Учреждение образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

Факультет биологический
Кафедра химии

Согласовано
Заведующий кафедрой
химии
_____ Н. И. Дроздова
15 05 2023

Согласовано
Декан
биологического факультета
_____ В. С. Аверин
15 05 2023

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

по учебной дисциплине
«СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ»

для специальности 1-31 01 01-02 Биология
(научно-педагогическая деятельность)

Составители:
доцент, к.х.н. Н.И. Дроздова
доцент, к.х.н. Е.В. Воробьева

Рассмотрено и утверждено
на заседании научно-методического совета
УО «Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины»

24 мая 2023 г., протокол № 9

Гомель 2023

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Учреждение образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

Факультет биологический
Кафедра химии

Согласовано
Заведующий кафедрой
химии

_____Н. И. Дроздова

_____2023

Согласовано
Декан
биологического факультета

_____В. С. Аверин

_____2023

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

по учебной дисциплине
«СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ»

для специальности 1-31 01 01-02 Биология
(научно-педагогическая деятельность)

Составители:
доцент, к.х.н. Н.И. Дроздова
доцент, к.х.н. Е.В. Воробьева

Рассмотрено и утверждено
на заседании научно-методического совета
УО «Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины»

24 мая 2023 г., протокол № 9

Гомель 2023

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

02 Содержание учебно-методического комплекса
по учебной дисциплине
«СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ»
для специальности 1-31 01 01-02 – «Биология (научно-педагогическая деятельность)»

01 Титульный лист
02 Содержание
03 Пояснительная записка

1 Теоретический раздел

Раздел 1 Химические реактивы и химическая посуда, вспомогательное лабораторное оборудование

Лекция 1: Лабораторная посуда и вспомогательные приспособления
Лекция 2: Химические реактивы: классификация, правила хранения, техника безопасности при работе с реактивами
Лекция 3: Лабораторные весы и техника взвешивания

Раздел 2 Классификация растворов и техника их приготовления и стандартизации

Лекция 4: Растворы: классификация, способы выражения концентрации растворов. Типы растворителей
Лекция 5: Правила и техника приготовления, разбавления и смешивания растворов. Буферные растворы
Лекция 6: Стандартизация растворов с использованием титриметрического метода анализа

Раздел 3 Нагревание и охлаждение, оборудование для выпаривания, упаривания, озоления и охлаждения веществ

Лекция 7: Нагревание, упаривание и выпаривание
Лекция 8: Средства и приборы для охлаждения и высушивания веществ

Раздел 4 Способы разделения и очистки веществ

Лекция 9: Фильтрование, центрифугирование, декантация, перегонка и возгонка, экстракция и перекристаллизация веществ

Раздел 5 Фотометрические методы анализа

Лекция 10: Фотометрия. Принцип метода
Лекция 11: Фотометрия. Качественный и количественный анализ

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лекция 12: УФ-спектроскопия
Лекция 13: УФ-спектроскопия. Избирательное поглощение важнейших ауксохромных и хромофорных групп

Лекция 14: ИК-спектроскопия

Раздел 6 Хроматографические методы анализа

Лекция 15: Хроматографические методы анализа

Раздел 7 Электрохимические методы анализа

Лекция 16: Потенциометрия
Лекция 17: Вольтамперометия, полярография.
Лекция 18: Кондуктометрия

4 Практический раздел

4.1 Перечень лабораторных работ

Лабораторная работа 1. Установление титра и нормальности рабочего раствора соляной кислоты по стандартному раствору натрия тетрабората. Определение массы NaOH в исследуемом растворе
Лабораторная работа 2. Перекристаллизация веществ из водных растворов. Очистка маточного раствора от окрашенных примесей
Лабораторная работа 3. Определение меди в виде аммиаката фотометрическим методом
Лабораторная работа 4. Потенциометрическое титрование смеси сильной и слабой кислот. Потенциометрия

5 Вспомогательный раздел

5.1 Учебная программа дисциплины
5.2 Перечень вопросов к зачету
5.3 Критерии оценок по дисциплине

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) по дисциплине «Современные методы анализа и техника лабораторных работ» представляет собой комплекс систематизированных учебных, методических и вспомогательных материалов, предназначенных для использования в образовательном процессе специальности 1-31 01 01-02 Биология (научно-педагогическая деятельность).

Основная задача ЭУМК «Современные методы анализа и техника лабораторных работ» – способствовать фундаментальной и практической подготовки специалистов; раскрыть химический смысл биологических процессов, научить студентов четко понимать принципиальные возможности современных методов анализа, осуществлять выбор оптимальных условий для проведения анализа и дать навыки техники выполнения лабораторных анализов.

Целью электронного учебно-методического комплекса является оказание помощи в усвоении представлений о теоретических основах и практическом приложении современных методов анализа и техникой выполнения лабораторных работ.

ЭУМК включает в себя следующие элементы: рабочую программу дисциплины, тексты лекций, задания для лабораторных занятий. Тексты лекций включают теоретический материал по разделам «Химические реактивы и химическая посуда, вспомогательное лабораторное оборудование», «Классификация растворов и техника их приготовления и стандартизации», «Нагревание и охлаждение, оборудование для выпаривания, упаривания, озоления и охлаждения веществ», «Способы разделения и очистки веществ», «Фотометрические методы анализа», «Хроматографические методы анализа», «Электрохимические методы анализа», что соответствует учебной программе дисциплины. В ЭУМК представлен материал для самостоятельной учебной работы студентов (УСР). Все разделы ЭУМК в полной мере соответствуют содержанию и объему учебной программы.

Целью дисциплины «Современные методы анализа и техника лабораторных работ» является овладение студентами основами современных методов анализа и техникой выполнения лабораторных работ.

Задачами дисциплины являются:

- ознакомление студентов с основными принципами организации лабораторных работ, требованиями охраны труда и пожарной безопасности при работе с химическими реактивами и оборудованием, приемами оказания первой помощи при несчастных случаях;
- усвоение материала об основных методах выделения (экстракция, перегонка, возгонка, фракционирование, центрифугирование, кристаллизация), синтеза и исследования свойств органических и неорганических соединений; методах очистки реагентов;
- формирование умений и навыков по технике проведения основных лабораторных операций, по использованию современных достижений химической науки при выполнении научного эксперимента;

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

- усвоение студентами принципов физико-химических методов анализа с целью осознанно и рационально выбирать метод анализа в научных исследованиях;

- формирование умений и навыков для самостоятельной подготовки и постановки эксперимента;

- проведение необходимых расчетов и формулировка корректных выводов.

Требования к компетенциям специалиста

СК-3: Применять современные методы химического анализа и технологии лабораторных исследований для решения практических задач в различных областях современной биологии

В результате изучения учебной дисциплины студент должен:

знать:

- основы методов выделения (экстракция, перегонка, возгонка, фракционирование, центрифугирование, кристаллизация и др.), синтеза и исследования свойств органических и неорганических соединений;

- принципы организации лабораторных работ, требования охраны труда и приемы оказания первой помощи при несчастных случаях;

уметь:

- выбрать метод исследования;

- выполнить анализа полученных результатов.

владеть:

- навыками качественного проведения химического эксперимента;

- основами физико-химических методов исследования и экспериментального анализа;

- методами очистки реагентов и техникой основных лабораторных операций,

- навыками приготовления растворов различного типа;

- навыками проведения количественных аналитических расчётов.

Содержание дисциплины представлено в виде тем, которые характеризуются самостоятельными укрупненными дидактическими единицами содержания обучения.

Содержание тем опирается на приобретенные ранее студентами компетенции при изучении естественнонаучных дисциплин модуля «Химия», а также создает основу для изучения дисциплин специализации «Биохимия».

Основными методами (технологиями) обучения, отвечающими целям изучения дисциплины являются:

- элементы проблемного обучения (проблемное изложение, вариативное изложение, частично-поисковый метод), реализуемые на лекционных занятиях;

- элементы учебно-исследовательской деятельности, реализация творческого подхода, используемые на лабораторных занятиях и при самостоятельной работе.

При изучении дисциплины используются следующие формы самостоятельной работы:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

- контролируемая самостоятельная работа в виде реферативных выступлений во время проведения лабораторных занятий под контролем преподавателя в соответствие с расписанием;

- управляемая самостоятельная работа, в том числе в виде выполнения индивидуальных заданий с консультацией преподавателем.

Программа курса составлена с учетом межпредметных связей и содержания учебных программ по смежным дисциплинам химического и биологического профиля: «Химия», «Биохимия» и является базой для изучения таких дисциплин как «Большой практикум», «Физико-химические методы анализа» и др.

Дисциплина компонента учреждения высшего образования «Современные методы анализа и техника лабораторных работ» изучается в 3 семестре студентами 2 курса специальности 1 – 31 01 01 02 «Биология (научно-педагогическая деятельность)».

Общее количество часов – 120; аудиторных часов – 52, из них: лекции — 36, из них управляемая самостоятельная работа студентов (УСР) – 8, лабораторных занятий – 16. Форма отчётности – зачет (3 з.е.).

На заочной форме обучения аудиторных часов – 14, из них: лекции — 10, лабораторных занятий – 4. Форма отчётности – зачет (3 з.е.).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лекция 1

Лабораторная посуда и вспомогательные приспособления

1. Классификация лабораторной посуды по назначению и материалу
2. Посуда общего назначения.
3. Посуда специального назначения.
4. Мерная посуда.
5. Кварцевая и фарфоровая посуда.
6. Способы мытья и сушки химической посуды

1 Классификация лабораторной посуды по материалу и назначению

В зависимости от материала используемая лабораторная посуда классифицируется на стеклянную, кварцевую, фарфоровую, тефлоновую и изготовленную из различных тугоплавких металлов.

По назначению химическая посуда делится на следующие группы:

1 посуда общего назначения используется в большинстве проводимых в лаборатории работ;

2 посуда специального назначения служит для какой-то одной определенной цели: аппарат Киппа, Сокслета и др.;

3 мерная посуда предназначена для отмеривания точного объема.

Лабораторная посуда из стекла

Преобладающая часть лабораторных работ осуществляется в посуде и приборах из специального тонкостенного или толстостенного прозрачного стекла. Благодаря своей коррозионной стойкости, твердости, прозрачности и сравнительно небольшому коэффициенту линейного теплового расширения стекло является ценным конструктивным материалом для изготовления лабораторной посуды, приборов и аппаратов. Прозрачность стекла позволяет непосредственно следить за ходом процесса в реакционном сосуде, а гладкость поверхности стекла облегчает мытье посуды.

Недостатки стекла − его хрупкость, относительно малая устойчивость к резким перепадам температуры, а порой и нестойкость в отношении некоторых агрессивных химических веществ (концентрированные щелочи, фосфорная, фтористоводородная кислоты и др.). Почти нет стекол, которые в той или иной степени не реагировали бы с водой и щелочами.

По составу, а, следовательно, и физико-химическим свойствам стекла весьма разнообразны. Свойства стекла кроме состава зависят также от условий варки, формования (выдувание, прессование, вытягивание и др.) и последующей термической обработки.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Основные требования, предъявляемые к лабораторной посуде и изделиям из стекла − это термическая и химическая стойкость.

Под термической стойкостью понимают способность стекла выдерживать без разрушения резкие колебания температуры.

Максимальная разность температур, которую выдерживает стекло, не разрушаясь, является величиной его термической устойчивости. Термическая стойкость стеклянных сосудов зависит, в частности, от толщины стенок и убывает с возрастанием данного параметра.

По термостойкости стекла принято делить на группы, исходя из их коэффициентов линейного теплового расширения, в интервале температур 20°С −300°С.

Первая группа – это стекла с коэффициентом теплового расширения $(70\text{-}90)\cdot10^{-7}$ $К^{-1}$. К этой группе относятся стекла ХС1. Стекла этой группы сравнительно легкоплавки и склонны к расстекловыванию. При длительном прогревании в пламени газовой горелки стекло теряет прозрачность, становится мутным, а при остывании – шероховатым на ощупь.

Вторая группа – это стекла с повышенной термостойкостью, коэффициент теплового расширения которых лежит в пределах $(50\text{-}65)\cdot10^{-7}$ $К^{-1}$.

Третья группа – это стекла с высокой термостойкостью и коэффициентом теплового расширения $(38 - 49)\cdot10^{-7}$ $К^{-1}$.

Четвертая группа – особо высокотермостойкие стекла типа кварцевого; их коэффициент теплового расширения $(5 - 7)\cdot10^{-7}$ $К^{-1}$.

Под химической стойкостью понимают способность стекла противостоять разрушающему действию воды, кислот, щелочей и других химических реагентов.

Химическую стойкость стекла определяют по гидролитической стойкости (водостойкости), кислотостойкости и щелочестойкости стекол.

Согласно ГОСТ 21400-75, для лабораторной посуды, приборов, аппаратов используются следующие классы стекла:

- ХС1 химически стойкое 1 класса;
- ХС2 химически стойкое 2 класса;
- ХС3 химически стойкое 3 класса;
- ТХС1 термически и химически стойкое 1 класса;
- ТХС2 термически и химически стойкое 2 класса;
- ТС термически стойкое.

Из стекла ХС3 марок АМК и АМ изготовляют толстостенную посуду, выдувные и прессованные изделия. Стекла других марок служат для изготовления тонкостенной посуды, приборов, аппаратов и другого стеклянного оборудования. Стеклянные трубки изготовляют из стекла ХС3 марки Л-80 и ХС2 марки № 29 и ТС («пирекс»).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

2 Посуда общего назначения

Пробирки применяют для проведения аналитических и микрохимических работ. Пробирки делятся на обычные, градуированные, центрифужные.

обычные пробирки

градуированные пробирки

центрифужные пробирки

Химические стаканы представляют собой тонкостенные цилиндры различной емкости. Бывают с носиком и без носика, с делениями и без делений, но при этом указанные объемы являются ориентировочными. *Стаканы не являются мерной посудой!*

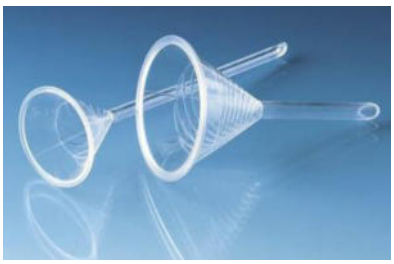
Используют стаканы для проведения простейших химических операций и в качестве вспомогательных сосудов. Изготавливаются стаканы из стекла группы ТС или ХС. *Нагревать стаканы на открытом пламени нельзя!*

Воронки служат для переливания, разделения жидкостей, фильтрования, пересыпания сыпучих веществ и др. работ. Воронки бывают различных размеров, по назначению делят на:

а) *лабораторные воронки* (химические) - конусообразной формы, угол 60 °, со срезанным длинным концом. При переливании жидкостей не следует заполнять воронку до края;

б) *аналитические воронки* (для фильтрования) – отличаются более удлиненным, срезанным концом, внутренний диаметр которого в верхней части меньше, чем в нижней, что ускоряет процесс фильтрования. Аналитические воронки могут иметь ребристую внутреннюю поверхность или шарообразное расширение в месте перехода воронки в трубку. Такие конструкции увеличивают скорость фильтрования в 3 раза по сравнению с обычными воронками;

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



в) *делительные воронки* применяют для разделения несмешивающихся жидкостей. Они бывают цилиндрические, грушевидные, шаровидные, градуированные и неградуированные, с боковой трубкой для выравнивания давления. Они снабжены притертым стеклянным краном, емкость их различна - от 50 мл до нескольких литров;

г) *капельные воронки* предназначены для приливания жидкости в реакционный сосуд небольшими порциями или каплями. В отличие от делительных воронок, капельные изготавливаются из тонкостенного стекла и снабжены более длинным стеблем. Воронки укрепляются в горле колбы с помощью шлифа или пробки.

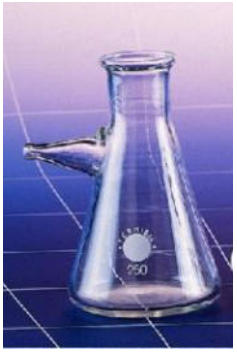
Колбы – стеклянные сосуды с круглым или плоским дном, обычно с узким длинным горлом.

Плоскодонные колбы делят на конические и круглые. Имеют различную емкость (от 50 мл до нескольких литров), бывают со шлифом и без шлифа на горле. Имеют общелабораторное назначение. Колбы, используемые при перегонке и для работы при относительно высоких температурах изготавливаются из стекла марки ТС.

Круглые плоскодонные колбы бывают различной емкости, со шлифом (2) или без шлифа (1).

Конические колбы (*Эрленмейера*) применяются при аналитических работах (титрование), для проведения простейших операций при атмосферном давлении, для хранения растворов. В качестве приемников их используют только при простой перегонке. Благодаря своей поверхности колбы Эрленмейера обеспечивают малую поверхность испарения, вследствие чего их используют для кристаллизации.

Плоскодонные колбы нельзя применять для проведения работ при высокой температуре и при пониженном давлении.

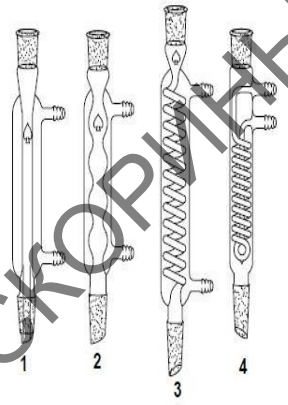


Колбы Бунзена применяют в качестве приемников при фильтровании с применением вакуум – насоса. Такие колбы делают из толстостенного стекла, иначе при работе они могут быть раздавлены атмосферным давлением. Работающие колбы Бунзена во избежание несчастного случая рекомендуемся помещать в металлический ящик или оклеивать снаружи скотчем

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

внахлест. Перед эксплуатацией новые колбы тщательно осматривают и проверяют под вакуумом не менее 15 минут.

Кристаллизаторы применяются для перекристаллизации веществ, иногда для выпаривания, но только на водяной бане.



Холодильники: 1 - прямой или холодильник Либиха; 2 - шариковый; 3 - змеевиковый; 4 - холодильник Димрота.

Холодильники – это приборы, которые применяются для охлаждения и конденсации паров. В зависимости от условий работы жидкость, образующаяся в холодильнике при охлаждении паров должна или отводиться в приемник или возвращаться в исходный сосуд.

Холодильники, предназначенные для собирания конденсата, называют прямыми или нисходящими, а холодильники, из которых конденсат возвращается в процесс – обратными.

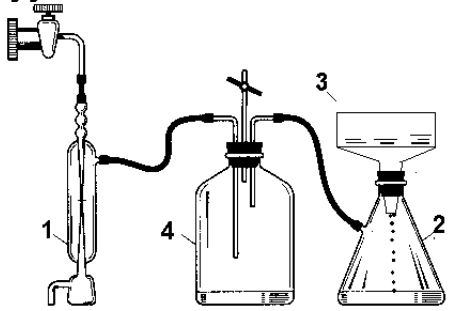
Прямые холодильники Либиха применяют при перегонке веществ с температурой кипения до 160 °С. Длина холодильника обратно пропорциональна температуре кипения жидкости: чем ниже температура, тем длиннее должен быть холодильник.

Обратные холодильники могут быть шариковыми (холодильник Аллина), змеевиковыми и других форм.

Промывалки используются для промывания осадков растворителями, для смывания осадков с фильтра или стенок сосуда.

Сифоны применяются для переливания жидкостей.

Водоструйный вакуум–насос - это устройство для нагнетания или отсасывания жидких или газообразных веществ, транспортирования гидросмесей, действие которого основано на увлечении нагнетаемого вещества струёй жидкости, пара или газа. Водоструйный вакуумный насос применяется в лабораториях для получения небольшого вакуума с помощью воды из водопровода. Используют для ускорения фильтрования, при перегонке для создания вакуума над кипящей жидкостью.



Установка для вукуумного фильтрования: 1-водоструйный насос; 2 - колба Бунзена; 3 – воронка Бюхнера;4 – склянка

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

3 Посуда специального назначения

Круглодонные колбы бывают разных размеров, со шлифом и без шлифа, одногорлые, двугорлые, трехгорлые, четырехгорлые.

(1)

(2)

(3)

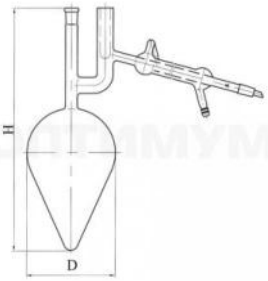
Круглодонные колбы с длинным и коротким горлом (1) применяют для нагревания и перегонки жидкостей, проведения различных препаративных и аналитических работ, в качестве приемников при простой и вакуумной перегонке. Колбы с длинным горлом применяют также для перегонки веществ с водяным паром, так как они более устойчивы к температурным воздействиям.

Круглодонные колбы с несколькими горловинами (2) применяют для проведения работ, требующих одновременного использования мешалки, холодильника, термометра, капельной воронки.

Колбы Къельдаля (3) имеют грушевидную форму и удлиненное горло, изготавливаются из тугоплавкого и термостойкого стекла. Применяются для определения азота по Къельдалю.

Колбы для дистилляции (перегонки жидкостей):

(а)



(б)

(в)

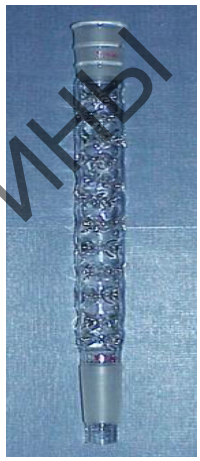
а) *колба Вюрца* представляет собой круглодонную колбу с отводом для вставки прямоточного холодильника Либиха

б) *колба Клайзена* — круглодонная колба особой конструкции для дистилляционной перегонки органических соединений (в том числе для перегонки под уменьшенным давлением) и синтеза химических веществ.

в) *колба Арбузова* — перегонная колба, усовершенствованная колба Кляйзена с шарообразным утолщением боковой горловины и добавочной трубкой.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Аллонжи – стеклянные изогнутые трубки. Применяются при перегонке для соединения холодильника с приемником и при других работах.

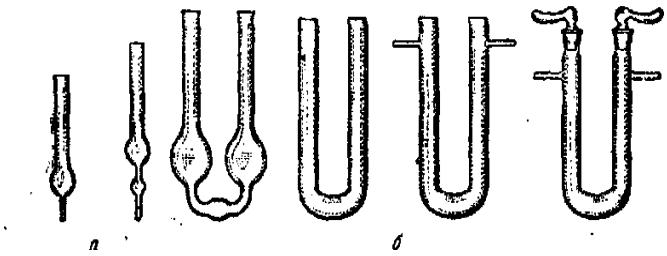


Дефлегматоры или насадки для дистилляции применяют при фракционной перегонке. Бывают шариковые, елочные, с насадкой.

Эксикаторы - приборы, применяемые для медленного высушивания и для сохранения веществ, легко поглощающих влагу из воздуха. В качестве влагопоглотителей используются прокаленный кусковой $CaCl_2$, 95-96% H_2SO_4, силикагель (SiO_2), окись алюминия (Al_2O_3), фосфорный ангидрид (P_2O_5).

Эксикаторы бывают обыкновенные и вакуум-эксикаторы.

Хлоркальциевые трубки применяют для защиты веществ и растворов от попадания в них паров воды или нежелательных примесей из воздуха. Для наполнения простой хлоркальциевой трубки в шарообразную часть ее кладут чистую вату, затем засыпают поглотитель, не доходя 1-1,5 см от края трубки. Сверху кладут слой ваты и закрывают пробкой со стеклянной трубкой. Для поглощения паров воды лучшими поглотителями являются ангидрон ($Mg(ClO_4)_2$) или $CaCl_2$, для углекислого газа - аскарит.

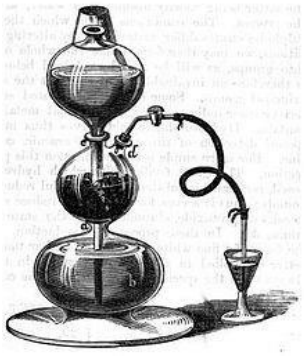


Капельницы - сосуды для жидкостей, расходуемых по каплям.

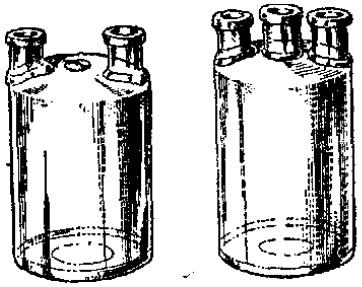
Бюксы - весовые стаканчики, используются при исследованиях, связанных с высушиванием сыпучих материалов, а также как емкости для хранения.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

К посуде специального назначения относятся также аппарат Киппа, склянки Дрекселя, Вульфа, Тищенко, и др.



аппарат Киппа



склянки Вульфа

склянка Дрекселя

4 Мерная посуда

К мерной посуде относятся мерные колбы, бюретки, пипетки, измерительные цилиндры, мензурки и градуированные пробирки.

Калибровка мерной посуды бывает двух типов: на приливание и выливание жидкости. Мерная посуда калибрована при определенной температуре, которая, как и класс точности указывается на посуде. Это нужно учитывать при ее использовании. Нагревать растворы в мерной посуде нельзя.

Мерные цилиндры – стеклянные и пластиковые толстостенные сосуды с нанесенными на внешней стенке делениями, указывающими объем в $см^3$. Бывают разной емкости: от 5-10 мл до 1 л.

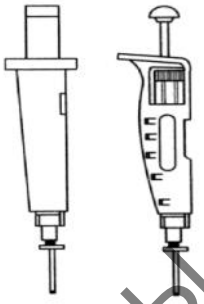
Мерные колбы используют для приготовления точных растворов при проведении аналитических работ.

Бывают со шлифом и без шлифа, разных объемов (25-2000 мл). Приготовленные в мерных колбах растворы необходимо переливать в специальную посуду. Хранение растворов в мерной посуде недопустимо, так как это приводит к выщелачиванию стекла и изменению внутреннего объема колбы.

Пипетки служат для точного отмеривания определенного объема жидкости. Пипетки бывают простые (пипетки Мора), которые калиброваны на один определенный объем и градуированные.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Для наполнения пипеток используют резиновые груши и насосы.



Варипипетки – это пипетки регулируемой емкости для измерения доз любого объема в указанных пределах. Такие дозаторы бывают механическими и электронными.

Бюретки применяют для титрования, измерения точных объемов жидкости. Бывают с краном, с зажимом Мора, с бусиной.

В бюретки с притертым краном можно наливать любые жидкости за исключением щелочей, плавиковой кислоты, фосфорной кислоты, которые могут вызывать заедание крана.

Для работы со щелочами применяют бескрановые бюретки с резиновыми наконечниками. Такие бюретки не рекомендуется использовать при работе с окислителями, которые постепенно окисляют материал трубки, придавая ему хрупкость.

При отсчете показаний по шкале бюретки объем неокрашенных растворов фиксируют по нижнему положению мениска, окрашенных – по верхнему.

Мензурки - сосуды конической формы, на стенке которых нанесена шкала. Вместимость мензурок 50 – 1000 мл.

5 Кварцевая и фарфоровая посуда

Лабораторная посуда из прозрачного кварцевого стекла

Кварцевое стекло обладает высокой стойкостью к действию высоких температур и температурным перепадам. Коэффициент линейного теплового расширения прозрачного кварца (5 - 7) $\cdot 10^{-7}$ $К^{-1}$, т. е. примерно в 15 раз меньше коэффициента расширения обычного химико-лабораторного стекла. Посуду из кварца можно нагревать на голом пламени газовой горелки и сразу же охлаждать. Существуют два сорта кварцевого стекла: прозрачный кварц, получаемый из плавленого кристаллического кварца, и молочно-матовый

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

(непрозрачный кварц), получаемый из чистого кремниевого песка. Мутность последнего вызвана большим содержанием пузырьков воздуха.

Изделия из прозрачного кварца пропускают как видимые, так и ультрафиолетовые лучи; размягчаются только при 1400 °С, однако они быстро расстекловываются при температуре свыше 1100 °С.

Кварцевое стекло обладает наивысшей, по сравнению с другими стеклами, химической стойкостью по отношению к воде и кислым агрессивным средам. Однако при высокой температуре кварц разрушается щелочами, карбонатами щелочных металлов и оксидами металлов. При этом изделия при охлаждении растрескиваются. Посуда из прозрачного кварцевого стекла применяется для работы с кислыми и нейтральными веществами при температурах до 1000 °С. Однако фтористоводородная (плавиковая) и фосфорная кислоты разрушают кварц. Кроме того кварцевое стекло более хрупко, чем обычное, и его надо охранять от удара.

