силы тока, количества электричества, омического сопротивления, электропроводности и др.), значения которого функционально связаны с составом и концентрацией (специфическими свойствами) раствора, т. е. пропорциональны количеству определяемого вещества в анализируемом растворе. Эти зависимости используют для количественного и качественного определения веществ.

Лабораторная работа 1
Потенциометрическое титрование смеси сильной и слабой кислот. Потенциометрия

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода. При потенциометрическом титровании могут быть использованы следующие типы химических реакций, в ходе которых изменяется концентрация потенциалопределяющих ионов: реакции кислотно-основного взаимодействия, реакции окисления–восстановления, реакции осаждения и комплексообразования.

При кислотно-основном титровании используют, как правило, стеклянный (измерительный) и хлорсеребряный (вспомогательный) электроды.

Потенциал измерительного электрода в процессе титрования изменяется в соответствии с уравнением Нернста. Если графически изобразить зависимость потенциала электрода от количества добавленного титранта, то получится кривая, по которой можно найти конечную точку (или точки) титрования.

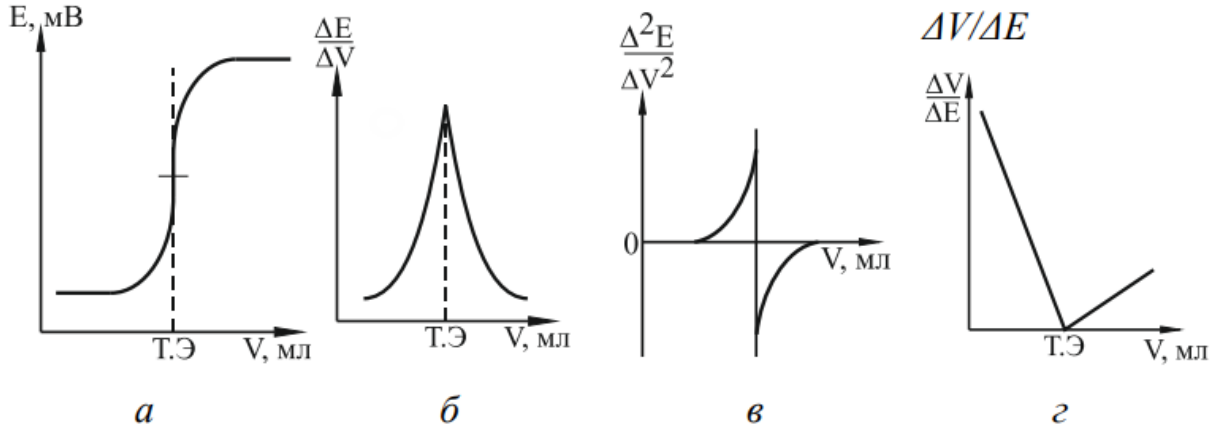
Точку эквивалентности определяют:

а) строя зависимость изменения потенциала от объема прибавленного титранта (интегральную кривую титрования) и находя среднюю точку участка, соответствующую вертикальному подъему кривой (рисунок 3.1, кривая а);

б) рассчитывая изменение потенциала на единицу изменения объема ($\Delta E/\Delta V$), т. е. строя кривую титрования в дифференциальной форме в координатах $\Delta E/\Delta V$ – V. Максимум на такой кривой соответствует точке эквивалентности (рисунок 3.1, кривая б);

в) определяя точку, когда вторая производная потенциала по объему ($\Delta E^2/\Delta V^2$) будет равна нулю (рисунок 3.1, кривая в) – это более точный способ определения точки эквивалентности;

г) используя в качестве кривой титрования $\Delta V/\Delta E$ (метод Грана, рисунок 3.1, кривая г), в этих координатах на графике получаются две линейные зависимости, точка пересечения которых лежит на оси абсцисс и соответствует конечной точке титрования. Точками, расположенными вблизи от конечной точки титрования, можно теперь пренебречь, и таким образом добиться повышения правильности и точности определения. Достоинства и удобства метода Грана особенно заметны при анализе разбавленных растворов, поскольку $V_{экв}$ определяется с большей точностью.



а – интегральная; б – первая производная;
в – вторая производная; г – по методу Грана

Рисунок 3.1 – Кривые потенциометрического титрования

Потенциометрический метод анализа позволяет провести количественное определение компонентов в смеси кислот, если константы диссоциации различаются не менее чем на три порядка. Например, при титровании смеси, содержащей соляную и уксусную кислоты, на кривой титрования обнаруживаются два скачка. Первый свидетельствует об окончании титрования HCl, второй скачок наблюдается при оттитровывании CH_3COOH.