Из прозрачного кварцевого стекла изготовляют тигли, чаши, стаканы, колбы, пробирки и др.

Фарфоровая лабораторная посуда

Основное преимущество фарфора по сравнению со стеклом – термостойкость и механическая прочность. Твердый фарфор без покрытия глазурью выдерживает нагревание до 1300 °С; фарфор, покрытый глазурью, размягчается при 1200 °С.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Тонкостенная фарфоровая посуда выдерживает резкие перепады температур и поэтому может быть использована для прокаливания веществ на газовой горелке. *Однако изделия из фарфора следует разогревать постепенно, повышая температуру не резко, разогретый сосуд нельзя брать холодными щипцами и ставить на холодную подставку*.

Упаривание в фарфоровой чашке следует осуществлять либо на водяной или песчаной бане. При обогревании открытым пламенем перепад температур на границе фарфор – жидкость настолько велик, что фарфор может дать трещину.

Все фарфоровые изделия, предназначенные для нагревания и хранения жидкостей, покрывают изнутри глазурью. Сопротивление фарфоровой посуды действию химических веществ при высокой температуре зависит от качества глазури. Обычная глазурь по составу примерно соответствует стеклам с высоким содержанием SiO_2 и AI_2O_3. Поэтому ее устойчивость по отношению к горячим кислотам почти такая же, как у кварцевого стекла, т. е. концентрированные минеральные кислоты, за исключением фтористоводородной и фосфорной, при повышенной температуре на фарфор не действуют. Зато концентрированные растворы щелочей при нагревании заметно разрушают фарфор.

Для нагревания и проведения простейших операций выпускаются ***фарфоровые стаканы***.

Для выпаривания жидкостей и кристаллизации веществ служат ***выпаривательные чаши*** и кастрюли. Фарфоровые чашки можно нагревать в открытом пламени. Так как стенки фарфоровых кастрюль сравнительно толсты, нагревать их нужно равномерно, иначе они могут лопнуть.

Для сплавления, спекания, озоления и прокаливания служат высокие и низкие ***фарфоровые тигли***.

Воронки Бюхнера отличаются от обычных воронок тем, что они имеют перегородку с отверстиями. Используются для фильтрования под вакуумом.

Ступки применяют для измельчения твердых веществ

Ложки используют для отбора веществ.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Шпатели используют для отбора веществ, для снятия осадков с фильтров.

Моют фарфоровую посуду так же, как стеклянную. Тонкостенный фарфор можно очистить от нерастворимых в минеральных кислотах органических загрязнений выжиганием.

6 Способы мытья и сушки химической посуды

Для выбора способа мытья в каждом случае необходимо знать свойства загрязняющих веществ, их растворимость, способность к окислению с образованием водорастворимых соединений. Различают механические и химические способы мытья посуды.

Механические способы мытья посуды включают следующие:

а) простое мытье холодной или горячей водопроводной водой с применением ершей. Оно эффективно в том случае, когда все загрязняющие посуду вещества растворимы в воде;

б) мытье струей водяного пара применяется, когда требуется особенно чистая посуда;

в) если после ополаскивания в сосуде остались обуглившиеся массы, то их удаляют путем встряхивания с кусочками влажной фильтровальной бумаги;

г) мытье с ультразвуком, оказывающим диспергирующее действие, особенно эффективно в присутствии моющих средств.

Недопустимо использование при мытье стеклянной посуды абразивных средств, которые могут привести к появлению микротрещин, что делает посуду менее прочной, особенно при нагревании!

Если механическое удаление загрязнений оказалось неэффективным, применяют *химические способы мытья* посуды:

а) Мытье с моющими средствами. Моющими свойствами обладают растворы солей, при гидролизе которых создается щелочная среда. Для приготовления моющих растворов можно использовать Na_3PO_4 или Na_2CO_3, растворяя 75-100 г солей в 1 л воды.

б) В исключительных случаях для удаления смолистых и жировых загрязнений, нерастворимых в воде используют органические растворители (эфир, спирт, бензин и др.). *Эти работы проводятся только в вытяжном шкафу!* Посуду после органических растворителей моют водой с мылом, за-

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

тем чистой водой, затем хромовой смесью или другим окислителем для полного удаления следов органических веществ.

в) Сильные окислители (соли хромовой кислоты, перманганаты, перекись водорода, концентрированные серная и азотная кислоты) применяются для очистки посуды, загрязненной органическими остатками.

Хромовую смесь хранят в вытяжном шкафу в толстостенной фарфоровой посуде, плотно закрытой стеклянной пластиной. Допустимо многократное использование хромовой смеси до перехода ее окраски из оранжевой в грязно-зеленую. После использования хромовой смеси рекомендуется ополаскивать посуду растворами комплексонов (трилоном Б), для отмывки от соединений хрома.

г) Загрязнения посуды основного характера отмывают разбавленными кислотами, кислотные – водными растворами аммиака, карбоната натрия, щелочей.

д) Труднорастворимые соединения нужно попытаться перевести в водорастворимые, например, за счет образования аммиачных комплексов.

Вымытую посуду 2-3 раза ополаскивают дистиллированной водой. *Стеклянная посуда считается чистой, если вода равномерно смачивает всю внутреннюю поверхность и не оставляет капель на внутренних стенках.*

Способы сушки посуды:

а) холодный способ;

б) сушка струей нагретого воздуха, пропущенного через слой минеральной ваты;

в) в некоторых случаях посуду высушивают промывкой легколетучими органическими растворителями (этанолом, ацетоном, диэтиловым эфиром и др.) с последующей продувкой струей воздуха;

г) горящая сушка в сушильном шкафу при температуре 100-120 °С;

д) мелкие стеклянные сосуды или детали можно высушивать в эксикаторах, заполненных высушенным силикагелем.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лекция 2

Химические реактивы: классификация, правила хранения, техника безопасности при работе с реактивами

1. Классификация химических реактивов.
2. Опасные свойства реактивов, общие правила хранения и обращения с химреактивами.
3. Правила охраны труда при работе в химической лаборатории. Основные правила техники безопасности при работе с приборами, с газообразными, жидкими и твёрдыми веществами
4. Первая медицинская помощь при термических и химических ожогах, порезах, отравлениях через дыхательные пути, пищевод.

1 Классификация химических реактивов

В зависимости от содержания основного вещества и допустимых примесей для химреактивов установлены следующие квалификации:

1. Чистый (ч.) – низшая квалификация реактива с содержанием основного вещества более 98 %;
2. Чистый для анализа (чда) – эта квалификация характеризует аналитическое применение препарата, содержание основного вещества составляет более 99 %;
3. Химически чистый (хч) – высшая степень чистоты препарата, содержание отдельных примесей составляет 10^{-3}-10^{-5} %;
4. Высокочистые вещества подразделяются на спектрально-чистые (сп.ч.), эталонной чистоты (в.э.ч.) и особо чистые (ос.ч.).

Согласно ГОСТ 3885-73 реактивы должны быть герметически упакованы в соответствующую потребительскую тару и снабжены стандартной этикеткой. Для реактива каждой квалификации этикетка на таре должна быть определенного цвета или содержать цветную полосу:

Квалификация реактива	*Цвет этикетки*
Чистый	Зеленый
Чистый для анализа	Синий
Химически чистый	Красный
Особо чистый	Желтый
Прочие	Светло-коричневый

При наличии у реактивов ядовитых, огнеопасных и взрывоопасных свойств наклеивается отдельная этикетка с надписями: «огнеопасно» - красная, «яд» - желтая, «взрывоопасно» - голубая, «беречь от воды» - зеленая.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

2 Опасные свойства реактивов, общие правила хранения и обращения с химреактивами

Влагочувствительность. В зависимости от способности поглощать влагу из воздуха различают мало гигроскопические ($Ba(NO_3)_2$ и др.), сильно гигроскопические (KOH, NaOH, $AlCl_3$, CH_3COONa, H_3PO_4 и др.), расплавляющиеся на воздухе вещества. Взаимодействие с влагой воздуха может носить как чисто физический характер (растворение, увлажнение) так и приводить к необратимым химическим превращениям вещества.

Например, сульфиды, нитриды, фосфиды щелочных и щелочноземельных металлов разлагаются водой с образованием токсичных гидридов. Галогениды неметаллов (PCl_3, PCl_5 и др.), галогенангидриды кислот гидролизуются с образованием соответствующих кислот.

Светочувствительность. Под действием света некоторые вещества подвергаются фотохимическим реакциям. Одни вещества при этом изменяют цвет (анилин, препараты ртути, салициловой кислоты, фенола и др.), другие подвергаются окислению или восстановлению (например, соединения серебра). Действие света может сопровождаться также процессами изомеризации и фотолиза.

Например, малеиновая кислота (цис-изомер) под действием света частично изомеризуется в фумаровую (транс-изомер).

Фотохимический распад трихлорэтилена можно представить уравнением:

$$2\,C_2HCl_3 = C_2Cl_2 + CO + 2HCl + COCl_2$$

Дихлорацетилен фосген

Теплочувствительность. Значительные изменения температурных условий хранения реактивов могут повлечь за собой как обратимые (переход в другое агрегатное состояние), так и необратимые изменения его свойств.

При повышенной температуре многие кристаллогидраты теряют воду, а некоторые вещества разлагаются (например, $(NH_4)_2CO_3$ разлагается при температуре 58°С) или полимеризуются как олеиновая кислота или формалин, который при температуре ниже 9°С образует белый осадок параформа, не растворяющийся при последующем нагревании.

Пожароопасность. По пожароопасности реактивы условно подразделяют на группы:

1) Реактивы, способные к разложению со взрывом даже в отсутствии кислорода воздуха. Они способны взрываться не только от внешнего теплового или электрического источника, но также от удара, трения, детонации (например, перхлорат аммония, пикриновая кислота, 2,4,6-тринитротолуол, многие перекиси и др.).

Для уменьшения взрывоопасности некоторые реактивы рекомендуется сохранять увлажненными (пикриновая кислота с влажностью более 40 % не является взрывоопасным веществом).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

2) Сжатые, сжиженные и растворенные под давлением газы: водород, метан, угарный газ, аммиак, сероводород и др.

3) Реактивы, выделяющие при взаимодействии с водой легковоспламеняющиеся газы (металлические натрий, калий, кальций, карбид и гидрид кальция и др., карбиды щелочных металлов реагируют с водой со взрывом. Карбиды меди, серебра, ртути способны взрываться от удара и нагревания.

4) Легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ), способные без предварительного подогревания возгораться от кратковременного контакта с источником зажигания. Об огнеопасности органических растворителей принято судить по температуре вспышки ($t_{всп}$), т.е. по наименьшей температуре, при которой пары данного вещества образуют над поверхностью его смесь с воздухом, вспыхивающую при приближении пламени. К ЛВЖ относятся вещества с $t_{всп}$ 65 °С и ниже.

Критерием пожароопасности является также температура самовоспламенения, т.е. температура, при которой вещество загорается без постороннего открытого источника огня или электрической искры. ЛВЖ по степени пожароопасности подразделяются на 3 категории:

- особо опасные с $t_{всп}$ ниже 18 °С (диэтиловый эфир, сероуглерод)
- опасные с $t_{всп}$ = 18 - 23 °С в закрвтом сосуде (ацетон, бензин, метилацетат, этилацетат, метанол, этанол и др.)
- опасные при повышенной температуре с $t_{всп}$ =23 - 61 °С в закрытом сосуде (изопропилбензол, многие спирты, уксусная кислота и др.)

5) Легковоспламеняющиеся твердые реактивы, способные возгораться от источника огня и распространять горение по поверхности (красный фосфор, сера, диметилглиоксим, нитросоединения, нафталин и др.).

6) Воспламеняющие (окисляющие) реактивы, способствующие развитию горения. Эти вещества сами по себе не горючи, но выделяя кислород, увеличивают интенсивность огня и смеси с другими веществами могут вызвать взрыв (перекиси щелочных и щелочноземельных элементов, азотная кислота, безводная хлорная кислота, хлораты, броматы, иодаты, перманганаты и др.).

Правила хранения реактивов

В лабораторном помещении должны храниться лишь небольшие запасы химических веществ. Их содержат в банках, склянках с пришлифованными стеклянными пробками или пластмассовыми крышками с герметизирующими прокладками из полиэтилена. На каждом сосуде должна быть этикетка с надписью (запарафиненная или заклеенная клейкой лентой).

В специальных шкафах реактивы располагают в определенном порядке: неорганические отдельно от органических, соли по названию катионов в алфавитном порядке, а соли одного катиона в алфавитном

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

порядке по названию анионов. Органические реактивы располагаются по классам: спирты, кислоты и т.д.

Небольшие количества веществ, выделяющих ядовитые или раздражающие дыхательные пути пары (бром, олеум, концентрированные соляная кислота, аммиак и др.), концентрированные серную, азотную, уксусную кислоты хранить только в вытяжном шкафу. Большие запасы этих реактивов хранят только в хорошо проветриваемых вентилируемых хранилищах в вытяжных шкафах (в металлических ящиках).

Склянки, в которых содержится более 50 мл ЛВЖ должны храниться в железных ящиках для горючего с плотно закрывающейся крышкой, со стенками и дном, выложенных асбестом. Запрещается хранить горючие жидкости в полиэтиленовой и тонкостенной стеклянной посуде вместимостью более 200 мл. Недопустимо хранить горючие жидкости в вытяжном шкафу, где проводятся работы с нагревательными приборами и окислителями (хлором, перекисями, бромом, перманганатом калия и др.)

При хранении реактивов в первую очередь следует организовать раздельное хранение веществ, несовместимых по свойствам (существуют специальные таблицы совместимости).

Расходные количества концентрированных кислот серной, азотной, соляной и др. должны храниться в толстостенной стеклянной посуде вместимостью не более 2л в вытяжном шкафу на поддонах. Хранить их можно и в нижней части вытяжного шкафа, если туда не вмонтированы сантехпроводы, которые в присутствии кислот могут коррозировать. Склянки с дымящей азотной кислотой хранят в стальных ящиках, выложенных асбестом.

Банки со щелочными металлами хранятся в металлических ящиках с песком на дне (на случай аварии). Хранить металлы следует под слоем обезвоженного трансформаторного масла или керосина (не менее 15-20 мм над поверхностью металла). Разрезание металлического натрия можно осуществлять на фильтровальной бумаге, калия – только под слоем масла. Обрезки металлов калия и натрия хранят отдельно. Срезанные оксидные пленки не сбрасывают в банки с металлами. Категорически запрещается накапливать более 2 г обрезков натрия или калия. Их уничтожают превращением в алкоголяты, затем разбавляют большим количеством воды и смывают в раковину.

Горючие отработанные жидкости нельзя сливать в канализацию. Их собирают в герметичную тару для дальнейшей регенерации или сжигания.

Безводная хлорная кислота ($HClO_4$) термически неустойчива. Уже при комнатной температуре через несколько часов после приготовления она приобретает окраску, темнеет, становится непрозрачной. В этом состоянии она может взорваться. 70%-ная хлорная кислота при обычной температуре безопасна, кипит без опасности взрыва, но если кипящая кислота или ее пары войдут во взаимодействие с органическим или легко окисляющимся неорганическим веществом, может произойти взрыв. Поэтому выпаривать

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

растворы с хлорной кислотой и ее солями нужно только в присутствии азотной кислоты под сильной тягой.

Вопросы 3 и 4: Правила охраны труда при работе в химической лаборатории. Основные правила техники безопасности при работе с приборами, с газообразными, жидкими и твёрдыми веществами. Первая медицинская помощь при термических и химических ожогах, порезах, отравлениях через дыхательные пути, пищевод излагаются в соответствии с действующими на данный момент инструкциями и нормативными документами.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лекция 3

Лабораторные весы и техника взвешивания

1. Классификация лабораторных весов
2. Весы для грубого и точного взвешивания
3. Аналитические весы, правила их установки и техника взвешивания

1 Классификация лабораторных весов

Весы – универсальный прибор, который используется для определения массы сыпучих и жидких веществ, или предметов. Лабораторные весы различаются по назначению, конструкции, диапазону взвешивания и по другим характеристикам.

Взвешивание – это процедура сравнения массы взвешиваемого тела с заранее известной массой гирь, осуществляемая с помощью весов.

Методы взвешивания делятся на две принципиально различные группы - метод сравнения с мерой и метод непосредственной оценки. По методу сравнения с мерой массу груза принимают равной массе сравниваемых с ним гирь (простое взвешивание) или вычисляют как сумму значений массы гирь и показаний весов (точное взвешивание). Метод непосредственной оценки заключается в определении массы груза по отсчетному устройству весов без применения гирь.

Лабораторные весы характеризуются рядом параметров:

1. Предельно допустимая нагрузка, в диапазоне которой погрешность показаний находится в установленных пределах. Нельзя выходить за пределы предельно допустимой нагрузки для данной модели, так как это может стать причиной поломки весов.

2. Допустимая погрешность показаний – это предельная разность между действительными значениями массы груза и показаниями весов. Значение погрешности характеризует правильность результатов взвешивания в стандартных условиях и не может быть меньше не исключенных погрешностей гирь, применяемых при взвешивании и аттестации весов.

3. Допустимая вариация (непостоянство) показаний – это предельно допустимая разность показаний весов при неоднократном взвешивании одного и того же груза в стандартных условиях с применением одних и тех же гирь. Значение вариации характеризует воспроизводимость результатов взвешивания.

4. Чувствительность - это предельное отношение приращения отклонения указателя весов к приращению измеряемой величины. Чувствительность определяется числом делений шкалы, на которое отклоняется стрелка весов, когда на одну из чашек помещен груз массой 1 мг. Выражают чувствительность в делениях шкалы на мг или обратной величиной.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

5. Цена деления - это значение деления отсчетных устройств. Часто цена деления согласуется со значением допустимой погрешности.

6. Быстродействие – возможное число взвешиваний в единицу времени.

В зависимости от точности весы подразделяются на:

1 весы для грубого взвешивания (с точностью до граммов);

2 весы для точного взвешивания (с точностью от 1 до 10 мг);

3 аналитические весы, которые, в свою очередь, могут быть:

а) обычными (с точностью взвешивания до 0,1–0,2 мг);

б) полумикрохимическими (с точностью до 0,01–0,02 мг);

в) микрохимическими (с точностью до 0,001 мг);

г) ультрамикрохимическими (с точностью до 10^{-6}–10^{-9} мг)

д) специальными (пробирные, торзионные и пр.).

В зависимости от сферы применения и класса точности, высокоточные весы классифицируются также по следующим типам:

1 аналитические весы - это оборудование отвечает 1-2 классу точности и определяет массу объектов с точностью до 5 знака после запятой, а погрешность таких приборов не превышает 0,0002 г;

2 лабораторные весы класса 3 и 4 определяют массу с точностью до третьего знака после запятой;

3 технические весы, соответствующие среднему классу точности, позволяют взвешивать образцы с точностью до 0,1 г.

Рисунок 1 – Электронные весы с разной точностью измерений

Весы аналитической группы относятся к 1 и 2 классу точности, технические - к 3 и 4 классам. Усредненная приведенная погрешность для весов 1 класса – 0,0001 %, 2 класса - 0,0005 %, 3 класса - 0,001 %, 4 класса – 0,01 %.

Современные электронные лабораторные весы – очень точные и практичные приборы, они не требуют использования дополнительных громоздких механических гирь и других деталей. Устройство лабораторных весов сложное в техническом плане, одновременно приборы простые в использовании. Они оборудованы электрическими датчиками, передающими информацию о массе взвешиваемых объектов или веществ на информативный дисплей.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Ко всем лабораторным весам предъявляются общие технические требования. Характеристики приборов должны отвечать определенным требованиям ГОСТ и регламенту протокола Совета по метрологии, стандартизации и сертификации.

2 Весы для грубого и точного взвешивания

Установка весов

Правильное расположение прибора обеспечивает точность результатов взвешивания. Подставка для весов должна быть установлена таким образом, чтобы исключить раскачивание и перекос. Материал, из которого изготовлена подставка, должен минимизировать передачу вибрации.

В качестве подставки для лабораторных весов нельзя применять плиты из стали: материал должен быть немагнитным. Не рекомендуется использование пластика и стекла – подставка весов должна быть защищена от электростатического заряда.

Фиксация подставки для лабораторных весов осуществляется путем крепления к полу или стене. Следует помнить, что одновременное крепление к двум стенам или стене и полу усиливает передачу вибрации.

Оптимальное место размещения весов - угол комнаты (здесь наименьшая вибрация). Желательно, чтобы в помещении имелся всего один выход (для обеспечения отсутствия сквозняков) и минимальное количество окон (во избежание попадания на весы прямых солнечных лучей).

Правильное взвешивание на электронных лабораторных весах

Результат взвешивания зависит от температуры в помещении - она должна быть постоянной. Не производите взвешивания возле источников тепла. Следите за тем, чтобы система самокалибровки была включена.

Влажность воздуха в помещении также имеет немаловажное значение. Её уровень должен составлять 45-60 %. Взвешивание за пределами показателей влажности воздуха от 20 % до 80% не допускается.

Соблюдайте режим освещения: весы должны находиться возле глухих стен без окон и быть расположенными на удалении от приборов освещения.

Избегайте установки лабораторных весов в зоне движения воздушных потоков (сквозняков, вентиляторов, кондиционеров).

Взвешивание на электронных весах. Взвешивание на электронных весах значительно быстрее и проще, поскольку масса вещества сразу высвечивается на табло. Взвешивание проводят следующим образом. Стаканчик для взвешивания помещают на чашку весов и записывают его массу или обнуляют показания весов, нажав кнопку "тара". Затем снимают стаканчик с чашки весов, аккуратно помещают в него взвешиваемое вещество и ставят на весы. Если масса вещества не соответствует заданной, то стаканчик вновь снимают с весов и добавляют (или убирают) необходимое количество вещества. Повторяют операцию нужное число раз. Для взятия

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

точной навески допускается добавлять на весах небольшое количество вещества маленькими порциями.

3 Аналитические весы, правила их установки и техника взвешивания

Аналитические весы всегда заключены в футляр, обычно застекленный, с поднимающейся передней стенкой и открывающимися боковыми дверками. Во время взвешивания и в период, когда весами не пользуются, они должны быть закрыты.

Аналитические весы могут быть полуавтоматические и автоматические, периодического качания и апериодические (демпферные), 1-го и 2-го классов точности.

Аналитические весы желательно помещать в специально отведенной весовой комнате. В ней не должно быть никакой мебели и оборудования, не относящихся к процессу взвешивания. Двери и окна ее рекомендуется завешивать тяжелыми портьерами, чтобы предохранить весы от резкого тока воздуха при закрывании и открывании двери, а также от попадания прямого солнечного света; их следует располагать далеко от отопительных приборов. Весы не следует помещать у наружной стены здания, имеющей неодинаковую температуру летом и зимой.

Если аналитические весы приходится устанавливать в здании, подвергающемся некоторым сотрясениям от работы тяжелых машин или движения транспорта, используют массивные мраморные плиты, которые кладут на прокладки из резины или пенопласта (причем лучше применять три прокладки, расположив их в виде треугольника). Стол, на который укладывают мраморную плиту, укрепляют на кронштейнах, вмонтированных в капитальную стену. Между ножками весов и поверхностью, на которой они стоят, рекомендуется помещать дополнительные амортизаторы. Некоторые весы выпускаются с установочными винтами, снабженными постоянными амортизаторами. Аналитические весы устанавливают стационарно, и переносить их с места на место не рекомендуется. После перемещения выдержать весы перед включением в электрическую сеть минимум 2 часа и дать им возможность выстояться минимум 12 часов. За 20-30 минут перед началом измерений чуть открыть дверку кожуха, чтобы температура внутри весов выровнялась с окружающей средой.

В середине весовой комнаты или около некапитальной стены ставят стол с технохимическими весами. На этом столе размещают эксикаторы с бюксами, тиглями и другое оборудование.

В весовую комнату не должны попадать пары кислот или других вредных веществ. Воздух весовой комнаты должен быть совершенно чистым.

Порошкообразные вещества, высушенные при нагревании или в эксикаторе, рекомендуется взвешивать в закрытых сосудах-бюксах (для исключения интенсивной абсорбции влаги из воздуха, сказывающейся на

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

результатах взвешивания). Жидкости (кислоты, йод и пр.) также взвешивают в бюксах или в колбах с притертыми пробками. Для ускорения процедуры взвешивания на аналитических весах рекомендуется предварительно взвешивать навески на технохимических весах (с точностью до 0,1 г), чтобы знать их приблизительную массу. Этим предотвращается перегрузка аналитических весов.

Полагается иметь специальную мягкую щетку или кисть, которыми следует смахивать пыль из футляра и с чашек весов. Касаться весов грязными руками недопустимо.

До взвешивания и после него показатели весов должны равняться нулю. Помещать взвешиваемый предмет на середину чашек весов. Избегать толчков, ударов по весам. Ежегодно необходимо поверять аналитические весы. Если весами не пользуются, все дверки их должны быть закрыты. Для предохранения весов от пыли их полезно закрывать поверх футляра чехлами из плотной ткани.

В лабораторной практике широко применяются ***торзионные*** весы, относящиеся к категории специальных весов. Торзионные (пружинные, циферблатные) весы предназначены для взвешивания небольших грузов (до 500 мг). Чашка весов заключена в шкафчик, весы устанавливаются горизонтально по уровню, который находится на одной из ножек (рисунок 2).

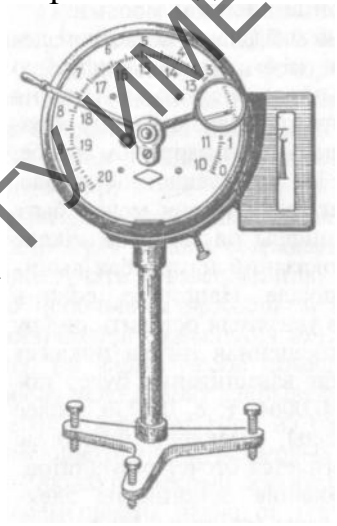


Рисунок 2 - Весы торзионные

В зависимости от конструкции торзионные весы бывают двух типов: с неподвижной циферблатной шкалой и подвижной стрелкой и с подвижной шкалой и неподвижной стрелкой.

Порядок взвешивания на торзионных весах состоит в следующем. Вначале открывают арретир и ставят стрелку на «0». Затем проверяют, совпадает ли указатель равновесия с чертой равновесия. Закрывают арретир, открывают дверку шкафчика и ставят на чашку (подвеску) взвешиваемый предмет. После этого закрывают дверку, открывают арретир и поворачивают указатель массы до тех пор, пока указатель равновесия не совместится с чертой равновесия. Закрывают арретир и записывают деление, на которое указывает стрелка. Это значение и будет искомой массой предмета.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лекция 4

Растворы: классификация, способы выражения концентрации растворов. Типы растворителей

1. Классификация растворов по характеру растворителя и точности выражения концентрации.
2. Способы выражения концентрации растворов: процентные концентрации (массовые, объёмные), молярная концентрация, молярная эквивалентная концентрация (нормальность), моляльность и титр раствора.
3. Влияние различных факторов на растворимость веществ.
4. Дистиллированная, бидистиллированная и деминерализованная вода. Способы получения и определение качественных показателей дистиллированной воды. Дистилляторы и бидистилляторы. Деминерализация воды методом ионного обмена.
5. Органические растворители: классификация, опасные свойства растворителей и правила работы с ними.

1 Классификация растворов по характеру растворителя и точности выражения концентрации

Растворы – это однородные системы, образованные двумя или большим числом компонентов и продуктами их взаимодействия.

Компонент, содержание которого в растворе преобладает, называют растворителем, компонент с меньшим содержанием - растворенное вещество.

Классификация растворов:

1. По агрегатному состоянию: твёрдые (сплавы), жидкие, газообразные (воздух).
2. По характеру растворителя – водные и неводные (органические растворители).
3. По точности выражения концентрации: приблизительные, точные, эмпирические.
4. По способу выражения концентрации растворы бывают: процентные, молярные, нормальные, моляльные.

2 Способы выражения концентрации растворов

Процентная концентрация (по массе и по объему) – это число единиц массы (или V) растворенного вещества в ста единицах массы (или V) раствора.

W% – массовая доля

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

$$W = \frac{m\text{в} - \text{ва}}{\text{mp} - \text{pa}} \cdot 100\%$$

φ% - объемная доля

$$\varphi = \frac{V\text{в} - \text{ва}}{\text{Vp} - \text{pa}} \cdot 100\%$$

Молярная концентрация *(молярность раствора)* – число молей растворенного вещества в 1 дм^3 раствора (М или C_M). Единицы измерения моль / дм^3.

$$\text{См} = \frac{m}{\text{M} \cdot \text{V}}$$

Молярная концентрация эквивалента *(эквивалентная концентрация, нормальность)* выражается числом эквивалентов растворенного вещества в 1 дм^3 раствора ($C_{Mэ}$, N или $C_н$).

$$\text{Сн} = \frac{m}{\text{Мэ} \cdot \text{V}}$$

Молярной массой эквивалента вещества называется такое его количество, которое в данной реакции эквивалентно 1 молю атомов Н.

Формулы для расчёта молярной массы эквивалента.

$$\text{Мэ оксида} = \frac{M}{\text{число ат.}\, Me \cdot \text{В (Ме)}}$$

$$\text{Мэ соли} = \frac{M}{\text{число ат.}\, Me \cdot \text{В (Ме)}}$$

$$\text{Мэ основания} = \frac{M}{\text{кислотность}}$$

$$\text{Мэ кислоты} = \frac{M}{\text{основность}}$$

Молярную массу эквивалента вещества, участвующего в окислительно-восстановительной реакции рассчитывают по формуле:

$$\text{Мэ} = \frac{M}{\text{n}}$$

где n – число $\bar{e}$, участвующих в ОВР.

Концентрацию растворов выражают также через его титр. ***Титр*** показывает массу вещества, содержащуюся в 1 см^3 раствора (Т, г / см^3).

$$\text{Т} = \frac{m}{\text{V}}$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Моляльность показывает число молей вещества, растворенного в 1 кг растворителя (Cm; моль/кг).

$$\text{C}m = \frac{n}{\text{m растворителя}}$$

Формулы перехода от одних выражения концентрации к другим

$$W\% = \frac{100 \cdot \text{А}}{100 + \text{А}} = \frac{\text{Сн} \cdot \text{Мэ}}{10\text{d}} = \frac{\text{См} \cdot M}{10d}$$

$$A\% = \frac{100 \cdot \text{w}\%}{100 - \text{w}\%} = \frac{100\text{Б}}{(1000) - \text{Б}} = \frac{mM}{10}$$

$$\text{Б} = w\% \cdot 10d = \frac{100\text{Ad}}{1000 + \text{А}} = \text{Сн} \cdot \text{Мэ} = \text{См} \cdot \text{М}$$

$$\text{Сн} = \frac{\text{Б}}{\text{Мэ}} = \frac{w\%10d}{\text{Мэ}} = \frac{\text{См} \cdot M}{\text{Мэ}}$$

$$\text{Сн} = \frac{\text{Б}}{\text{М}} = \frac{w\%10d}{\text{М}} = \frac{\text{См} \cdot \text{Мэ}}{\text{М}}$$

$$m = \frac{10\text{А}}{\text{М}} = \frac{\text{См}1000}{(1000d - \text{Б})},$$

где А - число единиц массы растворенного вещества на 100 единиц массы растворителя;

Б - масса растворённого вещества в 1 дм^3 раствора;

d - плотность раствора.

3 Влияние различных факторов на растворимость веществ

При приготовлении растворов необходимо учитывать ***растворимость***, характеризующую способность веществ образовывать с данным растворителем однородную систему.

Количественно ***растворимость*** определяется массой вещества, максимально растворяющегося в 100 г или 1000 г растворителя при данной температуре с образованием насыщенного раствора.

Каждой температуре соответствует определенная растворимость данного вещества в данном растворителе. Величины растворимости приводятся в справочниках.

На растворимость веществ оказывает влияние ряд факторов:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

1) Растворимость веществ зависит от *температуры*.

Зависимость растворимости от температуры определяется принципом Ле - Шателье: если растворимое вещество при растворении поглощает тепло, то растворимость увеличивается с повышением температуры. Если же при растворении происходит выделение тепла, то при повышении температуры растворимость уменьшается.

Растворимость газов в жидкостях повышается с увеличением давления и с понижением температуры. В связи с этим для удаления газов из растворов прибегают к кипячению.

Растворимость твердых веществ в жидкостях обычно возрастает с повышением температуры. Однако некоторые вещества не подчиняются этому правилу: их растворимость или снижается, или повышается только до некоторого предела, после которого растворимость понижается.

Растворимость жидких веществ в жидкостях может быть неограниченной, когда жидкости смешиваются друг с другом в любых отношениях и ограниченной в случае несмешивающихся жидкостей. В последнем случае расслаивание жидких компонентов системы зависит от температуры. Обычно взаимная растворимость возрастает с увеличением температуры. Выше некоторой температурной точки, называемой *критической точкой растворимости*, взаимная растворимость компонентов системы становится неограниченной (нет расслаивания).

Иногда при смешивании жидкостей происходит уменьшение объема - явление *контракции*.

Например, 50 мл H_2O + 50 мл C_2H_5OH ректификата = 96, 3 мл смеси.

2) Скорость растворение твердого вещества зависит от *размера частиц*. Поэтому перед приготовлением раствора твёрдые вещества измельчают. Но гидроскопичные вещества не измельчают, так как в измельченном виде они легче поглощают влагу воздуха.

При растворении тонко измельченного вещества часто образуется его плёнка на поверхности растворителя, в связи с плохой смачиваемостью водой. Для избежания этого растворимое вещество в начале обливают небольшим количеством спирта (если нет химического взаимодействие между ними), а уж затем приливают воду.

4 Дистиллированная, бидистиллированная и деминерализованная вода. Способы получения и определение качественных показателей дистиллированной воды. Деминерализация воды методом ионного обмена

Дистиллированная вода - это технологически обессоленная при помощи дистиллятора вода с удельной электропроводностью не более 5 мкОм/см, соответствующая стандартам по ГОСТ Р 58144-2018, ГОСТ 6709-72, ГОСТ 9.314-90 категории очистки 3. Производится методами

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

дистилляции (возможно, неоднократной) и/или обратного осмоса и ионного обмена (в соответствии с новым ГОСТ Р 58144-2018).

Преимуществами получения дистиллированной воды являются простота технологии очистки, низкие энергетические затраты и невысокая стоимость технического обслуживания.

Дистиллированная вода считается полностью отфильтрованной жидкостью. В ней содержится минимальное количество примесей, солей и твердых частиц. Также чистейшую воду можно получить и при перегонке через дистиллятор несколько раз. Таким образом, получается ***бидистиллят***.

Ошибочно мнение, что дистиллированная вода представляет собой химически чистую воду. Эта вода значительно очищена от растворенных в ней минеральных солей, органических и других примесей. Качество дистиллированной воды регламентируется техническими требованиями ГОСТ 6709-72 «Вода дистиллированная. Технические условия». Самый важный показатель качества дистиллированной воды - удельная электрическая проводимость.

О дистиллированной воде надо помнить следующее:

1. Воду необходимо расходовать экономно.
2. Бутыль с дистиллированной водой всегда должна быть хорошо закрыта корковой или резиновой пробкой или тщательно вымытой притертой пробкой. Для защиты воды от углекислого газа используют хлоркальциевые трубки, заполненные аскаритом.
3. Всякую вновь полученную партию воды надо проверить на присутствие примесей.
4. Переливать дистиллированную воду можно только в хорошо вымытую посуду.
5. Длительное хранение дистиллированной воды не допускается.

Оборудование, при помощи которого получают дистиллированную воду, называют ***дистиллятор*** (аквадистиллятор) (рисунок 1).

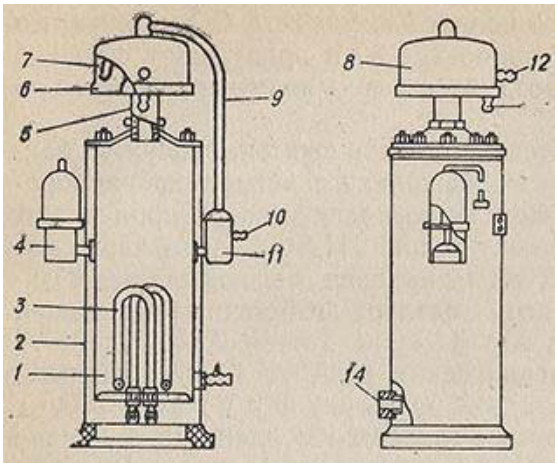


Рисунок 1 – Дистиллятор Д-4: камера испарения, 2 – кожух, 3 – электронагреватели, 4 –датчик уровня, 5 – патрубок, 6– наружная водяная камера, 7– конденсационная камера, 8 – конденсатор, 9–сливная трубка, 10, 13– ниппеля вытекающей воды, 12– ниппель поступающей воды, 14– болт заземления

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Традиционно, это перегонка (выпаривание) с последующей конденсацией.

Аналогично устроен дистиллятор Д-25, производительность которого 25 ±1,5 л/ч.

Огневой дистиллятор ДТ-10 со встроенной топкой рассчитан на эксплуатацию в условиях отсутствия водопровода и электроэнергии и позволяет за 1 ч получать до 10 л дистиллированной воды. Представляет собой цилиндрической формы конструкцию из нержавеющей стали высотой около 1200 мм, смонтированную на основании длиной 670 мм и шириной 540 мм. Дистиллятор состоит из встроенной топки с топочной фурнитурой, камеры испарения на 7,5 л, камеры охлаждения на 50 л и сборника дистиллированной воды на 40 л. Вода в камеры испарения и охлаждения заливается вручную. По мере расхода воды в камере испарения она автоматически пополняется из камеры охлаждения.

Сердце ***современного дистиллятора*** – мембрана обратного осмоса. Как правило, для получения деминерализованной, т.е. обессоленной воды, осмотическая вода подвергается доочистке тем или иным методом (второй каскад осмотических мембран, ионный обмен, электродеионизация и т.д.), а также уделяется особое внимание элементам предварительной подготовки воды (корректировка водородного показателя, ультрафильтрация и т.д.). Для получения одного кубического метра дистиллированной воды мембранным методом нужно 2-4кВт электрической мощности в зависимости от требуемой производительности.

Однократно перегнанная вода в металлических дистилляторах всегда содержит небольшие количества посторонних веществ. Для особо точных работ пользуются повторно перегнанной водой - ***бидистиллятом***.

Промышленность серийно выпускает аппараты для бидистилляции воды БД-2 и БД-4 производительностью 1,5-2,0 и 4-5 л/ч соответственно. Современный бидистиллятор состоит из нескольких ступеней фильтрации: ультрафильтрация, двухкаскадный осмос, ионный обмен (фильтры смешанного действия ФСД), электродеионизация EDI и т.д.). Бидистиллированную воду часто называют «высокоомная вода». Считается, что самая чистая вода имеет удельное сопротивление 16-18МОм·см.

Определение качественных показателей дистиллированной воды

Для очистки жидкостей можно использовать методы, основанные на отделении как основного вещества от примесей (перегонка), так и примесей от основного вещества (ионный обмен, экстракция, адсорбция). Метод очистки подбирают с учетом характера загрязнений и требований, предъявляемых к очищаемой жидкости. Например, вода, используемая в лабораторной практике, должна отвечать требованиям ФС 42-2619-89 "Вода очищенная".

Настоящая фармакопейная статья распространяется на воду очищенную, полученную дистилляцией, ионным обменом, обратным осмосом и другими способами.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Описание. Бесцветная прозрачная жидкость без запаха и вкуса.

1**. pH** от 5,0 до 7,0 (к 100 мл воды прибавляют 0,3 мл насыщенного раствора калий-хлорида и измеряют pH раствора потенциометрически) (см. п. 1 статьи "Вода дистиллированная").

2. **Сухой остаток.** 100 мл воды выпаривают на водяной бане досуха и сушат при 100-105 °С до постоянной массы. Остаток не должен превышать 0,001 % .

3. **Восстанавливающие вещества** (недопустимая примесь). 100 мл воды доводят до кипения, прибавляют 1 мл 0,01 М раствора калий перманганата и 2 мл разведенной серной кислоты, кипятят 10 мин. Розовая окраска должна сохраниться.

4. **Диоксид углерода** (недопустимая примесь). При взаимодействии воды с равным объемом известковой воды в наполненном доверху и хорошо закрытом сосуде не должно быть помутнения в течение часа (см. п. 5).

5. **Нитраты и нитриты** (недопустимая примесь). К 1 мл воды осторожно прибавляют 1 мл свежеприготовленного раствора дифениламина: не должно появляться голубого окрашивания.

6. **Аммиак** (допустимая примесь). К 10 мл воды прибавляют 0,2 мл реактива Несслера, перемешивают и через 5 мин сравнивают с эталоном, состоящим из 10 мл 0,0002 %-ного (0,002 мг/мл) раствора аммиака и такого же количества реактива. Окраска образца по интенсивности не должна превышать эталон (см. п. 7). Допускается содержание аммиака в 10 раз больше, чем в дистиллированной воде.

7. **Хлориды** (допустимая примесь). К 10 мл воды прибавляют 0,5 мл азотной кислоты и 0,5 мл раствора серебро-нитрата, перемешивают и через 5 мин сравнивают с эталоном, состоящим из 10 мл эталонного раствора Б и такого же количества реактивов, какое прибавили к воде. Опалесценция не должна превышать эталон.

8. **Сульфаты** (допустимая примесь). К 10 мл воды прибавляют 0,5 мл разведенной соляной кислоты и 1 мл раствора барий-хлорида, перемешивают и через 10 мин сравнивают с эталоном, состоящим из 10 мл эталонного раствора Б и такого же количества реактивов, какое прибавили к воде. Муть не должна превышать эталон.

9. **Кальций** (допустимая примесь). К 10 мл воды прибавляют 1 мл раствора аммиака и 1 мл раствора аммоний-оксалата, перемешивают и через 10 мин сравнивают с эталоном, состоящим из 10 мл эталонного раствора Б и такого же количества реактивов, какое прибавили к воде. Муть не должна превышать эталон.

10. **Тяжелые металлы (**допустимая примесь). К 10 мл воды прибавляют 1 мл разведенной уксусной кислоты, две капли раствора натрий-сульфида, перемешивают и через 1 мин сравнивают с эталоном, состоящим из 2 мл эталонного раствора Б, такого же количества реактивов, какое прибавили к воде, и 9 мл воды. Наблюдения проводят по оси пробирок диаметром около 1,5 см, помещенным на белой поверхности. В

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

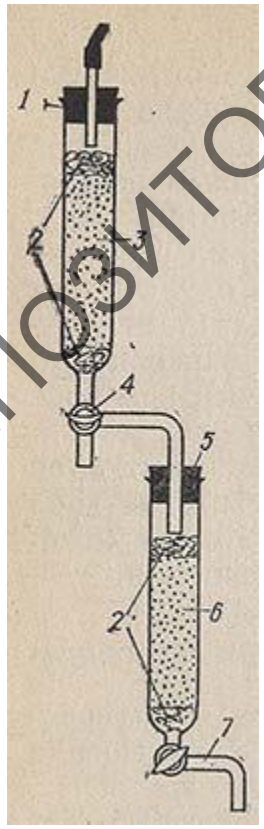
сравниваемых растворах допустима лишь слабая опалесценция от серы, выделяющейся из натрий-сульфида.

Деминерализация воды методом ионного обмена

Деионизированная (деминерализованная) вода - это глубоко обессоленная сверхчистая вода. Вода, в которой не содержится ионов примесей. Ее удельное сопротивление составляет до 16 МОм·см. Чистота данной воды составляет 99,99(9) %. Деонизацию осуществляют методом обратного осмоса или с помощью ионно-обменных смол. Используют смолы двух типов: катионитные R-H (R-органический радикал) и анионитные R-OH. Ионы металлов связываются на катионите. Отрицательные ионы кислотных остатков осаждаются на аниените. Образовавшиеся ионы H^+ и OH^- объединяются в молекулу воды.

Иониты - твердые, практически нерастворимые в воде и органических растворителях вещества минерального или органического происхождения, природные и синтетические. Для целей деминерализации воды практическое значение имеют синтетические полимерные иониты - ионообменные смолы, отличающиеся высокой поглотительной способностью, механической прочностью и химической устойчивостью.

Деминерализацию воды можно осуществлять последовательным пропусканием водопроводной воды через колонку катионита в H^+ форме, затем через колонку анионита в OH^- форме. Фильтрат с катионита содержит при этом кислоты, соответствующие солям в исходной воде. Полнота удаления этих кислот анионитами зависит от их основности. Сильноосновные аниониты удаляют все кислоты почти полностью, слабоосновные не удаляют таких слабых кислот, как угольная, кремневая и борная.



Если эти кислотные группы допустимы в деминерализованной воде или их соли отсутствуют в исходной воде, то лучше применять слабоосновные аниониты, так как их последующая регенерация легче и дешевле, чем регенерация сильноосновных анионитов.

Для деминерализации воды в лабораторных условиях часто применяют катиониты марок КУ-1, КУ-2, КУ-2-8чС и аниониты марок ЭДЭ-10П, АН-1 и др. Иониты, поставляемые в сухом виде, измельчают и отсеивают зерна размером 0,2-0,4 мм при помощи набора сит. Затем их промывают дистиллированной водой декантацией, пока промывные воды не станут совершенно прозрачны. После этого иониты переносят в стеклянные колонки различных конструкций.

На рисунке изображена малогабаритная колонка для деминерализации воды. В нижнюю часть колонки помещают стеклянные бусы и поверх них стеклянную вату. Чтобы между зернами ионитов не попали пузырьки воздуха,

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

колонку заполняют смесью ионита с водой. Воду по мере ее накопления спускают, но не ниже уровня ионита. Сверху иониты покрывают слоем стеклянной ваты и бусами и оставляют под слоем воды на 12-24 ч. Спустив воду с катионита, колонку заполняют 2 н. раствором HCl, оставляют на 12-24 ч, спускают HCl и катионит промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Катионит, переведенный в H^+ форму, сохраняют под слоем воды. Аналогично переводят анионит в OH^- форму, выдерживая его в колонке после набухания в 1 н. растворе NaOH. Промывку анионита дистиллированной водой проводят до нейтральной реакции по фенолфталеину.

Метод деионизации позволяет получать воду с более низким содержанием солей, чем обычная дистилляция, но при этом не удаляются неэлектролиты (органические загрязнения).

Следует учитывать, что и при получении особо чистой воды и особенно при ее хранении нельзя применять стеклянную посуду или стеклянные приборы. Все должно быть или из пластиков, или из алюминия. Стеклянную посуду, если нет другой, внутри следует покрывать тонкой пленкой полиэтилена или плексигласа.

5 Органические растворители: классификация, опасные свойства растворителей и правила работы с ними

Практически все органические растворители, применяемые в лабораториях, относятся к категории вредных веществ. Вредные вещества - это вещества, которые при контакте с организмом человека в случае нарушения требований безопасности могут вызвать производственные травмы, профессиональные заболевания или отклонения в состоянии здоровья, обнаруживаемые как в процессе работы, так и в отдаленные сроки жизни настоящих и будущих поколений.

Вредные вещества разделяют на четыре класса опасности:

1-й - вещества чрезвычайно опасные;

2-й - вещества высокоопасные;

3-й - вещества умеренно опасные;

4-й - вещества малоопасные.

По летучести (быстроте испарения) органические растворители принято делить на 3 группы: легколетучие, среднелетучие и малолетучие.

К группе легколетучих растворителей относятся: ацетон, бензин, бензол, сероуглерод и др. К группе среднелетучих растворителей - бутиловый спирт, ксилол и др. Относительно малолетучими растворителями являются тетралин, декалин и др.

Растворители, содержащие галоген, особенно опасны и токсичны. В большинстве случаев от их использования вообще отказываются, так как прямой контакт с ними может нанести вред человеку.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

По химической природе растворители подразделяются на следующие группы: 1- углеводороды ароматические, алифатические, алициклические: гексан, уайт спирт, ксилол, толуол и т.д.; 2 - амины; 3 - различные спирты и спиртовые соединения; 4 - кетоны; 5 - сложные и простые эфиры, гликоли; 6 - нитросоединения; 7 - хлорорганические соединения.

По степени токсичности органические растворители могут быть классифицированы следующим образом:

1) растворители, которые должны быть полностью исключены из обихода (бензин, четыреххлористый углерод);

2) растворители, которые могут применяться только в условиях местной вытяжной вентиляции (хлороформ, диэтиловый эфир, диметилформамид, дихлорэтан, толуол, трихлорэтилен). Вообще большинство ароматических и хлорированных углеводородов считается высокотоксичными веществами, а большинство кетонов, эфиров, спиртов и нефтяных дистиллятов относится к умеренно токсичным веществам;

3) растворители, которые при необходимом контроле могут рассматриваться как относительно слаботоксичные вещества (ацетон, этиловый спирт).

Опасные свойства растворителей

Практически все органические растворители — яды различной степени токсичности. Токсическое действие объясняется, прежде всего, высокой растворяющей и проникающей способностью органических растворителей, проявляющейся по отношению к жировым тканям, клетчатке, крови и лимфе. Реакция организма на тот или иной растворитель определяется степенью токсичности растворителя и продолжительностью его воздействия. Это воздействие происходит чаще всего через вдыхаемый воздух, загрязненный парами растворителя, но возможно, как уже говорилось, проникновение и через неповрежденную кожу. Многие растворители (например, бензин, хлорированные углеводороды, толуол, ксилол) могут поглощаться кожей, проникать в ток крови и поражать внутренние органы. Печень и почки часто поражаются в наибольшей степени. Трихлорэтилен, толуол, бензин могут вызвать сердечные приступы. Бензин — заведомый канцероген, а другие растворители, в том числе четыреххлористый углерод, хлороформ, формальдегид — вероятные канцерогены, и к ним следует относиться именно как к канцерогенам.

Легколетучие растворители создают наибольшую опасность загрязнения воздушной среды. Растворители более токсичные, но менее летучие, могут быть менее опасны при работе с ними, чем менее токсичные, но быстрее испаряющиеся. Определенное значение имеет скорость поступления, насыщения и выделения этих веществ из организма. Чем ниже коэффициент растворимости паров в воде (бензол, толуол, сероуглерод и др.), тем больше возможность развития острого отравления. С другой стороны вещества с большим коэффициентом растворимости паров в воде могут попадать в организм в больших количествах (в результате растворения

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

в сыворотке крови и в других биологических средах), нежели вещества с малым коэффициентом растворимости. Отсюда следует, что способность к кумуляции, а, следовательно, потенциальная опасность возникновения хронических отравлений при повторном воздействии малых концентраций выше для веществ с большим коэффициентом растворимости паров. Целый ряд растворителей (бензол, дихлорэтан и др.) может вызвать отравление в результате проникновения их через кожные покровы. Наибольшую опасность отравления через кожу представляют липидорастворимые вещества.

Почти все растворители оказывают на ЦНС наркотическое действие. Помимо этого, некоторые растворители (ацетон, бензин и др.) обладают способностью раздражать слизистые оболочки глаз и ВДП, а также могут вызывать кожные заболевания воспалительного и аллергического характера (декалин, тетралин).

Правила работы с органическими растворителями

Большая часть растворителей органического происхождения негативно влияют на здоровье человека. Тяжесть воздействия определяется их видом. Чтобы исключить отравление или хотя бы снизить токсичное действие необходимо при работе с ними соблюдать правила безопасности.

- Использование индивидуальных средств защиты, то есть не пренебрегать очками, перчатками, респираторными масками.

- При попадании на кожу вещество немедленно вытереть сухой чистой тканью и промыть под проточной водой.
- Помещение, выделенное под работы, должно быть оснащено вентиляционной системой.
- Важно следить за температурой в рабочем боксе, некоторые растворители взрывоопасны. В связи с этим запрещается их использование в непосредственной близости от горячих (раскаленных) предметов.
- Тара с органическими растворителями транспортируется и хранится в прохладных помещениях строго в вертикальном положении (горлышком вверх).

Для того чтобы работа с органическими растворителями была более безопасной, полезно пользоваться такими рекомендациями:

1. Если можно заменить высокотоксичный растворитель менее токсичным, то это надо обязательно сделать.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

2. Необходимо всегда иметь наготове респиратор с патроном для органических паров на случай, если выйдет из строя вентиляционная система.

3. Обязательно применять средства индивидуальной защиты.

4. Органические растворители нельзя использовать для очистки рук и вообще кожи.

5. Во время работы надо наливать в открытые сосуды только такое количество, которое требуется для конкретной операции. Если сосуды с растворителями не нужны в данный момент, они должны быть закрыты крышками.

6. Отработанные летучие и легковоспламеняющиеся растворы нельзя выливать в раковину.

Хранение и регенерация органических растворителей

Почти все органические растворители горючи и взрывоопасны. Во многих случаях опасность их воспламенения увеличивается из-за высокой летучести растворителей. Пары легколетучих горючих растворителей образуют взрывоопасные смеси с воздухом часто при комнатной температуре либо когда жидкость используется при температуре выше температуры вспышки.

Пожаро- и взрывоопасные вещества следует хранить в специальном помещении, оборудованном приточно-вытяжной вентиляцией. Необходима также местная вентиляция для удаления опасных концентраций паров горючих жидкостей. Вещества, находящиеся непосредственно в лаборатории, нужно хранить в небольших количествах в специальном железном шкафу с надписью «Огнеопасные вещества».

Легколетучие жидкости (эфир, спирт, ацетон и др.) надо хранить в холодном темном месте. Не допускается их растекание. Вещества, легко разлагающиеся и образующие взрывоопасные концентрации в воздухе, необходимо хранить в сухом помещении, не допуская попадания пыли, примесей, действия прямых солнечных лучей.

В помещениях, где хранятся пожаро- и взрывоопасные вещества и где производятся работы с ними, должны быть устранены все источники воспламенения: открытое пламя, раскаленные поверхности, искры от электрооборудования.

Обязательна защита от статического электричества. Все хранящиеся сосуды должны быть герметически закрыты!

Отработанные органические растворители необходимо разделять на категории, собирать и хранить отдельно. Только так их можно регенерировать с большим выходом путем перегонки. Запрещается намеренно смешивать различные виды растворителей. Это не только создает трудности при переработке, но и может быть крайне опасно. Различные химические соединения могут вступить в реакцию. В целях безопасности все отработанные органические растворители перед отправкой на регенерацию, утилизацию проверяют на наличие пероксидов. При обнаружении проводят

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

процедуру нейтрализации для снижения процентного содержания этого химического соединения.

При проведении утилизации органических растворителей способ регенерации зависит от вида: с содержанием галогенов и без них. Отработанное сырье состоит, как правило, из нескольких компонентов, классификацию составляют только по основным. Но в некоторых случаях определить индивидуальный класс растворителя сложно, тогда полный объем регистрируют как смесь химических веществ.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лекция 5

Правила и техника приготовления, разбавления и смешивания растворов. Буферные растворы

1. Техника приготовления растворов
2. Работа с фиксаналами.
3. Правила разбавления и смешивания растворов. Определение плотности растворов с помощью ареометра.
4. Правила приготовления и хранения растворов.
5. Использование буферных растворов в анализе. Классификация и приготовление буферных растворов.
6. Расчет значений pH буферных растворов различных типов.
7. Понятие о буферной емкости растворов.

1 Техника приготовления растворов

Независимо от точности приготовленных растворов, применять следует только чистые исходные вещества и воду высокой степени очистки, а в ряде случаев очищенную от CO_2 (для растворов NaOH, $Na_2S_2O_3$ и др.).

Сосуды для растворения и хранения растворов оснований должны быть снабжены хлоркальциевыми трубками, заполненными аскаритом или натронной известью для защиты от CO_2. Растворы веществ, разлагающихся под действием света, хранят в сосудах из коричневого стекла или покрытых чёрным лаком.

Приготовление приблизительных растворов

Приблизительные растворы служат в качестве вспомогательных реагентов при выполнении аналитических, препаративных и других работ. Концентрацию таких растворов рассчитывают или по степени разбавления исходных веществ (растворов) или по массе вещества, растворенного в известной массе или объеме растворителя. При этом взвешивание навески осуществляется на технических весах. Часто приблизительную концентрацию растворов определяют по величине плотности с помощью ареометров.

При приготовлении разбавленных растворов из более концентрированных или путем смешения растворов разных концентраций для расчётов используют "***правило креста***" или правило смешивания. Примеры расчетов представлены в 3 вопросе.