Главное преимущество потенциометрического метода по сравнению с другими методами анализа – быстрота и простота проведения измерений. Он позволяет проводить определение в мутных и окрашенных растворах, вязких пастах, в водных и неводных растворителях, используя микроэлектроды. Можно проводить измерения в пробах при потенциометрическом титровании 0,5–1,0 % веществ.

Цель работы: определение содержания соляной и уксусной кислот в их смеси методом потенциометрического титрования.

Реактивы, оборудование:

1. Потенциометр.
2. Титрант – 0,1 н. раствор NaOH.

Выполнение работы:

1. Получить у лаборанта два стаканчика растворов для титрования.

2. В первом стаканчике провести *приближенное титрование*. Для этого следует установить стаканчик с раствором на магнитную мешалку, опустить в него магнит и погрузить в исследуемый раствор стеклянный и хлорсеребряный электроды, соединенные с pH–121. Далее включить магнитное перемешивание и, убедившись, что магнит не задевает электроды, измерить первое значение ЭДС. Опустить носик бюретки, заполненной 0,1 Н раствором NaOH в стаканчик (так, чтобы он не касался раствора кислот) и порциями по 1 мл добавлять щелочь в раствор. После добавления каждой порции титранта произвести измерение ЭДС, дав предварительно установиться показаниям прибора. Данные титрования записывать в таблицу 3.1. По достижении второго скачка потенциала продолжать титрование до тех пор, пока не убедитесь, что дальнейшее изменение ЭДС незначительно. Рассчитать $\Delta E/\Delta V$ или $\Delta V/\Delta E$. Построить графики в дифференциальной форме в координатах $\Delta E/\Delta V$ – V, отметить на них две точки эквивалентности.

3. Во втором стаканчике провести *точное титрование*. Установив первый скачок при приближенном титровании (например, после 4 мл NaOH), добавить в стаканчик сразу 3 мл титранта и измерить ЭДС. После этого добавить титрант порциями по 0,5 мл, записывая каждый раз показания прибора в таблицу 3.2.

Таблица 3.1 – Данные приближенного титрования (наносят на график синими точками)

N точки	1	2	3	4	5	6	…
VNaOH, мл							
E, мВ							
ΔE/ ΔV							

Таблица 3.2 – Данные точного титрования (наносят на график красными точками)

N точки	1	2	3	4	5	6	…
VNaOH, мл							
E, мВ							
ΔE/ ΔV							

4. Построить график в координатах ΔE/ΔV–V. На каждый график нанести данные приближенного и точного титрования. Определить графически точки эквивалентности, соответствующие концу титрования HCl и CH_3COOH, обозначенные соответственно V_1 и V_2.

5. Рассчитать массу (мг) HCl и CH_3COOH в исследуемом растворе (объем раствора кислот – 10 мл), по формулам:

$$m_{HCl} = 36{,}5V_1C_{NaOH}$$
$$m_{CH_3COOH} = 60\left(V_2 - V_1\right)C_{NaOH}$$

6. Сделать вывод по лабораторной работе.

Лабораторная работа 2
Определение константы и степени диссоциации электролита потенциометрическим методом

Цель работы: проверить экспериментально справедливость закона Оствальда и рассчитать Кд слабой кислоты по данным потенциометрических измерений pH со стеклянным электродом.

Реактивы, оборудование:

1. Стеклянный электрод с H^+-функцией.
2. Хлорсеребряный электрод сравнения.

3. Ртутный термометр.

4. Набор стандартных растворов для pH-метрии (или 0,05 М раствор HCl).

5. 0,5 М раствор уксусной кислоты.

6. Мерная посуда, pH-метр или вольтметр.

Краткие теоретические сведения. Типичным примером слабого электролита являются органические кислоты – уксусная, лимонная, бензойная и т. д. Диссоциация одноосновной слабой кислоты HA в водной среде происходит по уравнению:

$$HA + H_2O = H_3O^+ + A^-$$

и характеризуется концентрационной константой равновесия, называемой константой диссоциации:

$$К_д = (\alpha^2 \times C_{HA})/ (1 - \alpha).$$

Здесь $\alpha = C_{(H_3O+)} / C_{HA}$ – степень диссоциации кислоты, а C_{HA} – ее молярная концентрация. Если $\alpha << 1$, то выражение $E_{ХГ} = E_{изм} + E_{ХСЭ}$, представляющее закон Оствальда, можно преобразовать следующим образом:

$$pH_a = 1/2pК_д - 1/2lgC_{HA}$$

Определение $К_д$ сводится, таким образом, к измерению кислотности серии растворов слабой кислоты.

Выполнение работы:

1. Составить гальваническую цепь для проведения измерений потенциала стеклянного электрода.