Приготовление водных растворов кислот приблизительной концентрации

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Водные растворы кислот (H_2SO_4, HCl, HNO_3) обычно приготовляют соответствующим разбавлением исходных химически чистых концентрированных кислот. Разбавление проводят из расчета на объем, так как жидкость всегда легче отмерить, чем взвесить. Чтобы получить разбавленную кислоту (например, 1:5), к 5 объемам воды прибавляют 1 объем кислоты.

Процентное содержание концентрированных кислот контролируют по плотности, определяемой большей частью ареометром. Значения концентрации кислот в зависимости от плотности см. в справочниках.

Обращаться с концентрированными кислотами следует осторожно, так как они сильно действуют на кожу, разрушают одежду и обувь, портят полы и столы. При работе с концентрированными кислотами необходимо пользоваться резиновыми перчатками и защитными очками.

При приготовлении разбавленных растворов кислот (в особенности H_2SO_4) следует приливать кислоту в воду тонкой струей при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой. Если при этом смесь сильно разогрелась, то ее охлаждают, после чего приливают следующую порцию кислоты.

Приготовление растворов щелочей

При растворении NaOH или KOH необходимо пользоваться резиновыми перчатками и защитными очками. Щелочи вызывают химический ожог кожи, разрушают одежду и обувь. ***Брать твердую щелочь руками запрещается.***

При растворении твердых NaOH и KOH в воде происходит сильное разогревание, поэтому насыщенные растворы щелочей приготовляют в термостойкой стеклянной или, лучше, в фарфоровой посуде, постепенно добавляя твердую щелочь при перемешивании, чтобы избежать местного перегрева.

На воздухе NaOH и KOH поглощают воду и CO_2. Образующиеся карбонаты малорастворимы в концентрированном растворе щелочей и постепенно выпадают в осадок.

Концентрированные растворы щелочей при хранении в стеклянной посуде разрушают стекло, выщелачивая из него кремневую кислоту. Поэтому лучше хранить их в сосудах из полиэтилена.

Из концентрированных растворов получают разбавленные растворы щелочей, концентрацию которых контролируют по плотности. Ориентировочное значение объемов разбавляемого раствора щелочи и воды можно рассчитать и по правилу креста.

Концентрации многих растворов вспомогательных веществ (индикаторы, специфические реактивы и др.) устанавливаются ***эмпирически*** и приводятся в соответствующих прописях.

Приготовление рабочих растворов точной концентрации

Растворы с точной, заранее установленной концентрацией, называются *рабочими, стандартными или титрованными растворами.* Они служат для

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

определения точной концентрации других растворов. Точные растворы могут быть приготовлены двумя способами:

а) приготовление из навески стандартного вещества;

б) приготовление рабочих растворов из фиксаналов.

Навеску высушенного стандартного вещества берут на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Переносят в мерную колбу и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, не содержащей CO_2. Полученный раствор при периодическом взбалтывании разбавляют водой, не доводя немного до метки. Колбу закрывают пробкой и содержимое взбалтывают 15-30 минут. Затем доводят объем до метки.

Зная массу исходного вещества и объем полученного раствора вычисляют его концентрацию.

Для упрощения последующих расчетов используют *поправку к нормальности или титру раствора* – это отношение нормальности (титра) приготовленного раствора к заданной нормальности (титру).

Например, $К = \frac{0,1036}{0,1000} = 1,036$

При умножении объема раствора, пошедшего на титрование на величину поправки К получают эквивалентный объём заданной концентрации.

Укрепление и разбавление титрованных растворов

В случае необходимости разбавления титрованного раствора (если поправочный коэффициент К >1,02) из рассчитанной величины К вычитают 1,0 и полученную разность умножают на объем приготовленного раствора, в мл (V). Полученный результат соответствует количеству растворителя, в мл, которое необходимо прибавить к приготовленному раствору для доведения К до требуемого значения:

$$X \text{ (в мл)} = (К – 1,0)\cdot V.$$

Пример 1: поправочный коэффициент для 0,1 М раствора гидрокисда калия равен 1,105. Рассчитайте, какой объем воды необходимо добавить к 1л данного раствора, чтобы К стал равен 1.

Объем воды, необходимый для разбавления 1 л исходного раствора высчитывают по формуле:

$$V (H_2O) = (К – 1,0)\cdot V \text{ раствора} = (1,105\text{-}1,0) \cdot 1000 = 105 \text{ мл}$$

Для укрепления титрованного раствора, в случае, когда поправочный коэффициент меньше 1, нужно добавить растворенное вещество, рассчитав его количество по формуле:

$$X \text{ (г)} = (1,0 - К) \cdot m,$$

где X – количество вещества, которое необходимо добавить к раствору для доведения поправочного коэффициента до нормы, г

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

m – масса навески вещества, которая была взята для приготовления титрованного раствора заданного объема, г.

***Пример 2*:** для приготовления 2000 мл 0,05 М раствора гидроксида натрия была взята навеска массой 4,00 г. Поправочный коэффициент раствора равен 0,9. Рассчитайте массу щелочи, которую необходимо добавить к раствору, чтобы поправочный коэффициент стал равен 1?

Необходимую массу щелочи рассчитывают по формуле:

$$m(NaOH_{добавочного}) = (1,0 - К) \cdot m(NaOH_{исходного}) = (1,0 - 0,9) \cdot 4 = 0,4 \text{ г}$$

После добавления рассчитанного количества растворителя или исходного вещества проводят повторное определение поправочного коэффициента. При соответствии К требованиям титрованный раствор может быть использован в титриметрическом анализе. В описании каждого титрованного раствора указывается теоретическое содержание химически чистого вещества в 1 мл раствора.

Титрованные растворы хранят при комнатной температуре, защищая их при необходимости от воздействия углекислоты и влаги воздуха и от прямых солнечных лучей.

2 Работа с фиксаналами

Фиксаналы или стандарт-титры – это запаянные ампулы, содержащие строго определенное количество реактива или его раствор. Чаще всего при растворении содержимого фиксанала в мерной колбе на 1л получают 0,1 н раствор.

Используют фиксаналы и во всех случаях, когда необходимо быстро приготовить точный раствор, не прибегая к взвешиванию.

Выпускаются фиксаналы HCl, H_2SO_4, NaOH, KOH, Na_2CO_3, NaCl, $Na_2C_2O_4$, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, $K_2C_2O_4$, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, $KMnO_4$, $AgNO_3$, NH_4SCN, KSCN, NaSCN, KCl, NH_4Cl, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, K_2CO_3, I_2, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и др.

Кроме индивидуальных веществ, выпускают фиксаналы для pH-метрии, содержащие буферные растворы с определенным значением pH или сухие смеси солей, при растворении которых в воде за счет процессов гидролиза создается определенная кислотность среды.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Методика приготовления титрованного раствора из фиксанала

1. С ампулы снимают этикетку, обмывают дистиллированной водой. Если на ампуле имеется штемпельная краска, ее смывают спиртом.

2. В мерную колбу объемом 1 л вставляют стеклянную воронку с бойком. Держа ампулу над воронкой, разбивают ударом об острие бойка нижнее углубление, где стекло более тонкое. Затем стеклянной острой палочкой пробивают верхнее углубление ампулы.

3. Тщательно промывают внутреннюю поверхность ампулы 5 - 7 кратным объемом дистиллированной воды, стекающей в ту же колбу. Ампулу выбрасывают, а колбу доливают дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают раствор.

4. При использовании фиксанала 0,1 н. йода перед вскрытием ампулы необходимо поместить в мерную колбу 30 - 40 г KI для полного растворения йода.

5. Ампулы с фиксаналами твердых веществ ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, NaCl, $KMnO_4$ и др.) вскрывают так же, как описано выше, но воронка должна быть совершенно сухая. Когда ампула разбита, содержимое ее осторожным встряхиванием высыпают в колбу, ампулу и воронку тщательно промывают дистиллированной водой.

6. В фиксанале содержится обычно 0,1 грамм-эквивалента вещества, так что при растворении в 1 $дм^3$ получается децинормальный (0,1н) раствор. При необходимости получения другой концентрации раствора, содержимое ампулы разводят в колбе другой емкости. Например, для получения 0,2 н раствора объем мерной колбы должен составлять 500 $см^3$.

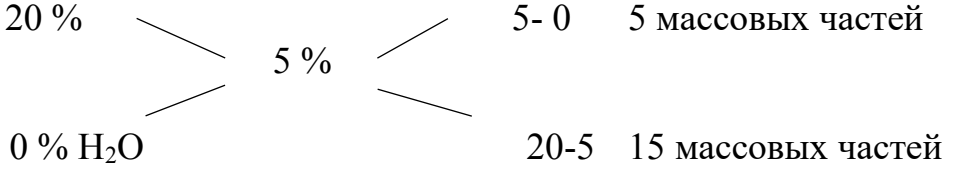
К использованию растворов фиксаналов нужно относиться с большой осторожностью и не забывать, что для приготовления их необходимо применять точно откалиброванную мерную посуду. Кроме того, следует обязательно учитывать срок хранения фиксаналов. Например, фиксаналы с растворами кислот и сухих веществ могут храниться неопределенно долгое время, фиксанал $AgNO_3$ через 2-3 года чернеет, фиксаналы NaOH, KOH пригодны только 6 месяцев. Очень старые (2-3 года) щелочные фиксаналы могут оказаться неточными в результате загрязнения продуктами выщелачивание стекла. Помутнение щелочных растворов – признак их порчи.

3 Правила разбавления и смешивания растворов. Определение плотности растворов с помощью ареометра

Для упрощения расчетов при разбавлении концентрированных растворов или смешении растворов разной концентрации используют «правило креста» или «конверт Пирсона».

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

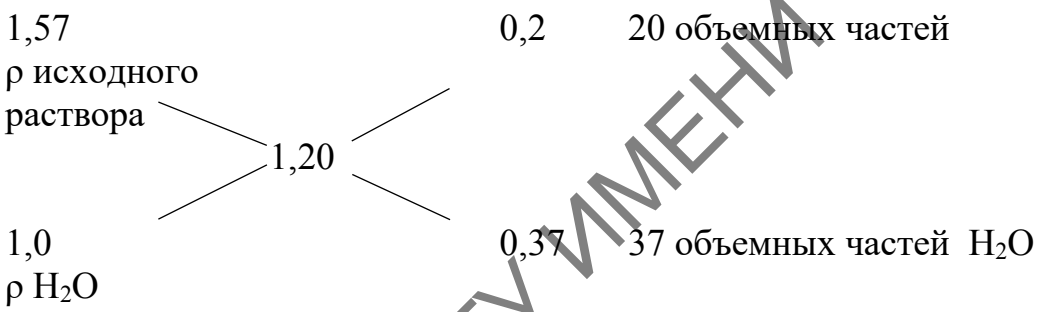
***Пример 3*:** В каких массовых отношениях необходимо смешать раствор с массовой долей вещества 20% и воду для получения 5 %-го раствора?



Таким образом, для приготовления 5 % раствора необходимо смешать исходный 20 % раствор и воду в массовом отношении 1:3.

Правило креста распространяется и на случай, когда концентрации смешиваемых веществ выражены через плотность.

Пример 4: Дан раствор с ρ=1,57 г/см^3. Нужно приготовить раствор этого же вещества с ρ=1,20 г/см^3 путем разбавления исходного раствора.



Таким образом, для приготовления раствора с ρ=1,20 г/см^3 необходимо смешать исходный раствор и воду в объемном отношении 20 : 37.

Когда нужна большая точность при разбавлении растворов, вычисление проводят по следующим формулам.

Пусть а - некоторое количество раствора с массовой долей m %, его нужно разбавить до концентрации n %. Получают при этом некоторые количества разбавленного раствора (X):

$$x = \frac{a \cdot m\%}{n\%}$$

Объём воды V для разбавления раствора вычисляют по формуле:

$$V = a\left(\frac{m\%}{n\%} - 1\right)$$

При смешивании двух растворов одного и того же вещества разной концентрации для получения раствора заданной концентрации используют формулу:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

$$x = \frac{n(l-m)}{\mathrm{n}-l},$$

где m% - массовая доля раствора, объем которого дан,

n % - массовая доля раствора, которого необходимо взять х частей для приготовления раствора с W% = *l*.

Количество вещества, необходимое для приготовления раствора рассчитывается по формуле:

$$\mathrm{a} = \frac{\mathrm{V} \times \mathrm{C} \times \mathrm{P}}{100},$$

где V – объем приготовленного раствора, мл;

C – концентрация раствора, %;

P – плотность раствора.

Если готовится процентный раствор из кристаллогидратов, то учитывают кристаллизационную воду:

$$\mathrm{a} = \frac{\mathrm{V} \times \mathrm{C} \times \mathrm{M1}}{100 \times \mathrm{M2}},$$

где V – объем приготовленного раствора, мл;

C – концентрация раствора, %;

M1 – Молярная массам кристаллогидрата;

M2 – Молярная массам безводного твердого вещества.

Для приготовления приблизительных процентных растворов жидких кислот расчеты несколько меняются, т.к. взвешивать жидкие кислоты не рекомендуется. Их берут по объему. Кроме того, концентрированные кислоты не являются 100% и содержат воду. При расчетах необходимого объема исходной кислоты в мл для приготовления процентного раствора заданной концентрации пользуются формулой:

$$\mathrm{a} = \frac{\mathrm{V1} \times \mathrm{p1} \times \mathrm{C1}}{\mathrm{C2} \times \mathrm{p2}},$$

где V1 – объем приготовляемого раствора, мл;

p1 – плотность приготовляемого раствора;

C1 – концентрация приготовляемого раствора;

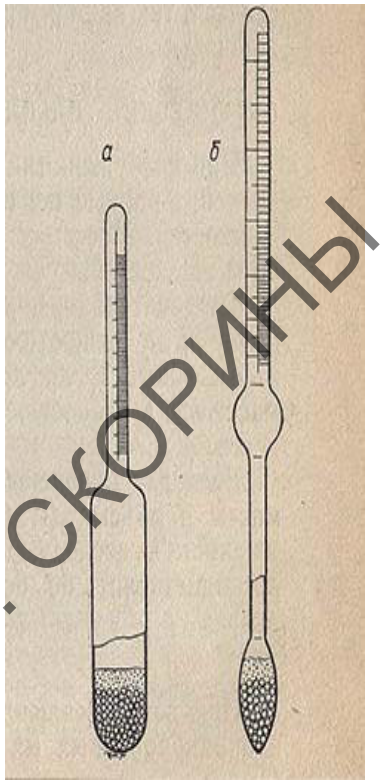
C2 – концентрация исходного раствора;

p1 – плотность исходного раствора.

Приблизительную концентрацию растворов, приготовленных путем разбавления концентрированных, можно определить на основании изменения их плотности, сопоставив результат с табличными данными, приведенными в справочниках. Измерение плотности растворов проводят с помощью

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

ареометров. Применение ареометров (денсиметров) для определения относительной плотности жидкостей основано на законе Архимеда.



Ареометр представляет собой стеклянную трубку, расширенная (нижняя) часть которой заполнена балластом - чистой и сухой металлической дробью, залитой слоем смолы с температурой плавления не ниже 80 °С. Благодаря балласту во время измерения плотности ареометр находится в вертикальном положении. На верхней части нанесена шкала. Чем меньше плотность жидкости, тем глубже погружается в нее ареометр, поэтому верхние деления шкалы соответствуют наименьшей, а нижние - наибольшей плотности. Отсчет показаний производится по нижнему мениску.

Стеклянные ареометры общего назначения, предназначаемые для измерения плотности жидкости, выпускаются со шкалами, градуированными в единицах плотности, а ареометры для измерения содержания веществ в двухкомпонентных растворах - со шкалами, градуированными в процентах растворенного вещества (по объему или по массе).

Выпускаются также ареометры специального назначения: для нефти, для морской воды, молока, для определения концентрации сухих веществ в сахаросодержащих веществах (сахарометры), для определения крепости водно-спиртовых растворов (спиртометры) и др. На шкалах специальных ареометров нанесены деления, показывающие концентрации раствора в процентах (по объему или по массе).

При измерении плотности испытуемую жидкость помещают в стеклянный цилиндр для ареометров и при температуре жидкости 20 °С осторожно опускают в нее чистый сухой ареометр, на шкале которого предусмотрена ожидаемая величина плотности. Ареометр не выпускают из рук до тех пор, пока не станет очевидным, что он не тонет; при этом необходимо следить, чтобы ареометр не касался стенок и дна цилиндра. Отсчет производят через 3-4 мин после погружения по делению на шкале ареометра, соответствующему нижнему мениску жидкости (при отсчете глаз наблюдателя должен быть на уровне мениска). В случае определения плотности темноокрашенных жидкостей отсчет допускается производить по верхнему мениску.

Определение ареометром плотности летучих веществ не допускается, так как при энергичном испарении снижается температура жидкости.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

4 Правила приготовления и хранения растворов

Общие правила приготовления растворов:

1. Все водные растворы следует готовить только на дистиллированной воде. При приготовление растворов из кристаллогидрата нужно учитывать кристаллизационную воду.

2. Все растворы следует готовить только в хорошо вымытой посуде. Нельзя путать пробки от посуды, содержащей растворы разных веществ.

3. Растворы щелочей следует готовить вначале очень концентрированными и разбавлять их до нужной концентрации только после отстаивания и фильтрования.

4. Растворы (за исключением точных) после приготовления следуют профильтровать. Это относится одинаково и к водным растворам, и к растворам в органических растворителях.

5. При приготовлении растворов в органических растворителях надо применять только чистые растворители, и когда нужно - безводные. Если растворитель чем-либо загрязнён, то следует перегнать или очистить от примесей другим способом.

6. Все растворы нужно проверять - точные путём установки титра, приблизительное - по плотности.

7. Все емкости с приготовленными растворами должны снабжаться этикеткой с названием и концентрацией вещества, датой приготовления и проверки титра.

Правила по приготовлению и хранению титрованных растворов:

1. Титрованные растворы должны быть по возможности свежими. Не допускается их длительное хранение. Для каждого раствора есть свой предельный срок хранения.

2. Приготовляя точные растворы нельзя наливать в мерную колбу сразу всё нужное количество воды.

3. Мерные колбы, калиброванные на определенный объем при температуре, указанный на ней. Поэтому точные объёмы можно получить только при данной температуре.

4. Титрованные растворы при стоянии изменяют свой титр. Поэтому регулярная проверка титра обязательна.

5. Титрованные растворы, на которое действует свет необходимо защищать.

6. При приготовлении растворов $KMnO_4$ их титр следует устанавливать не ранее, чем через 3-4 дня после приготовления.

7. Титрованные растворы щелочей лучше хранить в бутылках, покрытых изнутри парафином, и защищать от действия CO_2 воздуха хлоркальциевыми трубками.

8. Сосуды с рабочими растворами должны иметь четкие надписи с указанием вещества, нормальности, поправочного коэффициента, даты изготовления и даты проверки концентрации.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

5 Использование буферных растворов в анализе. Классификация и приготовление буферных растворов

В самом широком смысле буферными называются системы, поддерживающие определённое значение какого-либо параметра при изменении состава. Буферные растворы могут быть кислотно-основными — поддерживающими постоянное значение pH при введении кислот или оснований; окислительно-восстановительными, сохраняющими постоянным потенциал систем при введении окислителей или восстановителей и др.

Многие реакции в растворе протекают в нужном направлении только при определенной концентрации ионов H^+. Изменение ее в ту или иную сторону от соответствующего оптимального значения приводит к появлению новых, часто нежелательных продуктов. В связи с этим, поддержание постоянного значения pH на протяжении всего времени осуществления реакции часто является важным условием ее успешного завершения. Особенно актуально это для биохимических процессов, протекающих в живых организмах. Большинство из них катализируется различными ферментами или гормонами, проявляющими свою биологическую активность только в строго определенном и достаточно узком интервале значений pH.

Растворы, способные сохранять постоянной концентрацию ионов H^+ при добавлении к ним небольших количеств сильной кислоты или щелочи, а также при разбавлении, называются ***буферными растворами*** или ***буферными системами***.

Буферные растворы широко используют в различных химических исследованиях. Важной характеристикой буферной системы является зона буферного действия – интервал pH, в котором проявляется буферное действие.

Кислотно-основной буферный раствор представляет собой сопряжённую кислотно-основную пару.

По составу буферные системы бывают трех типов:

1. *Система из слабой кислоты и ее соли, образованной сильным основанием*, например, ацетатная $CH_3COOH + CH_3COONa$, карбонатная $H_2CO_3 + NaHCO_3$, белковая Pt-COOH + Pt-COONa, где Pt – протеин (белок), и др.

2. *Система из слабого основания и его соли, образованной сильной кислотой*, например, аммиачная NH_4OH+NH_4Cl.

3. *Система из двух солей многоосновной кислоты с разной степенью замещенности в ее молекуле ионов водорода*, например, фосфатная $NaH_2PO_4+Na_2HPO_4$.

Кислотные буферные системы обычно образованы слабой неорганической или органической кислотой и солью этой же кислоты с сильным основанием.

Например: 1) $CH_3COOH + CH_3COONa$ – ацетатный буфер,

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

2) H_2CO_3 (H_2O + CO_2) + $NaHCO_3$ – гидрокарбонатный или бикарбонатный буфер.

С точки зрения теории Бренстеда-Лоури кислотной буферной системой является равновесная смесь слабой кислоты и сопряженного ей основания. Причем роль сопряженного основания играют образующиеся при диссоциации солей анионы слабых кислот. В связи с этим состав буферных растворов можно записать иначе: CH_3COOH / CH_3COO^- – ацетатный буфер (слабая кислота и сопряженное основание); $H_2CO_3(H_2O + CO_2)$ / HCO_3^- – гидрокарбонатный буфер (слабая кислота и сопряженное основание).

Кислотная буферная система может быть образована и смесью двух солей многоосновной кислоты, соответствующих различным стадиям нейтрализации этой кислоты. В этом случае кислотный остаток одной из солей (менее замещенный) играет роль слабой кислоты, а кислотный остаток второй соли (более замещенный) – сопряженного ей основания.

Примером таких систем могут служить:

1) карбонатная буферная система, представляющая собой смесь кислой ($NaHCO_3$) и средней (Na_2CO_3) солей угольной кислоты HCO_3^- / CO_3^{2-};

2) фосфатные буферные растворы NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4 ($H_2PO_4^-$ /HPO_4^{2-}) или Na_2HPO_4 + Na_3PO_4 (HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}).

Следует отметить, что не только смеси, но и растворы некоторых индивидуальных солей, например, тетрабората натрия ($Na_2B_4O_7$), карбоната аммония ($(NH_4)_2CO_3$) и др., также обладают буферными свойствами, которые объясняются сильным гидролизом этих солей и образованием вследствие этого компонентов, необходимых для буферного действия:

$$(NH_4)_2CO_3 + HOH \leftrightarrow NH_4HCO_3 + NH_4OH.$$

Осно́вные буферные системы образованы слабым неорганическим или органическим основанием и солью этого основания с сильной кислотой.

Например: NH_4OH + NH_4Cl – аммиачный буфер, $C_2H_5–NH_2$ + $C_2H_5NH_3Cl$ – этиламиновый буфер (слабое основание + соль).

С точки зрения теории Бренстеда-Лоури осно́вная буферная система также представляет собой равновесную смесь слабой кислоты и сопряженного ей основания, только роль кислоты в данном случае выполняет образующийся при диссоциации соли катион. Определенным буферным действием обладают также и растворы многих органических веществ, молекулы которых одновременно содержат в своем составе функциональные группы, проявляющие как слабые кислотные (COOH-группы), так и осно́вные (NH_2-группы) свойства. По своей природе данные соединения являются амфолитами. К ним относятся аминокислоты, белки, пептиды. Таким образом, любая кислотно-основная буферная система является равновесной смесью, состоящей из донора и акцептора протонов.

Механизм действия буферных систем. Сущность буферного действия смеси слабой кислоты с ее солью можно рассмотреть на примере

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

ацетатного буферного раствора. При добавлении к нему сильной кислоты (например, HCl) происходит реакция:

$$CH_3COONa + HCl = NaCl + CH_3COOH.$$

В результате этого воздействия сильная кислота замещается на эквивалентное количество плохо диссоциированной слабой кислоты буферной системы, поэтому концентрация ионов H^+ в растворе существенно не изменяется. Пока солевая компонента буферной системы не расходуется в данной реакции раствор в той или иной степени будет сохранять свое буферное действие.

При добавлении к буферной смеси сильного основания, например, NaOH происходит реакция:

$$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O.$$

В результате сильное основание замещается на эквивалентное количество нейтральной соли буферной системы, поэтому концентрация ионов водорода в ней опять изменится незначительно. Буферное действие раствора при этом будет наблюдаться пока полностью не расходуется слабая кислота.

Если к буферному раствору попеременно добавлять в небольших количествах сильную кислоту или щелочь, то его буферное действие сможет сохраняться более длительное время, т.к. в результате протекающих реакций буферная система будет периодически восстанавливать свой первоначальный количественный и качественный состав. Для кислотной буферной системы, образованной двумя солями механизм действия будет аналогичным.

Механизм действия основных буферных систем рассмотрим на примере аммиачного буфера. Добавленная к нему сильная кислота взаимодействует со слабым основанием и образуется эквивалентное количество солевой компоненты буфера:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl.$$

Щелочь вступит в реакцию с солью буферной системы и вместо нее образуется эквивалентное количество слабого основания:

$$NH_4Cl + NaOH = NH_4OH + NaCl.$$

Таким образом, рассмотренные примеры показывают, что буферное действие растворов независимо от их состава обусловлено взаимодействием внесенных в них ионов H^+ или OH^- с соответствующим компонентом буфера. В результате этого происходит их связывание в растворе за счет образования слабодиссоциированного продукта реакции, вследствие этого активная

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

кислотность (основность) самой буферной системы существенно не изменяется и остается на первоначальном уровне.

6 Расчет значений pH буферных растворов различных типов

Рассмотрим, ацетатный буфер: $CH_3COOH + CH_3COONa$.

В этом буфере равновесная концентрация ионов водорода $[H^+]$ будет зависеть только от степени диссоциации молекул кислоты:

$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+, \text{ или в общем виде } HA \leftrightarrow H^+ + A^-$$

Кроме уксусной кислоты в растворе присутствует ее соль. Она является сильным электролитом и полностью распадается на ионы:

$$CH_3COONa \leftrightarrow CH_3COO^- + Na^+.$$

В результате этого концентрация анионов CH_3COO^- резко возрастает и согласно принципа Ле-Шателье равновесие реакции диссоциации уксусной кислоты смещается влево, т.е. в сторону образования ее молекул. Причем диссоциация уксусной кислоты в присутствии собственной соли может быть настолько подавленной, что равновесную концентрацию ее нераспавшихся молекул в растворе можно считать равной концентрации CH_3COOH, а равновесную концентрацию ацетат-ионов – исходной концентрации соли.

Согласно закону действующих масс $К_{дис}$ кислоты:

$$К_{дис} = [H^+] \cdot [CH_3COO^-] / [CH_3COOH].$$

Следовательно, $[H^+] = К_{дис} \cdot [CH_3COOH] / [CH_3COO^-]$

Исходя из этого выражения, уравнение можно записать в общем виде для кислотного буфера:

$$[H^+] = К_{дис} \cdot [HA] / [A^-]$$

$$pH = - \lg[H^+] = - \lg К_{кислоты} - \lg [\text{ кислоты }] / [\text{ соли }]$$

Тогда

$$pH = pК_{кислоты} + \lg [\text{ соли }] / [\text{ кислоты }]$$

Данное выражение называется иначе уравнением *Гендерсона-Гассельбаха*. Его можно использовать для вычисления pH любой кислотной буферной системы.

В водных растворах pH и pOH являются сопряженными величинами. Их сумма всегда равна 14, т.е.: pH + pOH = 14. Зная концентрацию ионов H^+ или pH можно вычислить концентрацию гидроксильных ионов или pOH.

Расчет значений pH основных буферных растворов.

$[OH^-] = K[\text{ основания }] / [\text{ соли }]$

$pOH = - \lg[OH^-] = - \lg K - \lg [\text{ основания }] / [\text{ соли }]$

$pOH = pK + \lg [\text{ соли }] / [\text{ основания}]$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Следовательно, pH= 14 - pOH =14 - lg K + lg [основания] / [соли].

Из приведенных выше уравнений следует, что pH и pOH буферной системы зависит от константы кислотности или основности слабого электролита, входящего в ее состав и от соотношения концентраций компонентов буфера. Значение pK для слабого электролита является величиной постоянной, не зависит от концентрации этого электролита в растворе и приводится в соответствующих справочниках. Зная его можно с помощью уравнения Гендерсона-Гассельбаха рассчитать pH буферного раствора, если известен его количественный состав или, наоборот, определить состав раствора (исходные концентрации его компонентов), который будет обеспечивать заданное значение pH.

На практике обычно пользуются готовыми таблицами, в которых указано, в каком соотношении должны быть взяты компоненты для получения буферного раствора с желаемым значением pH. Если концентрации веществ в буферной системе одинаковые, т.е. Скислоты = Ссоли или Соснования = Ссоли, то pH = pKa (для кислотной буферной системы) pOH = pKb (для осно́вной буферной системы).

Изменяя концентрацию какого-либо компонента можно сместить значение pH в ту или иную сторону для достижения нужной величины. В буферных системах, используемых на практике, концентрации компонентов не отличаются друг от друга более чем в 10 раз, т.е. их pH не отклоняется больше чем на единицу от величины pK своего слабого электролита. Таким образом, область практических значений pH буферных систем (область буферирования) лежит в интервале pK ± 1. Если концентрации компонентов буферного раствора различаются более чем в 10 раз, то такой раствор обладает слабым буферным действием и может удерживать неизменным содержание ионов H^+ только при добавлении очень малых количеств сильной кислоты либо щелочи. Это делает неудобным его использование в практических целях.

При разбавлении буферных растворов одновременно концентрации их компонентов уменьшаются в одинаковое число раз, поэтому их соотношение остается неизменным. Следовательно, по уравнению Гендерсона-Гассельбаха величина pH буферного раствора при этом тоже не должна изменяться.

При разбавлении в 10-20 раз экспериментальные измерения pH хорошо согласуются с теоретическими расчетами. Однако при большем разбавлении наблюдается небольшое увеличение pH раствора, которое связано с возрастанием степени диссоциации слабого электролита и увеличением константы его диссоциации.

Уравнение Гендерсона-Гассельбаха является приближенным и его не рекомендуется использовать в следующих случаях:

1) если кислота либо основание буферной системы не является достаточно слабым электролитом (например, для кислоты pKa < 3). Тогда нельзя пренебрегать их диссоциацией в присутствии собственной соли;

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

2) если кислота либо основание буферной системы являются, наоборот, слишком слабыми электролитами (например, для кислоты pKa > 11). Тогда нельзя пренебрегать гидролизом их солей.

7 Понятие о буферной емкости растворов

Способность буферных систем противодействовать резкому изменению pH при добавлении к ним сильной кислоты или основания является ограниченной. Буферная смесь поддерживает pH постоянным только при условии, что количество вносимых в раствор сильной кислоты или щелочи не превышает определенной величины. В противном случае наблюдается резкое изменение pH, т.е. буферное действие раствора прекращается. Это связано с тем, что в результате протекающей реакции изменяется соотношение молярных концентраций компонентов буферной системы: Скислоты /Ссоли или Соснования /Ссоли.

При этом концентрация компонента, реагирующего с добавленной кислотой или щелочью, уменьшается, а концентрация второго компонента возрастает, т.к. он дополнительно образуется в ходе реакции.

Количественно буферное действие раствора характеризуется с помощью буферной емкости. При этом различают буферную емкость по кислоте и буферную емкость по основанию или щелочи.

Буферной емкостью по кислоте (Ba) является то количество химического эквивалента сильной кислоты, которое нужно добавить к 1 литру буферной системы, чтобы уменьшить ее pH на единицу.

$$Ba = n(H_3O^+)доб. / Vбуф.р\text{-}р \cdot \Delta pH$$

Соответственно ***буферной емкостью по основанию*** (Bb) является то количество химического эквивалента сильного основания (щелочи), которое нужно добавить к 1 литру буферной системы, чтобы вызвать увеличение ее pH на единицу.

$$Bb = n(OH^-)доб. / Vбуф.р\text{-}р \cdot \Delta pH$$

На практике буферную емкость раствора можно определить из анализа кривых титрования зависимости pH раствора от количества прибавленной к нему щелочи или кислоты.

Величина буферной емкости зависит от концентраций компонентов буферной системы и от их соотношения. Чем более концентрированным является буферный раствор, тем выше его буферная емкость, т.к. в этом случае добавление небольших количеств сильной кислоты или щелочи не вызовет существенного изменения концентраций его компонентов, а значит и их соотношения. Из буферных растворов с одинаковым суммарным содержанием химического количества их компонентов наибольшей

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

емкостью будут обладать те, которые составлены из равного числа молей слабой кислоты и ее соли или слабого основания и его соли. Если буферная система не обладает достаточной буферной емкостью, то ее можно повысить, увеличив концентрацию обоих компонентов в необходимое количество раз.

Таким образом, буферная ёмкость зависит от ряда факторов:

1. Чем выше концентрации компонентов буферного раствора, тем больше его буферная ёмкость.

2. Буферная ёмкость зависит от соотношения концентраций компонентов, а, следовательно, от pH буфера. При pH = pKa буферная ёмкость максимальна.

3. Достаточное буферное действие наблюдается, если концентрация одного из компонентов превышает концентрацию другого не более, чем в 10 раз. Таким образом, интервал буферного действия $pH = pKa \pm 1$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лекция 6

Стандартизация растворов с использованием титриметрического метода анализа

1. Использование титриметрического метода анализа для стандартизации приготовленных растворов. Основные требования к первичным стандартам. Требования к реакциям в титриметрическом анализе.
2. Классификация титриметрических методов: кислотно-основной, комплексообразующий, метод осаждения, окислительно-восстановительное титрование. Способы титрования: прямое, заместительное, титрование по остатку. Основные расчёты в титриметрии.
3. Выбор индикатора. Расчёт индикаторной ошибки титрования.
4. Сущность потенциометрического титрования. Приборы и оборудование для потенциометрического титрования.

1 Использование титриметрического метода анализа для стандартизации приготовленных растворов. Основные требования к первичным стандартам. Требования к реакциям в титриметрическом анализе

Титриметрия - это метод количественного анализа, основанный на точном измерении объема раствора реактива известной концентрации, затраченного на химическую реакцию с определяемым веществом.

Раствор реагента с точно известной концентрацией называется *стандартным раствором* или *титрантом*. Процесс постепенного приливания раствора титранта к раствору анализируемого вещества называют *титрованием*.

Момент завершения реакции между титрантом и определяемым веществом называется *точкой эквивалентности*.

К реакциям, протекающим в стехиометрических отношениях, применим ***закон эквивалентов:*** в точке эквивалентности число эквивалентов определяемого вещества равно числу эквивалентов титранта.

$$C_н\,(T)\cdot V(T) = C_н\,(X)\cdot V(X)$$

Для успешного проведения титриметрического анализа необходимо:

1 знать точную концентрацию титранта с точностью до четвертого знака после запятой;

2 знать точные объемы титранта и анализируемого раствора;

3 правильно выбрать реакцию для определения и надежной фиксации точки эквивалентности.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Приготовленные для титриметрического анализа растворы делят на рабочие и первичные стандартные растворы.

Раствор точной концентрации можно приготовить только в том случае, если *первичный стандарт отвечает ряду требований*:

- состав должен соответствовать химической формуле;
- квалификация чистоты реактива не ниже х.ч. (химически чистое вещество);
- вещество должно быть химически устойчивым в твердом состоянии и в растворе;
- вещество должно обладать по возможности большой молекулярной массой, что снижает погрешности при взятии навески;
- по возможности вещество не должно иметь гидратной воды.

Лишь немногие вещества соответствуют всем предъявляемым требованиям. Число веществ, пригодных на роль первичных стандартов ограничено. К таким веществам относят тетраборат натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$, карбонат натрия Na_2CO_3, щавелевую кислоту и ее дигидрат $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, оксалат натрия $Na_2C_2O_4$, янтарную кислоту $H_2C_4H_4O_4$, хлорид калия КС1, хлорид натрия NaCI, дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ и др.

Используя растворы первичных стандартов, осуществляют стандартизацию рабочих растворов титрантов. Растворы, титр которых находят не по точной навеске, а путем титрования раствором первичного стандарта называют *растворами с установленным титром*. Так, например, титр раствора серной кислоты определяют по тетраборату натрия, концентрацию раствора щелочи - по щавелевой кислоте и т. п. В дальнейшем с помощью рабочих растворов производят титриметрические (объемно-аналитические) определения, узнают количество определяемых веществ в растворах.

Титрование при выполнении титриметрических определений производят двумя способами:

а) *способом отдельных навесок*, при котором берут несколько (2-3) близких по величине навесок анализируемого вещества, помещают каждую в отдельную колбу для титрования, растворяют в произвольном количестве дистиллированной воды и полученные растворы титруют;

б) *способом пипетирования* - в этом способе навеску анализируемого вещества переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки и тщательно перемешивают, закрыв колбу пробкой. Затем пипеткой берут определенную (аликвотную) часть раствора и титруют ее. Титрование повторяют 3-4 раза.

Необходимо отметить, что способ отдельных навесок будет давать более сопоставимые результаты, так как измерение объема будет производиться только один раз по бюретке. Способ пипетирования, несмотря на несколько меньшую точность (трехкратное измерение объема), характеризуется удобством и быстротой определения (уменьшается количество взвешиваний).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Реакция, лежащая в основе титриметрического метода определения вещества должна удовлетворять следующим требованиям:

- быть строго стехиометричной (не осложняться протеканием побочных реакций);
- протекать быстро;
- протекать количественно (константа равновесия должна быть велика);
- должен существовать способ, фиксирующий момент окончания реакции.

2 Классификация титриметрических методов. Способы титрования. Основные расчёты в титриметрии

По реакциям, используемым в титриметрии, различают: кислотно-основное титрование, комплексонометрию, окислительно-восстановительное титрование, осадительное титрование.

По способу выполнения различают: прямое, обратное титрование и титрование заместителя.

Если выбранная реакция соответствует всем предъявляемым требованиям, используют *прямое титрование, при котором* титрант непосредственно добавляют к титруемому веществу до достижения точки эквивалентности:

$$C_н (T) \cdot V(T) = C_н (X) \cdot V(X).$$

Если реакция, необходимая для определения, отвечает не всем требованиям, то применяют способ обратного или косвенного титрования. В случае *обратного титрования (по остатку)* к определяемому веществу добавляют заведомый избыток титранта, реагирующего с исследуемым веществом в стехиометрическом количестве, проводят реакцию до конца, а затем количество непрореагировавшего титранта определяют другим стандартным раствором. Этот способ используют, если скорость прямой реакции мала или не удается подобрать индикатор.

В данном случае принцип эквивалентности устанавливается между количеством эквивалентов трех веществ и выражением закона эквивалентов имеет следующий вид:

$$C_н (T_1) \cdot V(T_1) = C_н (X) \cdot V(X) + C_н (T_2) \cdot V(T_2)$$

Если реакция нестехиометрична или протекает очень медленно, применяют также *способ титрования заместителя или косвенное титрование*. К анализируемому раствору добавляют вспомогательный реагент, с которым определяемый компонент реагирует стехеометрически, а получающийся в эквивалентном количестве продукт реакции (заместитель) оттитровывают подходящим титрантом.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

В этом случае принцип эквивалентности записывается как для прямого титрования.

По способу фиксирования точки эквивалентности различают: титрование с цветным индикатором, потенциометрическое, кондуктометрическое, фотометрическое титрованием и др.

Экспериментально конец титрования устанавливают по изменению цвета индикатора или какого-либо физико-химического свойства раствора. Резкое изменение свойств системы (pH, электропроводности и т.д.) происходящее от состояния, когда раствор недотитрован на 0,01%, до состояния, когда раствор перетитрован на 0,01%, называется скачком титрования.

Общая схема выполнения титриметрического анализа

1 *Титрант (раствор с известной концентрацией вещества) помещают в бюретку*.

Прежде чем наполнять бюретку раствором необходимо ее тщательно вымыть. Мытье можно считать оконченным только тогда, когда жидкость при выливании стекает со стенок равномерно, нигде не оставляя капель, в противном случае измерение объема происходит с ошибками. Для удаления следов воды бюретку дважды ополаскивают небольшим количеством раствора титранта. Наполняют бюретку через воронку, вставляемую в верхнее отверстие бюретки, после чего воронка должна быть удалена, так как в дальнейшем возможно натекание раствора, который оставался в небольшом количестве между стенками бюретки и носиком воронки, что вызывает погрешность при определении точных объемов титранта. Необходимо внимательно следить за тем, чтобы в нижней узкой трубке не оставалось пузырьков воздуха. Для удаления их открывают зажим и дают жидкости сильной струей вытекать из бюретки в подставленный стакан или колбу. Для титрования растворами веществ, которые разрушают резину (например, раствор иода), пользуются бюретками со стеклянными кранами.

2 *Аликвоту (точный объем) раствора с неизвестной концентрацией вещества помещают в коническую колбу для титрования.*

Перед наполнением пипетки исследуемым раствором ее тщательно моют для удаления жира и других загрязнений и дважды ополаскивают для удаления капель воды исследуемым раствором. После этого, глубоко погрузив нижний конец пипетки в жидкость, с помощью резиновой груши или пипетатора заполняют пипетку раствор так, чтобы уровень жидкости в ней поднялся приблизительно на 2 см выше метки. Затем подняв пипетку на уровень глаз медленно спускают лишний объем жидкости до уровня мениска (при этом уровень прозрачной жидкости определяют по нижнему положению мениска, непрозрачной, темно-окрашенной жидкости - по верхнему положению мениска). Пипетку переносят в заранее приготовленный для этой цели сосуд и, держа ее вертикально, дают жидкости вытечь. По окончании истечения прикасаются кончиком пипетки к стенке сосуда и ждут несколько секунд (например, считают до трех). После

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

этого вынимают пипетку из сосуда, не обращая внимания на остающуюся в ней каплю. Выдувать эту каплю ни в коем случае не следует. Нацело удалить из пипетки остающуюся в ней жидкость все равно нельзя, важно, чтобы количество ее было во всех случаях одинаковым.

3 *Постепенно приливают по каплям раствор титранта к раствору анализируемого вещества*.

По изменению окраски индикатора фиксируют точку эквивалентности. Проводят измерение объема титранта, пошедшего на титрование. Перед началом каждого титрования уровень жидкости доводят до нулевой отметки, ориентируясь на положение мениска. Необходимо помнить, что наиболее точная калибровка бюретки характерна для верхней третьей части ее объема. При отсчетах показаний уровень глаз должен находиться на уровне мениска жидкости. При различном положении глаза наблюдателя, получаемые отсчеты заметно изменяются. Чтобы при отсчетах мениск выступал отчетливее и имел всегда один и тот же вид, полезно сзади бюретки поместить экран из белой бумаги. Следует помнить, что погрешности в отсчетах по бюретке являются одним из важнейших источников ошибок в титриметрии. В процессе титрования раствор титранта из бюретки необходимо добавлять по каплям, с определенной скоростью, постоянно перемешивая раствор. Необходимо следить, чтобы кончик бюретки находился в колбе и добавляемый раствор стекал по стенке колбы без разбрызгивания, это исключает погрешность при измерении объема за счет неучтенного объема капель титранта оставшихся на стенках колбы (т.е. раствор может быть перетитрован). При титровании серии повторных растворов расхождение в объемах титранта не должно превышать 0,05 мл. Это достигается путем титрования с одинаковой скоростью растворов всех повторностей. Обычно результаты первого титрования являются приблизительными и в дальнейших расчетах не участвуют.

По завершению работы, раствор титранта сливают из бюретки, несколько раз промывают ее дистиллированной водой и хранят доверху заполненной водой, для защиты от пыли закрывают стеклянными колпачками или пробирками.

4 Пример выполнения расчетов

Пример 1. Какова нормальность и титр раствора HCl, если на титрование 20,50 мл 0,2000 н. раствора Na_2CO_3 затрачено 18,50 мл раствора соляной кислоты?

Решение

Так как в данном случае применялось прямое титрование, то для расчетов будем использовать следующее выражением закона эквивалентов:

$$C_н\,(T)\cdot V(T) = C_н\,(X)\cdot V(X).$$

$C_н\,(HCl) = C_н\,(Na_2CO_3)\cdot V(Na_2CO_3) / V(HCl) = 0{,}2000 \cdot 20{,}50 / 18{,}50 = 0{,}2216$ н

Зная нормальность раствора, можно рассчитать титр вещества по формуле: $T = N \cdot Мэ /1000$.

$T(HCl) = 0{,}2216\cdot 36{,}5 / 1000 = 0{,}008088$ г/мл

Ответ: 0,2216 н; 0,008088 г/мл.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Пример 2. Сколько граммов CaO содержалось в навеске вещества, если при растворении его в некотором объеме воды на нейтрализацию всего полученного раствора затрачено 12,00 мл 0,2000 М раствора HCl?

Решение

При растворении CaO в воде протекает реакция:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

При этом $nCaO = n\ Ca(OH)_2$

В дальнейшем протекает реакция нейтрализации раствора $Ca(OH)_2$:

$Ca(OH)_2 + 2\ HCl \rightarrow CaCI_2 + 2\ H_2O$

В конце титрования $n_э(HCl) = n_э(Ca(OH)_2) = n_э(CaO)$

$n_э(HCl) = C_н\ (HCl) \cdot V(HCl) = 0{,}2000 \cdot 0{,}012 = 0{,}0024$ моль

$n_э(CaO) = 0{,}0024$ моль; $M_э(CaO) = 56:2=28$

$mCaO = n_э(CaO) \cdot M_э(CaO) = 0{,}0024 \cdot 28 = 0{,}0672$ г

Ответ: 0,0672 г

3 Выбор индикатора. Расчёт индикаторной ошибки титрования

При протекании реакции нейтрализации не наблюдается каких-либо внешних признаков (эффектов), которые можно было бы наблюдать визуально. Поэтому для фиксирования точки эквивалентности необходимо применять соответствующие индикаторы. Последние меняют окраску в зависимости от изменения величины pH раствора, вследствие чего их называют ***pH индикаторами***.

Вещества, которые можно применять в качестве индикаторов, должны удовлетворять определенным требованиям: окраска индикатора должна быть хорошо заметной; цвет индикатора должен резко изменяться в небольшом интервале pH; изменение окраски должно быть обратимым.

Механизм химико-физических процессов, вызывающих изменение окраски индикаторов, оставался неясным до конца XIX столетия и только В. Оствальдом (1894) была предложена ***ионная теория индикаторов***, основанная на теории электролитической диссоциации. Согласно этой теории индикаторы метода кислотно-основного титрования рассматриваются как органические кислоты или основания, у которых цвет недиссоциированных молекул и ионов имеет различную окраску. Так, если взять лакмус, то в водных растворах недиссоциированные молекулы имеют красную окраску, анионы - синюю.

Реакцию диссоциации этого соединения можно выразить следующей схемой:

$$\underset{\text{красное}}{HInd} \leftrightarrow \underset{\text{синее}}{H^+ + Ind^-},$$

т. е. молекулы лакмуса в данном случае играют роль донора протонов, и если к раствору добавить 1-2 капли раствора гидроксида натрия, то OH^- ионы соединяются с H^+ ионами, и образуют молекулу воды. Поэтому равновесие

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

сдвинется вправо и окраска раствора станет синей вследствие появления ионов Ind^-.

При добавлении 1-2 капель раствора соляной кислоты равновесие сместится в сторону образования Hind и раствор приобретет красную окраску. В случае нейтральной реакции молекулы и ионы Hind и Ind^- будут находиться в эквивалентном количестве и цвет раствора будет фиолетовым.

Следовательно, одни индикаторы будут донорами протонов – кислотные индикаторы, а другие могут играть роль акцептора H^+ -ионов, т. е. будут основными согласно схеме:

$$IndOH + H^+ \leftrightarrow Ind^+ + H_2O$$

Индикаторы, имеющие две окрашенные формы, называют **двухцветными** (лакмус, метиловый оранжевый, метиловый красный и др.), а имеющие только одну окраску (одну форму) — **одноцветными** (фенолфталеин).

Ионная теория индикаторов наглядно объясняет механизм изменения окраски их под влиянием ионов H^+ и OH^-, поступающих в раствор. Она допускает и количественную интерпретацию. Ионная теория не дает полного представления о влиянии строения органических веществ на цветность их.

Как известно, окраска органических соединений зависит от наличия в их молекулах особых групп атомов, называемых «носителями цвета» - *хромофорами*.

Так, например, хромофорами являются карбонильные группы, расположенные в определенной последовательности, нитрогруппа $O = N \rightarrow$, которая может переходить в нитрозогруппу HO—N =, азогруппа — N = N —, превращающаяся в гидразогруппу = N—NH —, бензойная группа переходящая в хиноидную и др.

Кроме хромофорных групп, на окраску веществ влияет наличие и других групп, которые усиливают интенсивность окраски первых. К этим группировкам атомов относятся гидроксильная группа OH^-, аминогруппа — NH_2, эфирная группа —O—CH_3, радикальная группа —C_2H_5 и др. Эти группы называются *ауксохромными*.

Дальнейшие, более глубокие исследования механизма действия индикаторов показали, что ионная теория Оствальда не полностью раскрывает действительное положение вещей. Как выяснилось, окраска индикаторов зависит не только от диссоциации (ионизации) молекул индикатора, но и от их структуры и наличия в них хромофорных и ауксохромных группировок. Эти положения послужили основанием к возникновению новой теории индикаторов— ***хромофорной***.

Согласно основным ее положениям, вследствие изменения pH раствора происходит внутримолекулярная перегруппировка атомов, а как результат этого - изменение окраски раствора. Эта перегруппировка атомов — явление обратимое и носит название **таутомерной изомерии**. Следовательно,

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

индикаторы могут находиться в двух таутомерных формах и одна форма (в зависимости от величины pH) может переходить в другую.

По современным представлениям, наиболее вероятной является *ионно-хромофорная теория индикаторов*, согласно которой изменение окраски индикаторов вызывается присоединением к молекуле их ионов H^+ или отнятием (отщеплением) ионов H^+, что в свою очередь влечет за собой изменение структуры молекулы индикаторов. Таким образом, две рассмотренные теории фактически объединяются в одну ионно-хромофорную. Кроме изложенных теорий, существуют координационно-ионная, хинофенолятная и др.

Изменение окраски раствора индикатора при титровании связано с увеличением или уменьшением концентрации ионов H^+ и OH^-, а следовательно, переход цвета полностью зависит от величины pH титруемого раствора.

Выбор индикатора. Прежде чем приступить к титрованию, необходимо рассчитать величину pH, при которой следует закончить процесс титрования. Определяя значение pH в точке эквивалентности и зная pH изменения окраски индикатора, подбирают соответствующий индикатор метода нейтрализации.

Величину pH, при которой заканчивают титрование с данным индикатором, обозначают через ***pT*** и называют ***показателем титрования***. Значение pT для некоторых индикаторов представлены в справочных таблицах. Например, pT метилового оранжевого = 4,0; pT лакмуса = 7,0; pT метилового красного = 5,5; pT фенолфталеина = 9,0.

Так, например, если мы хотим оттитровать раствор уксусной кислоты при помощи раствора гидроксида калия, мы узнаем pH в точке эквивалентности. Эта величина равна 9,0. Следовательно, берем индикатор с интервалом перехода около 9,0. Мы знаем, что таким индикатором является фенолфталеин, область перехода которого 8—10, а pT = 9,0.

Вести титрование в методе нейтрализации необходимо в присутствии индикатора, область перехода которого соответствует скачку pH.

Окраска индикаторов метода кислотно-основного титрования меняется в определенном интервале значений pH, часто не строго в точке эквивалентности, а с некоторыми отклонениями как в ту, так и в другую сторону. Эту погрешность называют ***индикаторной ошибкой титрования.***

Благодаря этой погрешности анализируемый раствор или немного перетитровывают, или недотитровывают, поэтому после окончания титрования смесь содержит свободные ионы H^+ или OH^-.

Различают несколько типов индикаторных ошибок:

1 ***Водородная ошибка титрования*** обусловливается наличием в растворе избытка ионов водорода. Это может быть или в результате недотитрования сильной кислоты сильной щелочью (H^+нед-ошибка), или вследствие перетитрования сильного основания сильной кислотой (H^+пер-ошибка).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Пример 3. Вычислить индикаторную ошибку, если титровать 0,12 н. раствор соляной кислоты 0,12 н. раствором гидроксида натрия с метиловым оранжевым.

Решение:

1. Точка эквивалентности при титровании соляной кислоты HC1 гидроксидом натрия достигается при pH = 7, а титрование заканчивают при pH = 4. Следовательно, раствор по окончании титрования будет содержать некоторое количество ионов H^+ (избыточная кислотность), что и вызовет H^+нед- ошибку.

2. Так как нормальность обоих растворов одинакова, то на реакцию затрачиваются равные объемы кислоты и щелочи. Поэтому объем в конце титрования увеличится в два раза и будет равен 2V′, т. е. V″ = 2V′.

Используя формулу, находим:

$$H^+\text{-ошибка} = \frac{10^{-pT} \cdot V_2'' \cdot 100}{\text{н.} \cdot V_1'} = \frac{10^{-4} \cdot 2V' \cdot 100}{10^{-1} \cdot V'} = -0{,}2\,(\%)$$

Знак «минус» показывает, что анализируемый раствор HC1 недотитрован. Величина 0,2% говорит о том, что погрешность не выходит за допустимые пределы, и, следовательно, индикатор метиловый оранжевый в данном случае применим.

2 Гидроксильная ошибка может быть двух видов: OH^-нед-ошибка и OH^-пер-ошибка.

Пример 4. Рассчитайте индикаторную ошибку титрования 0,1 н раствора соляной кислоты HC1 0,1 н раствором гидроксида натрия NaOH в присутствии фенолфталеина (pT=9).

Решение:

При титровании 0,1 н раствора соляной кислоты HC1 0,1 н раствором гидроксида натрия NaOH в присутствии фенолфталеина титрование заканчивается при pH = pT – 9, т. е, в щелочной среде. Следовательно, при титровании будет иметься некоторый избыток щелочи, что приведет к OH^- ошибке

Пользуясь формулой, имеем:

$$x\text{OH}^-_{\text{-ошибка}} = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot 2V' \cdot 100}{\text{н.} \cdot V'} = \frac{10^{-5} \cdot 2V' \cdot 100}{10^{-1} \cdot V'} =$$

$$= 200 \cdot 10^{-4} = 2{,}20^{-2}, \text{ или } +0{,}02\,\%$$

3 Кислотная ошибка титрования обусловливается наличием в растворе нейтральных молекул слабой кислоты:

$$\text{HAn-ошибка} = 10^{pK\text{-}pT}$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Пример 5. Вычислить ошибку титрования 0,1 н. раствора уксусной кислоты 0,1 н. раствором гидроксида натрия с индикатором метиловым оранжевым.

Решение:

Для выяснения типа ошибки вычисляем pH раствора в точке эквивалентности:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\,\text{p}K + \frac{1}{2}\,c_{\text{соли}} \qquad \text{pH} = 8{,}74$$

При вычислении $C_{соли}$ учитывается увеличение объема раствора в два раза при титровании. Вследствие этого $C_{соли}$ будет равна 0,05 *М.*

Поскольку титрование с метиловым оранжевым заканчивается при pH = 4, то в растворе по окончании титрования будет присутствовать избыточная (неоттитрованная) уксусная слабая кислота, поэтому она вызовет HAn-ошибку.

Используя уравнение:

HAn-ошибка $= 10^{\text{pK - pT}} = 10^{4{,}76 - 4} = 10^{0{,}76}$

и, следовательно, HAn-ошибка = 5,7. Отсюда следует, что неоттитрованная часть уксусной кислоты будет относиться к оттитрованной ее части как 5,7 : 1, т. е. из 6,7 части, взятой для титрования, кислоты останется неоттитрованной 5,4. Выражая ошибку (в %), получим:

6,7 ч. кислоты составляет 100%

5,7 ч. » » x %

$$x = \frac{5{,}7 \cdot 100}{6{,}7} = 84\,(\%)$$

Следовательно, титровать уксусную кислоту в присутствии индикатора метилового оранжевого нельзя, так как ошибка во много раз превышает допустимую величину.

При выборе индикатора для титрования слабых кислот сильными основаниями рекомендуется руководствоваться правилом.