2. Произвести измерение напряжения гальванического элемента в серии водных растворов известной кислотности pH. Построить калибровочный график зависимости $E_{ст}$ от pH.

3. Из 0,5 М раствора уксусной кислоты последовательным разбавлением приготовить по 100 мл растворов с C_{CH_3COOH} = 0,1; 0,05; 0,01; 0,005 и 0,001 М.

4. Поочередно заливая растворы в стаканчик, измерить потенциалы стеклянного электрода. Используя калибровочный график, найти pH растворов уксусной кислоты, данные занести в таблицу 3.3.

Таблица 3.3 – Результаты эксперимента

C_{CH_3COOH}, М	0,5	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
lg C_{CH_3COOH}						
$E_{изм}$, В						
pH						
½ lgC						

5. Если pH растворов нанести на график в виде функции от половины отрицательного логарифма её концентрации – ½ lgC, то экспериментальные точки должны лечь на прямую. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, соответствует значению ½ pK (рисунок 3.2).

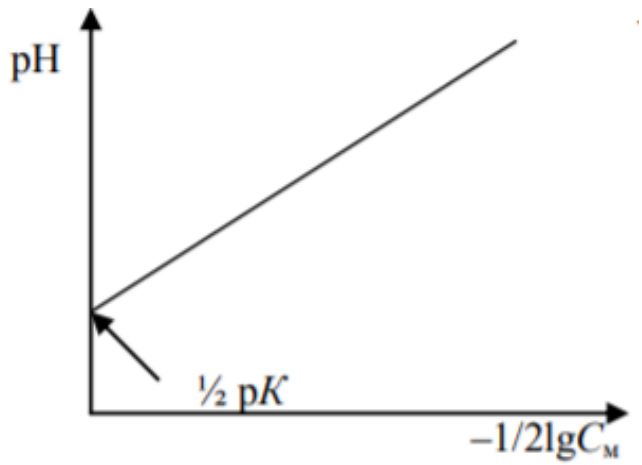


Рисунок 3.2 – График функции pH от ½ lgC

6. Определить константу диссоциации кислоты графически и сравнить её с рассчитанной величиной и табличным значением.

7. Сделать вывод о зависимости константы и степени диссоциации слабой кислоты от её концентрации.

Контрольные вопросы

1. Приведите классификацию методов электрохимического анализа.

2. Дайте характеристику электрода сравнения и индикаторного электрода в потенциометре. Перечислите самые распространенные электроды сравнения.

3. Дайте характеристику ионоселективных мембранных электродов. Какова разница между их механизмами действия и электрохимическими электродами?

4. Опишите прямой потенциометрический метод измерения. Каковы основные принципы метода?

5. Приведите основные виды кривых потенциометрического титрования. Как на этих кривых определяется точка эквивалентности?

6. Приведите примеры применения потенциометрического титрования.

7. Проиллюстрируйте использование потенциометрического титрования. Укажите потенциал в разные моменты титрования (до, в середине и после точки эквивалентности).

8. Каковы преимущества потенциометрического титрования перед титриметрическими методами?

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сальникова, Е. В. Хроматографические методы анализа : методические указания / Е. В. Сальникова, Е. А. Осипова. – Оренбург : ОГУ, 2019. – 63 с.

2. Болейко, Г. М. Методические указания к лабораторным работам по общей химии с использованием измерительной системы L-МикроR / Г. М. Болейко, Л. А. Латышева, Н. В. Данилина. – М. : МФТИ, 2009. − 39 с.

3. Физико-химические методы анализа : рабочая тетрадь для студентов к занятиям по аналитической химии / Л. И. Иванова [и др.]. – Пятигорск : Пятигорская ГФА, 2010. – 52 с.

4. Поддубных, Л. П. Физико-химические методы анализа : учебно.-методическое пособие / Л. П. Поддубных. – Красноярск, 2015. – 148 с.

5. Инструментальные методы анализа : учебно-методическое пособие к лабораторным работам / В. И. Кочеров [и др.]. – Екатеринбург : УрФУ, 2015. – 117 с.

Производственно-практическое издание

Воробьева Елена Валерьевна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Практическое пособие

Редактор А. А. Негодина
Корректор В. В. Калугина

Подписано в печать 21.02.2022. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Ризография.
Усл. печ. л. 1,63. Уч.-изд. л. 1,78.
Тираж 10 экз. Заказ 115.

Издатель и полиграфическое исполнение:
учреждение образования
«Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 3/1452 от 17.04.2017.
Специальное разрешение (лицензия) № 02330 / 450 от 18.12.2013.
Ул. Советская, 104, 246028, Гомель