Если титрование нужно провести так, чтобы индикаторная ошибка титрования не превышала 0,1%, т. е. чтобы оставшаяся неоттитрованная часть составила не более 0,001 от количества оттитрованной кислоты, нужно, чтобы pT индикатора превышал бы величину pK не менее чем на 3 единицы, т. е. pT ≥, или pK + 3, или $10^{\text{pK-pT}} \leq 10^{-3}$

Пользуясь этим правилом, можно сказать, что для получения хороших результатов уксусную кислоту можно титровать с индикаторами, у которых pT ≥ 7,73. Следовательно, целесообразно использовать индикатор фенолфталеин с pT = 9, крезоловый пурпурный с pT = 8,2.

4 Основная ошибка титрования вызывается присутствием в растворе (после окончания титрования) нейтральных молекул слабого основания.

$$\text{MeOH-ошибка} = \frac{10^{-(14-\text{p}T)}}{10^{-\text{p}K}} = 10^{\text{p}K+\text{p}T-14}$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Следовательно, титрование может быть достаточно точным при условии, если МеОН-ошибка равна или меньше величины 10^{-3},
т. е. рК + рТ - 14 ≤ 3, или рТ ≤ 11 — рК.

4 Сущность потенциометрического титрования. Приборы и оборудование для потенциометрического титрования

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

В случае окислительно-восстановительного титрования, как правило, применяются индифферентные металлические электроды (из платины или золота). Если используются протолитические реакции, индикатором служит стеклянный электрод, потенциал которого зависит от pH среды. Серебряный электрод можно применять при определении ионов Cl^-, Br^-, I^-, CN^- и др., количественно реагирующих с ионами Ag^+. Электродами сравнения в этих методах обычно служат каломельный или хлорсеребряный электроды.

Точку стехиометричности можно определять графическим способом или по значению потенциала, соответствующего этой точке, если кривая потенциометрического титрования хорошо изучена для данного конкретного анализа. Кривые титрования строятся в координатах потенциал — объем раствора реагента. Перегиб на кривой (рисунок 1) отвечает точке стехиометричности. Удобно также пользоваться дифференциальными кривыми титрования (рисунок 2), представляющими зависимость *dE/dV* от объема раствора реагента.

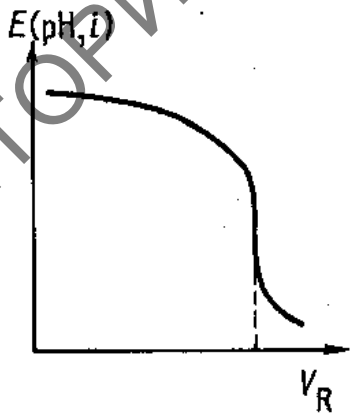


Рисунок 1- Кривая потенциометрического титрования

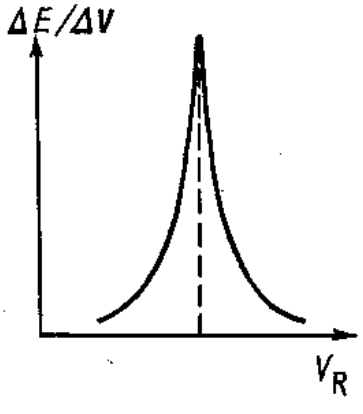


Рисунок 2 - Дифференциальная кривая потенциометрического титрования

В процессе потенциометрических измерений ток между электродами не протекает (процессы на электродах находятся в состоянии равновесия) и

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

изменение концентраций определяемых компонентов за счет электродных процессов практически не имеет места.

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

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лекция 7

Нагревание, упаривание и выпаривание

1.Нагревание и нагревательные приборы (электрические, газовые, жидкостные). Правила безопасной эксплуатации электрических и жидкостных нагревательных приборов.

2. Прокаливание как один из видов нагревания. Современное оборудование для озоления.

3. Выпаривание и упаривание, техника операций.

1 Нагревание и нагревательные приборы. Правила безопасной эксплуатации электрических и жидкостных нагревательных приборов.

Подводом или отводом тепла достигаются перегонка, возгонка, образование и затвердевание расплавов, вымораживание, кристаллизация и т. п. Нагревание является важнейшим средством регулирования скорости и направления протекания реакций.

Лабораторные нагревательные приборы подразделяют на электрические, газовые и жидкостные. Наибольшее распространение находят электрические приборы.

По способу преобразования электрической энергии в тепловую, они относятся преимущественно к приборам сопротивления. Их действие основано на выделении теплоты при прохождении тока по нагревательному элементу, выполненному из проводников с большим омическим сопротивлением. Количество выделяемой теплоты возрастает при увеличении силы тока и сопротивления проводника.

Характер теплообмена зависит от типа прибора и его температурного режима. В высокотемпературных приборах тепловая энергия передается главным образом излучением нагревателей или стенок рабочего пространства, и, частично, путем конвекции и теплопроводности.

В низкотемпературных приборах (сушильных шкафах и термостатах) материал нагревается, главным образом, благодаря конвекции движущегося нагретого воздуха. Поэтому для равномерного нагрева должна быть обеспечена циркуляция воздуха внутри рабочего пространства.

В печах (электрошкафах), в рабочем пространстве которых создан вакуум, теплопередача конвекцией отсутствует, и материал нагревается только излучением.

В жидкостных термостатах равномерный теплообмен обеспечивается принудительной циркуляцией с помощью мешалок, имеющих привод.

Электропечи сопротивления

Лабораторные печи сопротивления подразделяются на камерные, трубчатые и шахтные. К электропечам сопротивления относятся также сушильные электрошкафы.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Основные технические показатели электропечей сопротивления — размеры рабочего пространства, максимальная температура нагрева и пределы диапазона регулирования температуры.

Для обеспечения безопасности работающих в лаборатории **работа с незаземленными электропечами запрещается.**

Электропечи сопротивления камерные лабораторные типа СНОЛ предназначаются для проведения различных термических процессов и аналитических работ в стационарных условиях до 900—1100°С.

Печи состоят из металлического корпуса, в верхней части которого находится рабочая камера, в нижней - пусковая и контрольно-регулировочная аппаратура. Контроль и регулирование температуры осуществляются показывающим и регулирующим прибором, который связан с термопарой, установленной в нагревательной камере. Автоматическая регулировка температуры (± 10 °С).

Электропечи сопротивления трубчатые лабораторные типа СУОЛ предназначены для проведения различных термических процессов в лабораторных условиях при температуре до 1250 °С. Автоматическое поддержание и регулирование температуры в диапазоне 400—1250 °С с точностью ± 10 °С осуществляется показывающим и регулирующим милливольтметром от термопары, установленной в пространстве между нагревателем и защитной керамической трубой.

Электропечи сопротивления шахтные лабораторные типа СШОЛ предназначены для плавки металлов и термообработки различных материалов при температуре до 1250°С в лабораторных условиях. Электропечи состоят из прямоугольного корпуса, выполненного из тонколистовой стали, в котором размещены камеры нагрева и блок управления. Точность автоматического регулирования температуры ±2°С.

Малогабаритные тигельные печи являются разновидностью электропечей типа СШОЛ и служат для тех же целей.

О температуре тигельной печи (в °С) можно судить приближенно **по цвету** нагретого муфеля:

Начало красного каления	около	520
Темно-красное каление	»	700
Ярко-красное каление	»	950
Желтое каление	»	1100
Ослепительно-белое каление	»	1500

Сушильные электрические шкафы предназначены для сушки различных материалов, определения влажности твердых материалов, суховоздушной стерилизации стеклянной и металлической посуды и др. работ, требующих нагревания до 100-350 °С и автоматической регулировки температуры с точностью ±2-3°С. Они представляют собой теплоизолированные металлические камеры прямоугольной или круглой формы с полками для просушиваемых материалов.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Во всех сушильных шкафах заданная температура поддерживается автоматически с помощью терморегулятора. Нагреватель сушильных электрических шкафов рассчитан на рабочее напряжение 220 В. Пределы регулирования температуры от 40 до 200 °С с точностью ±1 °С.

Термостаты - электронагревательные приборы, в рабочем пространстве которых с высокой точностью поддерживается определенная температура. В зависимости от среды, заполняющей термостат, они подразделяются на воздушные и жидкостные.

Воздушные термостаты предназначены для проведения различных работ в интервале температур 20-80 °С. Температура внутри термостата регулируется нагревом водяной рубашки. Заданная температура с точностью +0,1°С поддерживается терморегулятором.

Жидкостный термостат представляет собой бачок, наполненный рабочей жидкостью (вода, масло). Теплота подводится нагревателем, а отводится холодильником, расположенным в жидкости. Постоянная температура в рабочем пространстве обеспечивается перемешиванием жидкости мешалкой и поддерживается автоматически с помощью терморегулятора.

Для работы при температуре ниже температуры проточной водопроводной воды в комплект ультратермостата входит специальное устройство - охладитель. В качестве хладоносителя используются лед или твердый диоксид углерода («сухой лед»),

Рабочая жидкость охлаждается за счет перекачивания ее через змеевик, установленный в сосуде с хладоносителем.

Состав рабочей жидкости зависит от заданной температуры термостатирования:

	Рабочая жидкость
От 0 до 5-8˚С	30% раствор глицерина в воде
От 5-8 до 75-80˚С	Дистиллированная вода
От 75—80 до 150°С	80% раствор глицерина в воде

Приборы для прямого нагревания жидкостей

Прямое нагревание жидкостей большей частью осуществляется с помощью закрытых электрических нагревателей (электроплитки, колбонагреватели, электрокипятильники погруженные).

Электроплитки, как и другие настольные электронагревательные приборы, следует ставить на лист теплоизолирующего материала.

Жидкость в толстостенном сосуде или в сосуде из материала, плохо проводящего тепло, нельзя нагревать на электроплитке.

Выпускают ***колбы с прямым электрообогревом***. Нагревательный элемент встроен в дно колбы и присоединяется непосредственно к источнику тока. Для нагревания веществ в круглодонной стеклянной посуде применяют ***электрические колбонагреватели*** с закрытыми и открытыми нагревателями. Они имеют конусообразное углубление в середине. По

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

поверхности конуса расположена нагревательная спираль, почти целиком погруженная в керамику.

Прямой нагрев жидкости может быть также осуществлен ***теплоизлучателями***. Когда требуется не очень интенсивное нагревание (например, при перегонке диэтилового эфира), в качестве теплоизлучателей можно применять электрические лампы накаливания.

Для обогревания перегонных и реакционных колб применяют инфракрасные излучатели. Подобные излучатели применяются также для высушивания твердых тел и испарения жидкостей. В зависимости от конструкции лампы и расстояния между ней и нагреваемым предметом можно варьировать температуру от 40 до 200 °С. Применение инфракрасных излучателей особенно удобно при работе с огнеопасными веществами.

Нагревательные бани

В тех случаях, когда необходимо вести нагревание в течение длительного времени при определенной температуре, обычно применяют различные нагревательные бани. В зависимости от теплоносителя, различают бани воздушные, жидкостные, металлические, солевые, песчаные, паровые.

Жидкостные бани. В качестве теплоносителей для жидкостных бань используют воду и водные солевые растворы, минеральные масла, силиконовое масло, глицерин, три-о-крезилфосфат, дибутилфталат, фосфорную кислоту и др. Теплоноситель помещают в металлические кастрюли или специальные сосуды, закрываемые сверху набором металлических колец (конфорок). Это дает возможность подобрать нужный диаметр отверстия бани, когда необходимо погрузить нагреваемый сосуд в жидкий теплоноситель.

1. Водяная баня пригодна для нагревания веществ почти до температуры кипения воды (до 100 °С) и для перегонки жидкостей, кипящих при температуре не выше 80 °С.

Растворяя в воде некоторые соли (NaCI, $CaCl_2$ и др.), можно значительно повысить температуру нагревания. Так, при заполнении бани насыщенным раствором NaCI можно повысить температуру до 108°С, а 50% раствор $CaCl_2$ позволяет доводить ее до 130 °С.

Однако необходимо помнить, что водные растворы солей обладают серьезными недостатками: они усиливают коррозию металлических стенок бань, а при охлаждении часто затвердевают, при этом стеклянный нагреваемый сосуд может быть раздавлен, если его не вынули из бани до ее охлаждения.

Нагревание на водяной или водно-солевой бане сосудов со щелочными металлами категорически запрещается!

2. Масляные бани применяются для нагревания в интервале температур 100-240°С. В качестве теплоносителя чаще всего используют минеральное масло с температурой воспламенения не ниже 300 °С. Необходимо, чтобы масла были стойкими в требуемом интервале температур, нетоксичными, прозрачными, легкодоступными, с возможно

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

более низким давлением пара, малой вязкостью, высокой удельной теплоемкостью. Масла не должны вызывать коррозию металлов. Нагревание на масляной бане следует проводить в вытяжном шкафу. В масляную баню необходимо поместить контрольный термометр, на котором красной чертой отмечена температура, выше которой нагревать опасно. Баню заполняют маслом до половины объема, так как при нагревании масло расширяется, избыток масла может перелиться через край и воспламениться. Нагреваемый сосуд помещают в баню таким образом, чтобы уровень вещества в сосуде был на одном уровне с маслом. При нагревании необходимо следить за тем, чтобы в масло не попала вода или другая низкокипящая жидкость, т.к. при этом масло начинает сильно пениться, разбрызгиваться и может воспламениться. По окончании нагревания сосуд вынимают из горячей бани.

Требованиям безопасности в наибольшей степени отвечает *цилиндровое масло-52* («Вапор»). *Вазелиновое масло* сильно дымит уже при 200°С и при длительном пользовании окрашивается в желтый цвет и становится вязким. Более эффективным теплоносителем является *силиконовое масло*, которое можно нагревать до 300°С без заметного изменения цвета и вязкости при длительном пользовании.

Три-о-крезилфосфат, кипящий при 410 °С (с разложением), более устойчив, чем минеральные масла и глицерин, безопасен в пожарном отношении и может быть нагрет до 300 °С без заметного изменения цвета и свойств.

Солевые бани используют для нагревания до температур, превышающих 300°С.

Солевая баня, заполненная смесью 48,7% (масс.) $NaNO_3$ и 51,3% KNO_3, применима в интервале температур от 230 до 500°С, а баня, заполненная смесью 40% $NaNO_2$, 7% $NaNO_3$ и 53% К NO_3 - от 150 до 500°С.

При работе с солевыми банями нужно учитывать следующее: нагреваемые сосуды должны быть из термически устойчивого стекла; сосуды погружают в жидкий расплав, а вынимают из еще горячего расплава; попадание горючих органических веществ в расплав нитратов и нитритов вызывает мгновенное воспламенение, причем горение может принять характер взрыва.

Металлические бани используют для тех же целей, что и солевые. В качестве теплоносителей используют низкоплавкий сплав Вуда (50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn и 12,5% Cd) с Тпл=65,5°С или сплав Розе (50% Bi, 25% Pb и 25% Sn) с Тпл=94°С. Металлические бани обладают сравнительно низкой температурой плавления, а высокая теплопроводность металлов способствует очень быстрой передаче тепла.

Недостатки металлических теплоносителей: высокая плотность и окисление при повышенной температуре в присутствии воздуха (образующиеся оксиды загрязняют поверхность нагрева и ухудшают теплоотдачу). По окончании нагрева колбу и термометр вынимают из еще горячего сплава (прежде чем он затвердеет). Работа с металлическими банями должна производиться в вытяжном шкафу.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Песчаные бани используются для осторожного нагревания до высокой температуры. В металлическую чашку, дно которой покрыто слоем сухого мелкозернистого песка, помещают нагреваемый сосуд и засыпают его со всех сторон песком (часто по ошибке пытаются поместить сосуд в уже наполненную песком баню). Песчаную баню нагревают пламенем газовой горелки или электрической плиткой.

Полусферическая форма песчаной бани для круглодонных колб предпочтительнее плоской формы. Песчаные бани прогреваются неравномерно, вследствие чего при работе с ними трудно поддерживать постоянную температуру. Ценное преимущество песчаных бань – это химическая индифферентность; они значительно безопаснее соляных бань.

2 Прокаливание как один из видов нагревания. Современное оборудование для озоления

Прокаливанием называют операцию нагревания твердых веществ до высокой температуры (выше 400° С) с целью: а) освобождения от летучих примесей; б) достижения постоянной массы; в) проведения реакций, протекающих при высоких температурах; г) озоления после предварительного сжигания органических веществ.

Нагревание до высокой температуры проводят в печах (муфельных или тигельных). На рисунке 1 представлен один из вариантов современных муфельных печей.

Рисунок 1 - Муфельная печь СНОЛ 7,2/1100 ВО

Если приходится что-либо прокаливать в фарфоровом или шамотном тигле, то тигель нагревают постепенно: вначале на небольшом пламени, потом пламя понемногу увеличивают. Во избежание потерь при прокаливании тигли обычно закрывают крышками. Если в таком тигле приходится что-либо озолять, то сначала при слабом нагревании сжигают вещество в открытом тигле и уже после этого закрывают тигель крышкой.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Для разложения и минерализации проб растительного, животного происхождения, почвенных образцов и др. используют современные минерализаторы (рисунок 2).

Рисунок 2 - Блоки минерализации

3 Выпаривание и упаривание, техника операций

При работе как с водными, так и неводными растворами нередко возникает необходимость в выделении растворенного вещества или повышении его концентрации в растворе.

Выпаривание и перегонка основаны на одном и том же принципе - разделении веществ вследствие их различной летучести. Однако эти операции различаются по технике проведения. Основная цель перегонки - получение дистиллята, а выпаривания - выделение нелетучего остатка или повышение концентрации раствора.

Выпаривание и концентрирование растворов можно проводить при комнатной, повышенной температуре, при температуре кипения растворителя, при атмосферном и пониженном давлении. Скорость испарения жидкости зависит не только от температуры и давления, но и от площади поверхности испарения, интенсивности перемешивания и скорости газа, омывающего поверхность испаряющейся жидкости. При выпаривании и концентрировании растворитель может либо улетучиваться, либо улавливаться.

Упариванием называется частичное отделение растворителя от растворенного вещества путем перегонки. В результате увеличивается концентрация вещества в растворе. Чем больше разница в летучести, тем меньше потери растворенного вещества при упаривании.

*Упаривание при нормальном давлении***.** В случае водных растворов нелетучих веществ упаривание ведут при кипячении в открытых сосудах, используя плоские стеклянные или кварцевые, фарфоровые или платиновые чашки.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Во избежание перегрева жидкости и внезапного ее вскипания в сосуд для выпаривания помещают «кипелки». Если из раствора в процессе упаривания начинает выделяться твердое вещество, то «кипелки» перестают действовать. Перегрев жидкости в этом случае можно предотвратить, пропуская через жидкость ток газа или перемешивая ее. Удаление паров воды можно ускорить, пропуская ток подогретого воздуха над поверхностью жидкости или отсасывая пары.

Для небольших количеств растворов удобно удалять растворитель, поглощая его пары адсорбентом. Наиболее употребительные поглотители:

- для паров воды: H_2SO_4 (конц.), гидроокись калия, P_2O_5, силикагель, перхлорат магния;
- для паров эфира, спирта: силикагель, H_2SO_4 (конц.), парафин;
- для паров бензина, бензола, хлороформа: парафин, силикагель;
- для паров летучих оснований: H_2SO_4 (конц.);
- для паров летучих кислот: гидроокиси калия, натрия и Na_2CO_3.

Упаривание в вакууме протекает при более низкой температуре, чем при нормальном давлении, скорость упаривания выше, снижается вероятность загрязнения пылью и влагой из воздуха. Однако увеличивается опасность улетучивания нужного вещества.

Наиболее эффективный способ удаления воды и растворителей при низких температурах — *упаривание с помощью роторных (пленочных) испарителей* (рисунок 3). Колба с упариваемой жидкостью, вращающаяся в наклонном положении вокруг своей оси, присоединена к водяному холодильнику или к охлаждаемой льдом ловушке и далее к источнику вакуума. При вращении колбы на ее внутренней поверхности постоянно образуется пленка жидкости, а внешняя поверхность равномерно нагревается на бане. В этих условиях перегрев и вскипание жидкости исключается, а испарение протекает очень быстро. Скорость упаривания водных растворов в вакууме водоструйного насоса из колбы вместимостью 1 л составляет около 500 мл/ч.

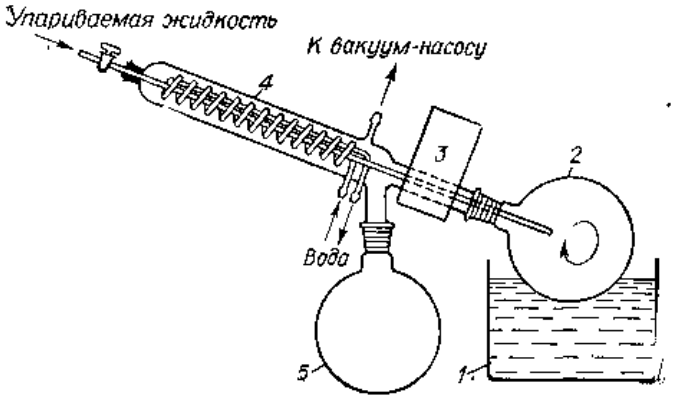


Рисунок 3 - Роторный испаритель

1-водяная баня, 2- вращающаяся колба для упаривания, 3-мотор и уплотнение, 4-водяной холодильник, 5-приемник дистиллята

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лекция 8

Средства и приборы для охлаждения и высушивания веществ

1. Средства и приборы для охлаждения, характеристика и приготовление охладительных смесей
2. Характеристика осушителей по способу связывания влаги. Основные вещества-осушители, применяемые в лабораторной практике
3. Физические способы высушивания: вакуум-сушка, вымораживание, использование инфракрасных ламп, азеотропная сушка, высушивание нагреванием

1 Средства и приборы для охлаждения, характеристика и приготовление охладительных смесей

При перегонке, экстракции и ряде других процессов газы и пары охлаждают при помощи разнообразных холодильников.

Для охлаждения до -20°С можно использовать обычные водяные холодильники, через которые пропускают концентрированный раствор NaCI, этиловый спирт или другую жидкость, которую предварительно охлаждают, пропуская жидкость через спиральную трубку, погруженную в сосуд Дьюара с охладительной смесью.

Низкую температуру охлаждающей смеси получают при помощи твердого диоксида углерода – «сухого льда» (до -80°С) или жидкого азота (до -195,8°С). Жидким воздухом и в особенности кислородом, как правило, редко пользуются, они образуют с горючими веществами взрывоопасные смеси.

Охлаждающие смеси обычно готовят в стеклянном сосуде Дьюара.

Водные растворы, где допустимо небольшое разбавление, можно быстро охладить, добавляя кусочки чистого льда (полученного из дистиллированной воды) непосредственно в реакционную смесь.

Если вещество необходимо охладить до температуры несколько ниже 0°С, то применяют смесь льда (снега) с некоторыми электролитами (соли, кислоты). При контакте электролитов со льдом сначала возникают небольшие количества концентрированных водных растворов, которые замерзают при более низкой температуре, чем чистая вода. Это приводит к ускоренному таянию льда, что сопровождается поглощением тепла.

При отсутствии льда охлаждающую баню можно приготовить, используя высокие теплоты растворения некоторых солей в воде. Так, например, 42,9% раствор $NaNO_3$ понижает температуру до -5,3°С; 60% раствор KSCN – до -23,7°С; 37,5% раствор NH_4NO_3 – до -13,6°С.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

В качестве охлаждающей смеси можно использовать раствор $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ в конц. HC1. При содержании 39 % (масс.) соли температура понижается до -8,1°С; 50,22% соли – до -12,2°С; 63% соли – до -15,3°С.

При растворении 5 масс.ч. $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ в 4 ч. 66 % раствора H_2SO_4 предельно низкая температура достигает -17°С.

2 Характеристика осушителей по способу связывания влаги. Основные вещества-осушители, применяемые в лабораторной практике

Осушение, т. е. удаление следов влаги (или какого-либо другого растворителя), можно производить физическими методами, обычно используемыми для разделения и очистки органических веществ: вымораживанием, экстракцией, высаливанием, фракционной и азеотропной перегонкой, выпариванием, сублимацией, а также с помощью осушающих реагентов, которые удаляют влагу вследствие адсорбции, образования гидратов или химической реакции с водой.

Выбирая способ осушения, следует учитывать агрегатное состояние вещества и его химические свойства, количество удаляемого при сушке вещества и требуемую степень осушения.

Осушающие реагенты. При осушении газов и жидкостей реагенты находятся в непосредственном контакте с осушаемым веществом. При осушении твердых веществ осушитель помещают вместе с веществом в закрытый сосуд (например, в эксикатор).

Необходимо, чтобы осушитель был достаточно устойчив и инертен по отношению к осушаемому веществу, действовал достаточно быстро и имел удобную для избранного способа сушки форму.

Осушающие вещества должны обладать достаточно высокими показателями *осушающей эффективности* и *осушающей емкости.*

Под ***эффективностью осушителя*** понимают достижимую при его использовании степень высушивания данного вещества.

Емкость определяется количеством влаги, связываемой единицей массы осушителя.

Химические осушающие реагенты можно разделить на три основные группы:

1) гигроскопические вещества, образующие с водой гидраты – это безводные соли или низшие гидраты, переходящие при контакте с водой в более устойчивые высшие гидраты;

2) вещества, связывающие воду в результате химической реакции, например некоторые металлы и окислы;

3) вещества, поглощающие воду за счет физической адсорбции, например окись алюминия, силикагель, цеолит.

Вещества, образующие гидраты

Хлорид кальция $CaCl_2$ − наиболее часто используется как наполнитель осушающих трубок и колонок при сушке газов, как

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

поглотительный реагент в эксикаторах и для непосредственного осушения многих органических жидкостей. Хлорид кальция применяют в порошкообразном или прокаленном виде. Хлорид кальция − осушитель средней эффективности. Мало эффективен для осушения HCI, HBr, HI, Br_2, SO_3 и совершенно непригоден для осушения аммиака и аминов, с которыми образует комплексные соединения. Хлорид кальция можно употреблять неоднократно, если его после каждого использования регенерировать прокаливанием.

Концентрированная серная кислота H_2SO_4 − эффективный реагент для осушения газов, с которыми H_2SO_4 не реагирует (H_2, O_2, N_2, Cl_2, CH_4, C_2H_6, CO, HCI, N_2O и др.). Запрещается применять серную кислоту в вакуум-эксикаторах в качестве водопоглощающего средства.

Конц. H_2SO_4 − довольно сильный окислитель, особенно при нагревании. Она окисляет HI и частично HBr (но не HCI) до свободных галогенов. Поэтому ее нельзя использовать для осушения этих веществ, а также H_2S, PH_3, AsH_3, HCN, непредельных углеводородов, аммиака, аминов. Осушающая эффективность H_2SO_4 резко снижается по мере постепенного разбавления ее водой.

Перхлорат магния (ангидрон) $Mg(ClO_4)_2$ − высокоэффективный осушающий реагент, может служить для осушения большинства газов.

Ангидрон применяется для поглощения паров воды в элементном анализе органических веществ, при определении содержания водорода, а также для определения абсолютной влажности воздуха. По эффективности высушивания ангидрон не уступает оксиду фосфора (V), выгодно отличаясь от последнего тем, что применяется в виде зерен, не спекается при поглощении паров воды и не образует в колонке каналов.

При использовании перхлоратов следует иметь в виду, что сильные минеральные кислоты и кислотные оксиды разлагают их с выделением свободной хлорной кислоты, способной взрываться при взаимодействии с осушаемым газом.

Карбонат калия безводный (плавленый поташ) K_2CO_3 применяют для осушения жидкостей и растворов веществ в органических растворителях, когда можно не опасаться щелочности реагента (осушение органических оснований, спиртов и т. д.).

Сульфат натрия безводный Na_2SO_4 − относительно малоэффективный осушитель. Его применяют для осушения растворов органических веществ в неполярных растворителях (бензол, диэтиловый эфир и др.). Получают прокаливанием $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ на металлической сковороде.

Сульфат магния безводный $MgSO_4$ − более эффективный и емкий осушитель, чем безводный Na_2SO_4. Получают прокаливанием $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ при 210−250°C.

Сульфат кальция безводный Ca_2SO_4 по осушающей эффективности сходен с конц. H_2SO_4. Применяют для осушения газов и жидкостей, а также для наполнения эксикаторов.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Гидроксиды натрия и калия NaOH и KOH применяют для наполнения поглотительных трубок, колонок (при осушении газов) и эксикаторов, а также для непосредственного осушения некоторых органических жидкостей. Плавленый NaOH для осушения газов столь же эффективен, как и гранулированный $CaCI_2$. Эффективность плавленого KOH во много раз больше эффективности NaOH.

Гидроксиды щелочных металлов часто используются для одновременного поглощения H_2Oи CO_2.

Вещества, связывающие воду в результате химической реакции

Оксид фосфора (V) P_4O_{10} − исключительно эффективный осушающий реагент, однако очень неудобен в обращении. Под действием паров воды порошок P_4O_{10} превращается в тягучую клейкую массу, покрытую непроницаемой вязкой пленкой, что создает большое сопротивление току газа.

Оксиды кальция и бария CaO и BaO рекомендуются исключительно для осушения низших спиртов, в которых образующиеся гидроксиды кальция и бария нерастворимы.

Натрий − весьма эффективный реагент для осушения углеводородов, простых эфиров и др. Поверхность металла быстро покрывается слоем гидроксида, и дальнейшее осушение замедляется. Поэтому стремятся вносить металл с возможно большей удельной поверхностью, например в виде тонкой проволоки. Натрий можно применять для осушения жидкостей, содержащих лишь незначительное количество воды.

Гидрид кальция CaH_2 – очень эффективный осушающий реагент. Его реакция с водой протекает необратимо в широком интервале температур.

Гидрид лития-алюминия $LiAlH_4$ − один из наиболее эффективных осушающих реагентов. Его применяют только для полного удаления следов влаги из органических жидкостей.

Вещества, связывающие воду в результате адсорбции

Преимущество сорбентов заключается в том, что они доступны, большей частью химически инертны по отношению к осушающему газу, не создают значительного сопротивления току газа (при использовании их в зерненом виде) и легко регенерируются нагреванием в токе сухого воздуха.

Крупнозернистый активный оксид алюминия (алюмогель)− более эффективный осушающий реагент, чем силикагель. По осушающей активности цеолиты намного превосходят алюмогель и силикагель.

3 Физические способы высушивания: вакуум-сушка, вымораживание, использование инфракрасных ламп, азеотропная сушка, высушивание нагреванием

Способы осушения газов

1. ***Вымораживание.*** Высокой степени высушивания газов можно достичь, охлаждая их до низкой температуры. Газ пропускают через трубку,

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

погруженную почти до дна вымораживающего сосуда. Сосуд охлаждают смесью твердой углекислоты с ацетоном или жидким азотом. Метод вымораживания незаменим в случае, когда осушитель может загрязнить газ или реагировать с ним.

2. ***Применение осушающих реагентов***. Обычно в колонках осушают газ с помощью хлорида кальция, оксида фосфора (V) P_2O_5, гидроокиси натрия и калия, перхлората магния и др. Чтобы предотвратить унос частиц осушителя током газа, в местах входа и выхода газа помещают тампоны стеклянной ваты. Для осушения газов жидкими реагентами, например серной кислотой, употребляют различные типы промывных сосудов. Наиболее тщательно газы удается осушить в промывных склянках со стеклянной пористой пластиной. При необходимости одновременно с осушкой газа провести его очистку от примесей используют поглотители.

Степень осушения газа зависит от свойств осушителя, толщины слоя и величины поверхности осушителя, соприкасающейся с газом. Осушение газов твердыми реагентами проводят обычно в поглотительных устройствах (абсорберах), изображенных на рисунке 1.

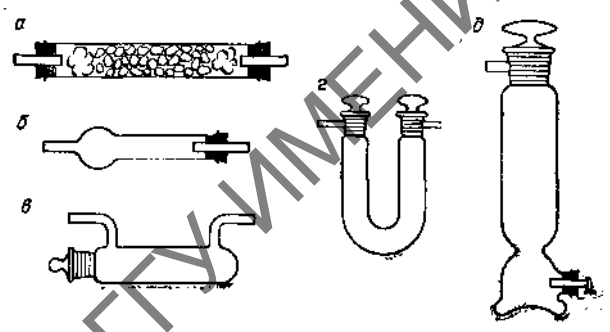


Рисунок 1 – Поглотительные устройства для осушения газов реагентами:
а – горизонтальная осушительная трубка; б, г – хлоркальциевые трубки; в – утка для сушки газа над слоем P_4O_{10}, д – осушительная колонка

Для осушения газов концентрированной H_2SO_4 используют сосуды для жидких промывателей (рисунок 2).

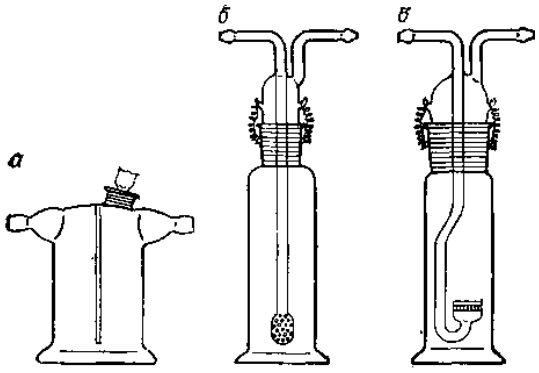


Рисунок 2 – Сосуды для жидких промывателей:
а – склянка Тищенко; б – с распыляющей насадкой; в – с изогнутым газопромывателем

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

При этом необходимо обеспечить хороший контакт газа с осушающим реагентом и следить за тем, чтобы капельки реагента не уносились током газа. Это достигается подбором высоты осушающего слоя и скорости газа. Эффективные приборы для промывки газов − поглотительные колонки с орошаемой насадкой из обрезков стеклянных трубок, стеклянных колец или шариков. Преимущество колонок с орошаемой насадкой проявляется в том, что не приходится создавать заметного избыточного давления для прохождения газа.

На рисунке 3 представлена поглотительная колонка с самоорошением для очистки газа. Газ проходит в трубку 1, дополнительный поток газа поступает в трубку 2. Увлекая в тройнике капельки жидкости, газ гонит их цепочкой по трубке 4 вверх. Выходя из узкого отверстия над насадкой 3, пузырьки газа лопаются и разбрызгивают жидкость по насадке. Стекающая жидкость отделяется от газа в приемнике и снова возвращается в цикл. Трубку 4, в которой поднимается цепочка пузырьков, делают узкой, так как в противном случае цепочка будет рваться.

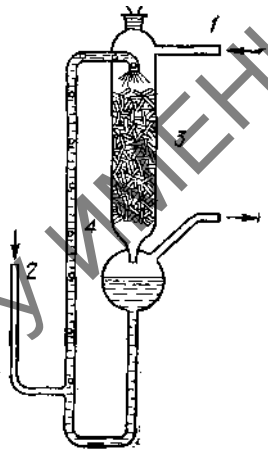


Рисунок 3 – Колонка с самоорошением:
1, 2 − трубки для ввода газа; 3 − насадка; 4 − трубка

Для высушивания газов (паров) наибольшее значение имеют адсорбенты (оксид алюминия, силикагель, цеолиты). Безводный силикагель, содержащий немного хлорида кобальта, окрашен в синий цвет, а при насыщении влагой становится розовым. Таким образом, по внешнему виду сорбента, находящегося в осушительной колонке, можно судить о его пригодности для дальнейшего высушивания.

Способы осушения жидкостей

Жидкости, содержащие относительно большие количества воды, высушивают в два этапа: сначала физическими методами, а затем досушивают с помощью химических осушающих реагентов и адсорбентов.

1 Фракционная перегонка. Условием успешного высушивания перегонкой на колонке является большая разница температур кипения

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

осушаемой жидкости и воды (для жидкостей, не образующих с водой азеотропных смесей).

2 Азеотропная перегонка. Часто органические жидкости образуют с водой двойные или тройные азеотропные смеси с температурой кипения более низкой, чем температуры кипения отдельных компонентов. Очень важное значение при этом имеет *азеотропная сушка*. Для этого к высушиваемому веществу добавляют соединение, образующее с водой азеотропную смесь и желательно не смешивающееся с водой на холоду (например, бензол). Затем смесь нагревают, отгон конденсируют в нисходящем холодильнике и собирают в градуированную емкость. Вода, образующая с бензолом азеотропную смесь (т. кип. смеси - 69°С, воды - 100°С, бензола - 80°С), разделяется в приемнике на два слоя. Таким способом можно не только высушить вещество, контролируя момент окончания выделения воды, но и наблюдать за течением реакций, при которых выделяется вода, а также отгонкой воды смещать равновесные реакции в желаемом направлении. Наиболее часто для отделения воды при азеотропной сушке используют бензол, ксилол, толуол, хлороформ и четыреххлористый углерод. При этом не надо забывать, что $CHCI_3$ и CCI_4 тяжелее воды.

3 Экстракция. Этот способ применяют в сочетании с азеотропной перегонкой. К органической жидкости, содержащей воду, прибавляют такое количество несмешивающегося с водой растворителя, чтобы отделился водный слой. После этого остаток воды из органического слоя удаляют азеотропной перегонкой.

4 Высаливание. Некоторые органические вещества, содержащие воду, можно высушить, добавляя электролит, не растворяющийся в органическом растворителе, но растворяющийся в воде. При этом отслаивается органическая фаза, которую отделяют декантацией. Эффективность метода невелика.

Осушающие реагенты. Чаще всего органические жидкости осушают в условиях их непосредственного контакта с осушающим агентом. Осушители, образующие с водой концентрированные растворы, например хлорид кальция, поташ, едкий натр, едкое кали, прибавляют к веществу частями, а образующийся раствор реагента в воде отделяют в делительной воронке. Слишком большое количество осушителя вызывает потерю вещества. Осушающие агенты должны быть инертны к осушаемому веществу, не должны в нем растворяться и должны иметь, возможно, большую осушающую эффективность. Во всех случаях можно употреблять сульфаты натрия, магния и кальция.

Эффективна сушка газов и жидкостей *цеолитами* – кристаллическими пористыми алюмосиликатами. Промышленность выпускает четыре типа цеолитов – А, Х, Y, М, имеющих различное кристаллическое строение. В цеолиты могут быть включены различные катионы. Марки цеолитов в зависимости от катионов обозначаются так: КА, NaA, CaM, NaX, KY, CaY.

Цеолиты имеют поры различной величины (в зависимости о марки цеолита), в которые попадают небольшие молекулы и задерживаются там за

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

счет адсорбционных сил. Размеры входных отверстий (в нм) NaA – 0,4; CaA – 0,5; CaX – 0,8; NaX –0,91. Вода имеет размер молекулы около 0,3 нм и удерживается цеолитами всех марок. Необходимо подбирать цеолит такой марки, чтобы не задерживалось осушаемое вещество (размеры молекул вещества должны быть больше размера пор цеолита).

Цеолиты при прокаливании теряют абсорбированную воду и восстанавливают свои осушающие свойства. Для осушки газов и жидкостей применяют всегда свежепрокаленные цеолиты. Прокаливают цеолиты в муфельном шкафу несколько часов при 300–350°С, охлаждают до 100–150°С и помещают в банку с притертой пробкой.

Осушаемая жидкость медленно (2–3 капли в секунду) проходит снизу вверх через слой цеолита в колонке и собирается в приемнике (рисунок 4).

Сушка цеолитами, как правило, дает очень хорошие результаты, с их помощью содержание воды можно снизить до 0,01%. Но так как емкость цеолитов невысока (около 5 воды на 100 г цеолита), то лучше использовать их для сушки растворителей с невысоким (до 1%) содержанием влаги.

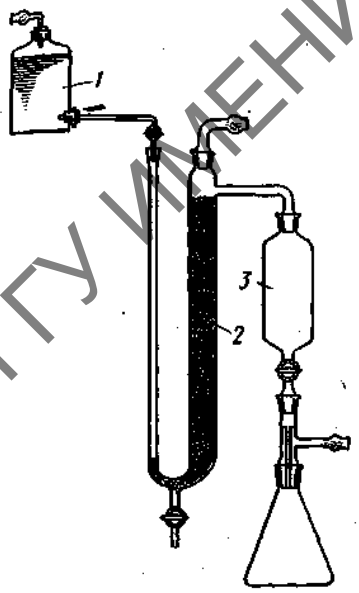


Рисунок 4 – Колонка для высушивания жидкостей с помощью цеолитов
1 – сосуд с осушаемой жидкостью; 2 – колонка с цеолитом;
3 – приемник для сухой жидкости

Способы осушения твердых веществ

Осушение твердых веществ основано на испарении влаги при комнатной температуре, при нагревании или охлаждении ниже 0°С.

Осушение воздухом. Кристаллические вещества сушат обычно на открытом воздухе. Для этого их рассыпают тонким слоем на стеклянной пластинке, лучше на пористой. При повышенной температуре можно сушить в сушильных шкафах. Для обезвоживания веществ воздухом, осушаемыми химическими реагентами, используют эксикаторы.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Осушаемое на воздухе вещество целесообразно покрывать фильтровальной бумагой, чтобы защитить его от пыли и механических загрязнений. Кроме того, надо учитывать фотохимическое действие освещения на продукт. Так, многие бромиды при высушивании на воздухе желтеют под действием света.

Высушивание твердых веществ в лабораторных условиях осуществляется также в эксикаторах. Осушающий реагент подбирают в зависимости от химических свойств высушиваемого вещества. Чаще всего на дно эксикатора помещают безводный $CaCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$, P_4O_{10}, плавленый КОН, силикагель, цеолиты. Для удаления остатков углеводородных растворителей в качестве заполнителя для эксикатора применяют парафиновые стружки или полоски фильтровальной бумаги, пропитанные расплавленным парафином.

Твердые вещества, устойчивые термически, могут быть высушены в сушильных шкафах. В сушильных шкафах нельзя удалять летучие вещества, например остатки летучих органических растворителей, так как смесь паров растворителя с воздухом может взорваться при контакте с проволочной спиралью нагревателя, и нельзя высушивать низкоплавкие вещества.

При высушивании мелкокристаллических веществ на их поверхности может образоваться плотная корка, значительно снижающая скорость осушения. В этих случаях осушаемое вещество в процессе сушки следует многократно перемешивать. Вещества, легко разлагающиеся или изменяющиеся при нагревании до 100°С, следует сушить в вакуум-сушильных шкафах.

В лабораторной практике применяют сушильные установки в которых в качестве источника тепла используют инфракрасные лампы. Инфракрасные лучи с длиной волны 1000−3000 нм обладают достаточной проникающей способностью и не вызывают химических изменений в осушаемом веществе. Сушка происходит при более низкой температуре и быстрее, чем при обычном нагревании веществ.

Сушка в вакууме. Сушка в вакуум-эксикаторах значительно эффективнее. В качестве осушителей берут окись фосфора (V) P_2O_5, хлорид кальция, плавленую гидроокись калия, силикагель и т. п. Для вакуумной сушки небольших количеств при повышенной температуре удобно устройство, известное под названием «пистолет для сушки» (рисунок 5), вещество нагревают парами кипящей жидкости, осушающий реагент помещают в специальную колбу в нагреваемой части прибора.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

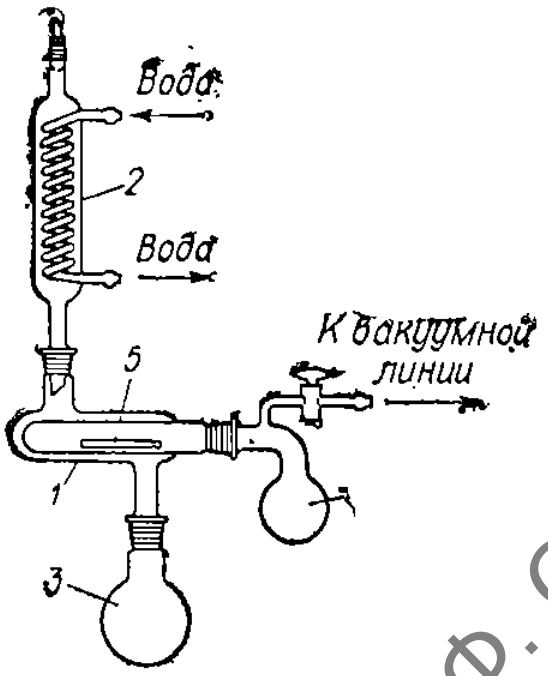


Рисунок 5 - «Осушительный пистолет» ПСВ:
1 − сосуд; 2 − обратный холодильник; 3 − колба; 4− реторта; 5−фарфоровая лодочка

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лекция 9

Фильтрование, центрифугирование, декантация, перегонка и возгонка, экстракция и перекристаллизация веществ

1. Сущность метода и техника фильтрования. Факторы, влияющие на процесс фильтрования. Основные фильтрующие материалы.

2. Техника проведения декантации

3. Центрифугирование. Лабораторные центрифуги и правила их эксплуатации.

4. Перегонка: простая при атмосферном давлении, дробная, в вакууме, с водяным паром. Ректификация в колонках.

5. Возгонка: при атмосферном давлении, в вакууме, в токе инертного газа.

6. Сущность метода экстракции. Виды экстракции. Основные понятия и законы метода экстракции. Правила подбора экстрагентов.

7. Кристаллизация: сущность метода, техника проведения основных этапов кристаллизации. Простая и дробная перекристаллизация. Выбор растворителей. Способы отделения и очистки кристаллов.

8. Методы определения чистоты вещества.

1 Сущность метода и техника фильтрования. Факторы, влияющие на процесс фильтрования. Основные фильтрующие материалы

Фильтрование – процесс отделения взвешенных твердых частиц в жидкостях или газах. Жидкость или газ с находящимися в них частицами твердого вещества пропускают через пористый материал (фильтр), размеры пор которого столь малы, что задерживают частицы твердого тела. Фильтровать можно водные и неводные растворы, а при соблюдении определенных условий и расплавы (воск, парафин и др.).

Фильтрующие материалы по физическим свойствам подразделяются на сыпучие (кварцевый песок) и пористые (фильтровальная бумага, ткани прессованное стекло, неглазурованные фарфоровые фильтровальные тигли и пластинки, керамические фильтры и т.д.).

Фильтровальная бумага отличается от обычной тем, что она не проклеена, более чиста по составу и волокниста. Из бумаги изготавливают простые и складчатые фильтры (рисунки 1, 2). На складчатом фильтре фильтрование идет быстрее, так как его поверхность в два раза больше, чем у простого фильтра.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

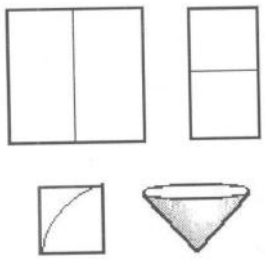


Рисунок 1 - Порядок складывания простого фильтра

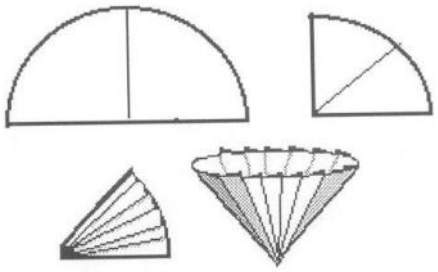


Рисунок 2 - Изготовление складчатого фильтра

На процесс фильтрования влияют следующие факторы: величина пор фильтра; размер отделяемых твердых частиц смеси; вязкость жидкости; давление, под которым проходит процесс.

Размеры пор определяют способность фильтра задерживать твердые частицы различной крупности, а также его производительность, т.е. количество жидкости, которое может быть отделено в единицу времени. Величина пор определяет плотность фильтра. Выпускают бумажные фильтры разной плотности с соответствующей оклейкой упаковки:

а) «розовая лента» (d пор – 10 nm) – быстрофильтрующие;

б) «белая лента» (d пор – 3 nm) – фильтры средней плотности;

в) «синяя лента» (d пор – 1–2,5 nm) – самые плотные фильтры для фильтрования мелкозернистых осадков.

Нередко даже самый плотный фильтр не позволяет получить прозрачный раствор. В таком случае мутный раствор повторно фильтруют через тот же фильтр, поскольку отложившийся осадок создает дополнительный плотный слой, или для фильтрования используют двойной фильтр.

Кроме перечисленных выше, выпускаются обезжиренные фильтры «желтая лента».

На процесс фильтрования влияют *вязкость жидкости* и *разность давлений* по обе стороны фильтра. Чем выше вязкость жидкости, тем труднее ее фильтровать. Так как вязкость жидкости понижается с повышением температуры, то горячие жидкости легче фильтровать, чем холодные. Фильтрование вязких жидкостей часто можно облегчить, разбавляя их растворителем, который по окончании фильтрования можно легко отогнать. Чем больше разность давлений, тем выше скорость фильтрования. Поэтому фильтрование часто проводят при уменьшенном или избыточном давлении. При фильтровании под давлением студнеобразных осадков поры фильтров легко забиваются и фильтрование прекращается. В данном случае предпочтительнее фильтрование при обычном давлении, не смотря на длительность процесса.

Фильтрование идет тем легче, чем больше разница в *размере твердых частиц* и пор фильтра. Для фильтрования коллоидных растворов применяют

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

ультрафильтры или увеличивают размеры частиц путем коагулирования (например, при кипячении и обработке солями тяжелых металлов). Для фильтрования белковых и слизистых веществ лучше применять слой целлюлозной массы.

При фильтровании иногда следует учитывать адсорбционные явления, т.е. удерживание веществ, например красителей, на твердой поверхности фильтрующего материала.

Следует помнить следующие *правила фильтрования при обычном давлении:*

1. Величина фильтра должна быть соразмерна с количеством осадка. Осадок должен занимать не больше половины объема фильтра.

2. При складывании фильтра необходимо следить, чтобы не прорвалась его верхушка.

3. Уровень фильтра в воронке должен быть всегда ниже края воронки (минимум на 1-3 мм).

4. Фильтр должен плотно прилегать к стенке воронки, конец носика которой при фильтровании должен касаться стенки стакана (рисунок 3).

5. Перед фильтрованием фильтр следует смочить, а при необходимости промыть его два-три раза дистиллированной водой или чистым растворителем.

6. Жидкость необходимо сливать на фильтр при помощи стеклянной палочки; уровень жидкости не должен доходить на 3-5 мм до края фильтра.

7. При фильтровании должен соблюдаться принцип непрерывности, т.е. процесс нельзя прерывать.

8. После окончания фильтрования осадок на фильтре промывают чистым растворителем или водой; при этом жидкость добавляют небольшими порциями и только тогда, когда предыдущая порция растворителя стекла достаточно полно.

9. При фильтровании огнеопасных жидкостей рядом не должно быть зажженных горелок.

10. Фильтрование летучих и ядовитых веществ проводят в вытяжном шкафу.

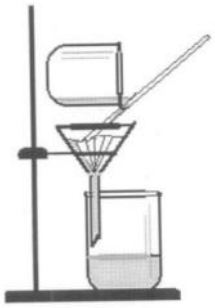


Рисунок 3 - Фильтрование через стеклянную воронку с фильтром

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

2 Техника проведения декантации

Разделение веществ можно проводить, применяя декантацию. ***Декантация*** – это сливание жидкости с отстоявшегося осадка. Для декантации удобно применять специальные колбы и стаканы (рисунок 4). Для сливания большого количества раствора используют специальные приспособления для переливания (рисунок 5).

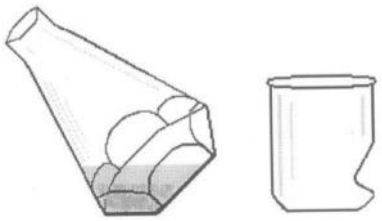


Рисунок 4 – Посуда для промывания осадков с применением декантации

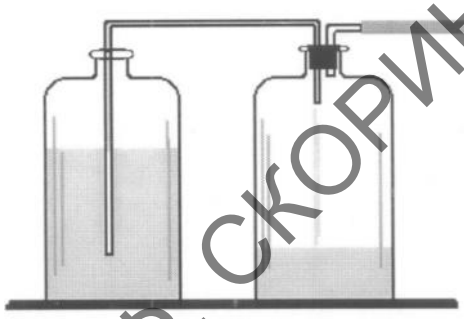


Рисунок 5 - Приспособление для перекачивания оставшихся растворов

Декантацией удается более полно промыть осадок, а скорость фильтрования промывного раствора без осадка значительно увеличивается. Промывание с применением декантации заключается в том, что осадок, подлежащий промыванию, заливают дистиллированной водой или специальной промывной жидкостью, взбалтывают и дают отстояться. Отстоявшуюся (надосадочную) жидкость осторожно сливают при помощи стеклянной палочки на фильтр в воронке так, чтобы осадок оставался в колбе или стакане. Операцию повторяют несколько раз до тех пор, пока в стекающей жидкости не будут обнаруживаться отмываемые ионы. После этого осадок водой или промывной жидкостью количественно переносят на фильтр, через который сливали промывную жидкость.

3 Центрифугирование. Лабораторные центрифуги и правила их эксплуатации

Центрифугами называют устройства для разделения с помощью интенсивного вращения дисперсных жидких или эмульсионных систем с неоднородным удельным весом.

Сам процесс называется ***центрифугированием***. Для его осуществления используются физические свойства центробежной силы, при которой частицы с малым удельным весом находятся ближе к вращающейся оси ротора. Фракции, у которых удельный вес больше, концентрируются на расстоянии от нее.

В процессе центрифугирования разделение происходит намного быстрее, чем при декантации, фильтровании или отжиме.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Для разделения смеси частиц необходимо выбрать набор условий, таких как скорость вращения, время центрифугирования и радиус ротора. Для сферических частиц скорость осаждения (седиментации) зависит не только от ускорения, но и от радиуса и плотности частиц, а так же от вязкости среды, в которой производится осаждение образца.

Центрифугирование можно разделить на два вида: препаративное и аналитическое.

Препаративное центрифугирование используется в случае, когда необходимо выделить часть образца для дальнейших исследований. Этот метод применяется для выделения клеток из суспензии, биологических макромолекул и т.д.

Аналитическое центрифугирование применяется для изучения поведения биологических макромолекул в центробежном поле. Данный метод позволяет получать данные о массе, форме и размерах молекул, находящихся в относительно небольших объемах образца.

В повседневной практике работы в лаборатории чаще всего встречается препаративное центрифугирование.

Центрифуги широко используются для лабораторных исследований – промышленных, сельскохозяйственных, научных, медицинских, там, где есть потребность в получении высокоточных и надежных результатов.

Эффективность центрифуги оценивают при помощи ***фактора разделения***, который напрямую зависит от радиуса вращения ротора и частоты его оборотов:

$$\Phi = \frac{\omega^2 \times R}{g}$$

где $\omega = (\pi \times n)/30$ - угловая скорость ротора (барабана), рад/с;

R – внутренний радиус ротора, м;

g – ускорение свободного падения, м /$с^2$;

n – частота вращения, мин $^{-1}$.

Центрифуги классифицируют:

1. *По значению фактора разделения*: нормальные центрифуги ($\Phi < 3000$) и сверхцентрифуги ($\Phi > 3000$).

Нормальные центрифуги применяют для разделения суспензий, сверхцентрифуги – для разделения эмульсий и тонкодисперсных суспензий. Нормальные центрифуги могут быть фильтрующими и отстойными, а сверхцентрифуги – только отстойными.

2. *По характеру работы*: осадительные и фильтрующие.

3. *По режиму работы*: непрерывного действия и периодического действия.

4. По назначению: общелабораторные, учебные, специализированные.

В общелабораторных центрифугах с естественным охлаждением ротор функционирует как вентилятор. Воздух из помещения засасывается в центрифугу и после циркуляции выходит обратно через имеющиеся отверстия. При этом температура разделяемого содержимого и ротора будет

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

комнатной или чуть выше.

Центрифуги для учебных заведений используются с целью проведения биологических, химических опытов в ходе выполнения практических и лабораторных работ в школах, колледжах и высших учебных заведениях. Для них характерны невысокие скорости вращения, а также повышенные требования к безопасности.

Узкоспециализированные центрифуги разработаны с учетом индивидуальной специфики каждой отрасли.

5. По функциональности и скорости вращения ротора:

- низкоскоростные, с частотой вращения ротора до 25000 об/мин;
- скоростные суперцентрифуги – со скоростью вращения до 40000 об/мин;
- высокоскоростные ультрацентрифуги – свыше 40000 об/мин.

В свою очередь все вышеперечисленные виды центрифуг могут быть препаративными или аналитическими.

Другим критерием функциональности можно считать наличие или отсутствие модуля охлаждения

При необходимости проводить исследования в условиях низких температур (до минус 20°С) используются центрифуги с принудительной системой охлаждения со встроенным компрессионным рефрижератором. Задавая температуру охлаждения, следует учитывать температуру замерзания разделяемых систем, устанавливая минимальное значение на 3-4 °С ниже критического показателя. В противном случае велик риск замораживания материала, растрескивания пробирок и разрушения самого ротора, что может привести к серьезным поломкам всего устройства.

6. По месту расположения в пространстве: настольные, подстольные, стационарные (напольные) центрифуги.

Как правило, центрифуги весом до 100 кг считаются настольными. Их установка происходит на устойчивых горизонтальных поверхностях, расположенных в лабораториях. Ножки таких устройств должны быть противоскользящими. Для нормального функционирования и работоспособности настольной центрифуги необходимо обеспечить свободное пространство вокруг нее в пределах как минимум 30 см. Нежелательно устанавливать более одной центрифуги на поверхность стола, так как возможный диссонанс в амплитуде колебаний при их одновременной работе может привести к чрезмерным вибрациям.

Подстольные центрифуги обычно снабжены колесиками и имеют фиксирующие тормоза. Все необходимые кнопки управления расположены сверху на крышке. Высота подобного агрегата не превышает 70 см, что позволяет ее разместить в небольшом пространстве с минимальными потерями полезных площадей. Такие машины актуальны в передвижных лабораториях или госпиталях.

Напольные центрифуги – это стационарные устройства, обычно используемые на промышленных объектах.

6. Классификация по размеру зависит от объема ротора:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Малые и микроцентрифуги используются в качестве настольных устройств и работают с относительно небольшим количеством материала. Для выполнения более интенсивных и масштабных работ существуют стационарные, напольные или встроенные центрифуги повышенной производительности.

При центрифугировании следует помнить следующие правила:

1. Не следует наливать в пробирки слишком много жидкости; пробирки наполняют так, чтобы расстояние от края до уровня жидкости было не меньше 10 мм.

2. Пробирки после наполнения жидкостью должны иметь одинаковую массу. Для выравнивания массы пробирок используют специальные весы для уравновешивания центрифужных пробирок. Уравновесив первую пару пробирок, одну из них вынимают и помещают в гнездо центрифуги, а другую оставляют на весах как эталон для уравновешивания остальных.

3. За состоянием центрифуги следует постоянно наблюдать; недопустимо ее загрязнение, особенно движущихся частей.

4. После отключения хода крышку центрифуги поднимают только после полной ее остановки.

4 Перегонка: простая при атмосферном давлении, дробная, в вакууме, с водяным паром. Ректификация в колонках

Одним из способов очистки веществ является ***перегонка***, или ***дистилляция***. Сущность перегонки состоит в переводе жидкого вещества в пар и конденсации последнего в жидкость.

Перегонку чаще всего применяют для очистки веществ или для разделения смесей веществ с различной температурой кипения. При перегонке чистого вещества температура кипения постоянна (состав жидкости и пара одинаков). Это используется для характеристики вещества (определение температуры кипения) и для контроля за его чистотой.

Перегонку можно использовать также для очистки твердых веществ с низкой температурой плавления и сжиженных газов.

Поведение смесей жидких веществ при перегонке зависит от их взаимной растворимости. Различают три случая:

1) жидкости взаимно нерастворимы (перегонка с водяным паром);

2) жидкости ограниченно растворяются друг в друге и при определенном соотношении образуют две фазы. Образование двух фаз особенно нежелательно при фракционной перегонке. До тех пор, пока перегоняемые смеси состоят из двух фаз их поведение совершенно аналогично поведению системы двух взаимно несмешивающихся жидкостей;

3) жидкости смешиваются в любом соотношении; состав паров такой смеси зависит от взаимодействия молекул отдельных компонентов.

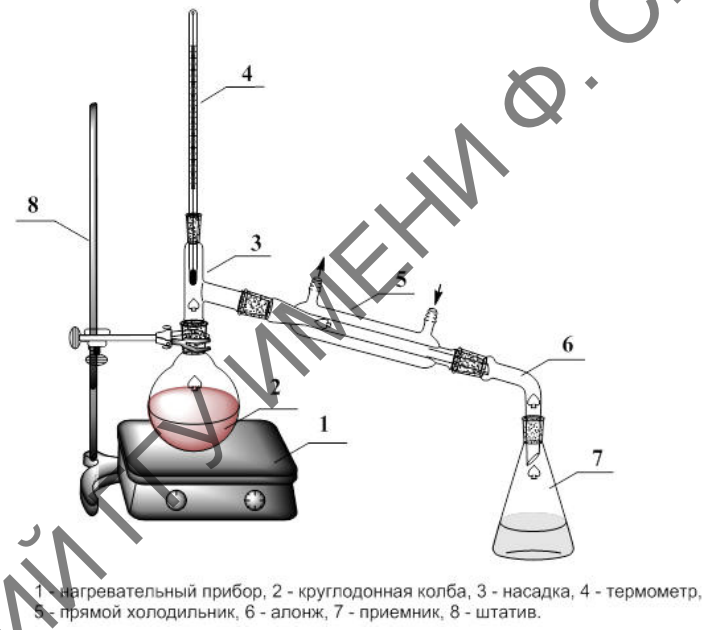
Различают несколько способов перегонки: простая, дробная (фракционная и ректификационная), вакуумная, перегонка с водяным паром.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

При ***простой перегонке*** полного разделения удается достичь лишь в том случае, когда примесь совершенно нелетучая или разница в температурах кипения разделяемых компонентов достаточно велика (не менее 100° С). Для разделения компонентов смеси с меньшей разницей в температурах кипения применяют ***фракционную перегонку***. Рекомбинацией фракций и повторной перегонкой можно увеличить эффективность разделения. Фракции отбирают по температуре кипения дистиллята, которая в течение процесса перегонки непрерывно повышается.

Вещества, которые во время кипения при атмосферном давлении частично или полностью разлагаются, ***перегоняют в вакууме***.

Простая перегонка при атмосферном давлении. Простейший прибор для перегонки состоит из перегонной колбы, холодильника, алонжа и приемника (рисунок 6).



1 - нагревательный прибор, 2 - круглодонная колба, 3 - насадка, 4 - термометр, 5 - прямой холодильник, 6 - алонж, 7 - приемник, 8 - штатив.

Рисунок 6 – Прибор для простой перегонки веществ

Термометр, показывающий температуру кипения перегоняемой жидкости, размещают так, чтобы шарик ртути находился чуть ниже боковой трубки и полностью омывался парами. Водяное охлаждение применяют при перегонке жидкостей, кипящих до 120°С (для холодильников из иенского стекла - до 140-150°С). При перегонке веществ с более высокой температурой кипения подачу холодной воды прекращают и охлаждают пары только нагретой водой, имеющейся в рубашке холодильника. При температуре кипения перегоняемой жидкости выше 160°С пользуются воздушным холодильником.

Чтобы перегоняемая жидкость не перегревалась, перед началом перегонки в колбу помещают несколько «кипелок», их вносят в колбу до начала нагревания, иначе жидкость при кипении может выбросить.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Перегонную колбу нагревают так, чтобы перегонка проходила постепенно. Только в этом случае по показанию термометра можно судить о температуре кипения отгоняемой фракции. Скорость перегонки выбирают обычно такую, чтобы в секунду стекало не больше 1-2 капель дистиллята. При слишком интенсивной перегонке в колбе создается повышенное давление, и измеряемая температура не соответствует температуре кипения данной фракции при атмосферном давлении. При перегонке чистого вещества температура кипения в течение всего процесса остается постоянной и только к концу перегонки, когда пары несколько перегреваются, она возрастет на 1-2° С. *Заметное повышение температуры в процессе перегонки свидетельствует о том, что отгоняется смесь веществ.*

Фракционная (дробная) перегонка является способом разделения гомогенной смеси жидких веществ, имеющих различную температуру кипения. Выделение отдельных компонентов смеси – *фракций*, выкипающих в определенном обычно заранее заданном интервале температур, относится к фракционной перегонке.

Чтобы простой перегонкой смеси двух веществ получить более или менее чистое вещество, отгоняемый дистиллят разделяют по температурам кипения на несколько фракций, чаще, всего на три: головную, среднюю и остаток. Головную фракцию вновь перегоняют; при этом новая головная фракция обогащается низкокипящим компонентом. Остаток после второй перегонки первой головной фракции смешивают со средней фракцией от первой перегонки и продолжают разгонку. Снова отбирают три фракции (по температуре кипения). Остаток после этой перегонки обогащен высококипящим компонентом и по составу соответствует остатку от первой перегонки. Поэтому обе фракции соединяют вместе и снова разгоняют. Повторяя такие операции несколько раз, получают головную и остаточную фракции, кипящие при постоянной температуре, т. е. практически чистые вещества. Средняя фракция уменьшается с каждой перегонкой и обогащается компонентами с промежуточной температурой кипения, если они имеются.

Такой способ разгонки называется фракционной (или дробной) перегонкой. Однако она трудоемка, связана с большими потерями и позволяет разделять смеси веществ лишь с достаточной разницей в температуре кипения. Для разделения смеси жидкостей чаще всего применяют дефлегматоры (рисунок 7).

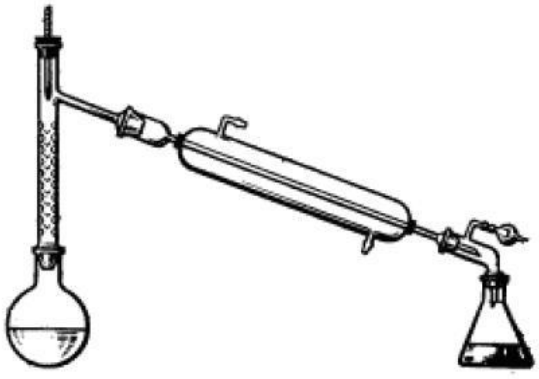


Рисунок 7 –Установка для фракционной перегонки жидких веществ

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Вакуумная перегонка, или перегонка при пониженном давлении, применяется в тех случаях, когда вещество кипит при очень высокой температуре или при температуре кипения претерпевает какие-либо изменения. Различают вакуум-перегонку при умеренном разрежении и перегонку в высоком вакууме. Второй метод применяют для разгонки органических веществ, имеющих молекулярную массу до 1200, или для низкомолекулярных термически нестойких веществ. Чем больше разрежение, создаваемое внутри прибора, тем больше уверенности в том, что отделяемое вещество не будет изменяться химически, и тем ниже температура, при которой оно будет перегоняться.

В вакууме температура кипения веществ ниже, чем при атмосферном давлении. Например, вещества, кипящие с разложением при 350 °С и 760 мм рт. ст., можно перегнать без разложения приблизительно при 160-210 °С и 10 мм рт.ст. При вакуумной перегонке вещества в меньшей степени подвержены действию кислорода. В некоторых случаях снижение давления при перегонке сопровождается увеличением относительной летучести и тем самым улучшением разделения веществ. Наконец, перегонкой в вакууме иногда удается предотвратить образование азеотропных смесей.

Вакуум можно создать при помощи водоструйного насоса или специальных вакуум-насосов. Главное требование при проведении вакуум-перегонки является полная герметичность аппарата. Поэтому наиболее удобно применять приборы, собранные со шлифами.

В отношении аппаратуры и методики проведения процесса вакуумная перегонка несколько отличается от перегонки при атмосферном давлении (рисунок 8).

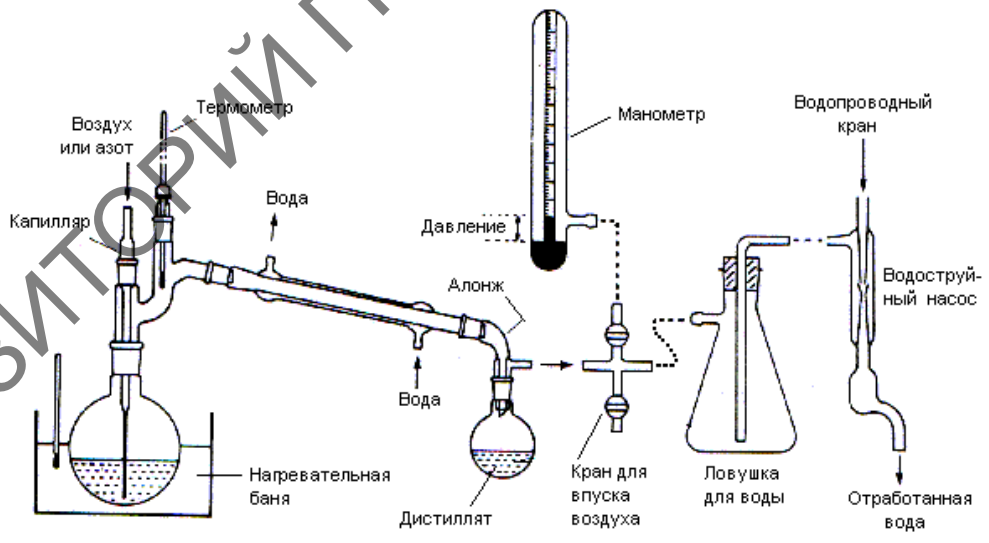


Рисунок 8 –Установка для вакуумной перегонки

Чаще всего применяют колбы с насадкой Клайзена, имеющие круглую, а при меньших размерах аппаратуры — грушевидную форму. В прямое горло вставляют тонкооттянутый капилляр, в боковое горло — термометр, шарик которого должен находиться чуть-чуть ниже отводной трубки. Боковое горло

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

колбы Клайзена препятствует перебрасыванию перегоняемой жидкости в приемник. Для предупреждения перегрева при вакуумной перегонке чаще всего применяют капилляры, почти касающиеся дна колбы. Эти капилляры пропускают в вакууме постепенный поток мелких пузырьков воздуха или инертного газа, чем обеспечиваются непрерывное перемешивание перегоняемой жидкости и равномерность кипения.

Чтобы отбирать фракции, не отключая вакуума и не прерывая работы колонки, пользуются различными специальными устройствами. К наиболее простым из них относится так называемый «паук» — модификация алонжа, позволяющая простым поворотом сменить приемник, в который собирают дистиллят.

Перегонка с водяным паром отличается от простой перегонки тем, что может быть избирательной, так как одни нерастворимые вещества перегоняются с паром, а другие – нет. Она значительно эффективнее при очищении продуктов реакции, загрязненных значительным количеством смолистых веществ. Некоторые соединения перегоняются настолько медленно, что возможно разделение смесей на узкие фракции. Перегонять с водяным паром можно не только жидкие вещества, но и кристаллические. При этом нужно внимательно следить, чтобы форштос холодильника не слишком забивался кристаллами, выделяющимися при охлаждении паров.

Перегонку с паром применяют:

1) для разделения смесей веществ, из которых только одно летуче с водяным паром;

2) для очистки веществ от смолистых примесей;

3) если она обеспечивает более полное разделение летучих веществ, нежели перегонка под уменьшенным давлением.

Перегонку с водяным паром можно делать как при атмосферном давлении, так и в вакууме. Перегретый водяной пар позволяет отгонять вещества с довольно низкой упругостью паров.

Водяной пар получают в паровике, который должен быть снабжен доходящей почти до самого дна предохранительной трубкой. Через трубку при охлаждении парообразователя может поступать воздух. Чтобы избежать значительного увеличения объема перегоняемой жидкости за счет конденсации водяных паров, между парообразователем и перегонной колбой иногда помещают водоотделитель. В большинстве случаев целесообразно подогревать перегонную колбу, следя за тем, чтобы содержимое колбы имело постоянный объем. Трубка, по которой пар поступает в колбу, должна доходить до самого ее дна. Это позволяет наиболее экономно расходовать водяной пар. Для перегонки небольших количеств хорошо зарекомендовал себя прибор, изображенный на рисунке 9.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

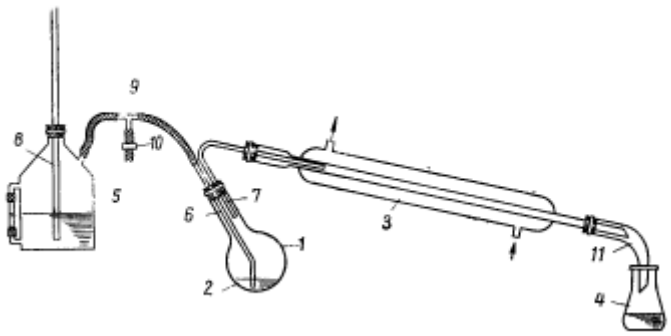


Рисунок 9 –Установка для перегонки с водяным паром:
1 — круглодонная колба с длинным горлом; 2 — перегоняемое вещество и вода; 3 — холодильник; 4 — приемник; 5— парообразователь; 6 — трубка, по которой поступает пар; 7 — пароотводная трубка; 8 — предохранительная трубка; 5 — тройник; 10 — винтовой зажим; 11 — алонж

При перегонке с перегретым водяным паром между источником пара и перегонной колбой включают пароперегреватель - спиральную металлическую трубку, которую нагревают пламенем горелки.

Азеотропная перегонка. Многие вещества, взятые в определенном соотношении, образуют друг с другом азеотропные (нераздельнокипящие) смеси. Азеотропная смесь не разделяется перегонкой на компоненты, так как жидкая смесь и пары над ней имеют одинаковый состав.

К числу известных азеотропных смесей принадлежат, например, концентрированная бромистоводородная кислота, имеющая постоянную температуру кипения 126° С - максимальная температура кипения по сравнению с обоими компонентами смеси (бромистый водород и вода), и 96%-ный этиловый спирт - т. кип. 78,15°С - минимальная температура кипения.

Ректификация в колонках является видом дробной перегонки. Для разделения жидкостей в этом методе используются ректификационные колонки, в которых создается ряд последовательных фазовых равновесий между стекающим обратно конденсатом – *флегмой* и поднимающимся вверх паром в условиях известного температурного градиента по всей длине колонки. В лабораторных условиях создать достаточно эффективную колонку довольно трудно. Здесь используют различного типа дефлегматоры, эффективность которых тем выше, чем больше площадь их поверхности. В промышленности разделение жидких веществ производят именно в ректификационных колонках. Дефлегматоры и ректификационные колонки сконструированы так, чтобы обеспечить ряд частичных конденсаций пара и частичного испарения конденсата. Одна перегонка с дефлегматором заменяет серию последовательных перегонок из обычной перегонной колбы. Если температура пара понижается, то часть его конденсируется, превращаясь в жидкость, обогащенную сравнительно высококипящим веществом В, а оставшийся пар обогащается веществом А, кипящим при более низкой температуре.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Прибор для ректификации (рисунок 10) состоит из колбы (или куба) для испарения жидкости, колонки, головки колонки (в ней измеряется температура, конденсируются пары, разделяется конденсат на флегму и дистиллят).

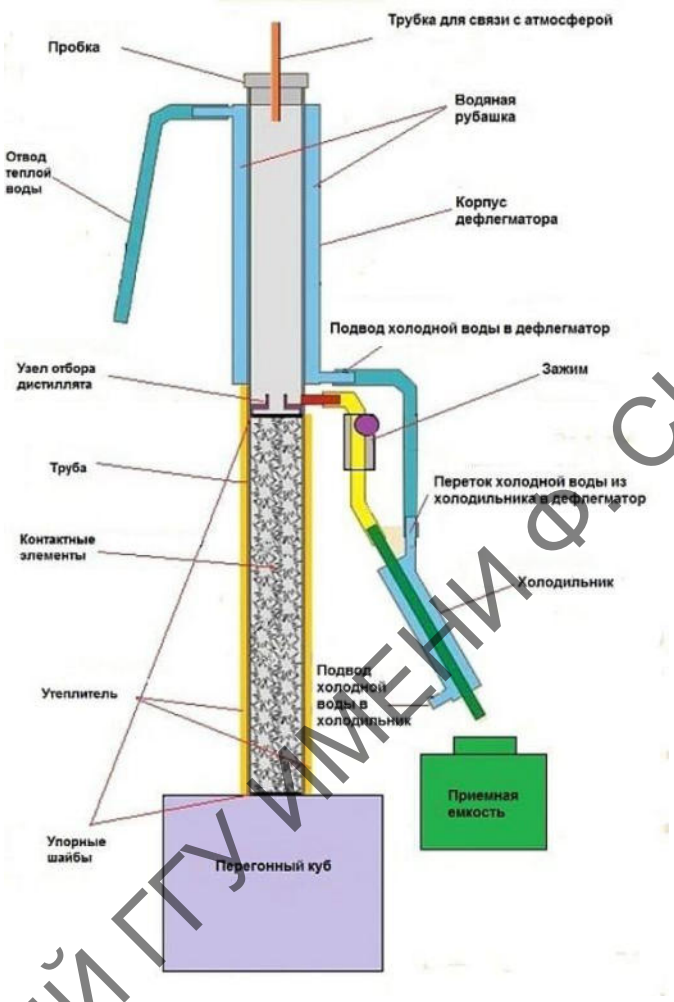


Рисунок 10 – Рефракционная колонка

Главная часть колонки - длинная вертикальная трубка, заполненная специальной насадкой, через которую проходят пары и частично конденсируются. Конденсат стекает обратно в колбу. В колонке стекающая вниз жидкость тесно соприкасается с поднимающимся вверх паром, при этом пары обогащаются более летучим компонентом А, а конденсат - менее летучим компонентом В. Таким образом, уже в самом дефлегматоре или колонке комбинируется повторная ректификация и дефлегмация в течение одной перегонки.

Для хорошего разделения смеси при такой перегонке необходимо соблюдать следующие условия:

1) из дефлегматора или колонки все время должно возвращаться в колбу (перегонный куб) относительно большое количество жидкости;

2) жидкость и пар должны хорошо перемешиваться;

3) нужна большая активная поверхность соприкосновения жидкости и пара.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

5 Возгонка: при атмосферном давлении, в вакууме, в токе инертного газа

Возгонка или ***сублимация*** - это процесс при котором кристаллическое вещество, нагретое до температуры ниже его температуры плавления, переходит в парообразное состояние, минуя жидкое, а затем оседает на холодной поверхности в виде кристаллов.

Часто возгонка служит превосходным средством очистки твердого органического вещества от смолистой примеси, отделить которую путем кристаллизации очень трудно, а прибегнуть к перегонке невозможно, так как вещество разлагается при температуре кипения и даже плавления. Преимущество очистки твердых веществ возгонкой по сравнению с кристаллизацией заключается в большем выходе чистого вещества и простоте аппаратуры, а также в том, что очищенное вещество свободно от загрязнений, которые даже при тщательной кристаллизации попадают в конечный продукт (волокна фильтровальной бумаги, мелкие частицы угля, остатки растворителя). Метод особенно удобен для очистки веществ, образующих сольваты или гидраты.

Нагревать вещество в процессе возгонки нужно медленно, лучше всего на бане, как уже небольшое перегревание может способствовать быстрому температурному разложению вещества.

Процесс можно проводить под атмосферным давлением, при пониженном давлении, а также в токе инертного газа.

Возгонка при атмосферном давлении. Характер образующегося сублимата в значительной степени зависит от температуры конденсации паров очищаемого вещества. Чем ниже температура охлаждающего устройства (холодильника), тем тверже и мельче образующиеся кристаллы. Наилучшая форма кристаллов сублимата достигается в том случае, когда температура конденсирующей поверхности лишь немного ниже температуры плавления вещества. Для очистки веществ возгонкой используют различные устройства (рисунок 11).

Рисунок 11 – Установка для проведения возгонки при атмосферном давлении

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

При относительно невысоких температурах возгонки применяют водяное охлаждение, а при высоких обычно достаточно воздушного. Так, например, для возгонки йода иногда используют прибор, состоящий из двух пришлифованных полусферических частей, из которых верхняя часть служит холодильником.

Возгонка при пониженном давлении (в вакууме) применяется тогда, когда возгоняемые вещества малолетучи. Возгонка в вакууме протекает быстрее и более эффективна, чем возгонка при обычных условиях. Приборы для возгонки в вакууме весьма просты. Простейший прибор может быть изготовлен из пробирки для отсасывания и обычной пробирки с подводящей и отводящей трубками для воды. Пробирка с водой выполняет в данном случае роль холодильника. Боковой отвод пробирки для отсасывания присоединяют к водоструйному насосу через предохранительную склянку.

Возгонка в токе инертного газа используется в том случае, если возгонка при обычном давлении протекает медленно из-за медленного отвода образующихся паров в охлаждаемую часть прибора. Инертный газ (N_2, CO_2 и т. п.) уносит пары вещества из обогреваемого пространства. Одновременно создается защита от атмосферного воздуха. Инертный газ рекомендуется подогревать до температуры, немного превышающей температуру возгонки, чтобы конденсация паров не начиналась прежде, чем они достигнут охлаждающей поверхности. При этом способе возгонки получается очень рыхлый сублимат.

6 Сущность метода экстракции. Виды экстракции. Основные понятия и законы метода экстракции. Правила подбора экстрагентов

Экстракцией (экстрагированием) называют процесс извлечения веществ из твердой смеси или раствора. Ее применяют для концентрирования и очистки одного вещества или разделение и очистка всех компонентов данной системы. Данный метод является основным при извлечении отдельных компонентов из биологических матриц (растительные и животные ткани, физиологические жидкости) и почвы.

Способ очистки и извлечения веществ экстрагированием основан на различной растворимости подвергаемых извлечению или очистке соединений и примесей в выбранном растворителе или в двух несмешивающихся растворителях.

В зависимости от условий проведения процесса различают следующие разновидности:

1) *мацерация* - твёрдое вещество экстрагируют многократно отдельными порциями растворителя при комнатной температуре;

2) *дигерирование* - твёрдое вещество экстрагируют отдельными порциями растворителя при определенной температуре;

3) *перколяция* - твёрдое вещество экстрагируют протекающим растворителем при комнатной температуре;

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

4) *перфорация* - вещество экстрагируют из раствора непрерывно циркулирующим растворителем. При использовании противотока - противоточная перфорация.

5) *противоточное распределение* - вещество экстрагируют противоточным методом с перераспределением его между двумя жидкими фазами.

6) Экстрагирование твердых веществ водными растворами часто называют *выщелачиванием*.

Экстракция в системе твердое вещество - жидкость

Эффективность экстрагирования твердых веществ жидкостью определяется, прежде всего, растворимостью и скоростью перехода из одной фазы в другую. Растворимость изменяют, подбирая нужный растворитель. Для увеличения скорости перехода из твердой фазы в раствор необходимо измельчать вещество перед экстракцией, перемешивать, постоянно подавать свежий растворитель на границу фаз. Чем труднее растворяется извлекаемое вещество, тем больше должно быть отношение растворитель : твердое вещество, чтобы больше извлечь за один прием.

Экстракция жидкостей

Распределение растворенного вещества между жидкостными фазами определяется **законом распределения Нернста**: отношение равновесных концентраций вещества, которое растворено в двух несмешивающихся и равных по объему жидких фазах при определенной температуре есть величина постоянная, называемая *коэффициентом распределения* (К):

$$K = C_A : C_B$$

Коэффициент распределения не зависит от присутствия других веществ в растворе. Величина К равна отношению растворимостей вещества в обоих растворителях. Из закона распределения следует, что при использовании определенного количества растворителя нужно проводить экстракцию не сразу всем объемом растворителя, а несколько раз равными частями его (дробная экстракция).

Для извлечения одного компонента из смеси веществ подбирают растворитель таким образом, чтобы растворимость этого компонента была на несколько порядков выше, чем остальных. Тогда эффективность экстрагирования будет зависеть только от степени измельчения твердой смеси, времени и температуры обработки ее растворителем.

Экстракция легко осуществима, когда *коэффициент распределения* отличен от 1 (К>100). Два вещества с коэффициентами распределения $К_1$ и $К_2$ в идеальном случае распределяются между жидкими фазами независимо друг от друга. Если разность в коэффициентах достаточно велика, то их можно разделить простой экстракцией.

Трудность разделение определяется величиной β - ***фактором разделения:***

$\beta = K_1 : K_2 \geq 1$ (больший коэффициент делят на меньший).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Оба вещества удовлетворительно разделяются простой экстракцией если β >100. Для разделения смесей с β ≤100 применяют дробную экстракцию.

Выбирая экстрагент необходимо учитывать следующие факторы:

1. Взаимную растворимость фаз. Наиболее эффективны те растворители, которые лишь ограниченно растворимы друг в друге.

2. Растворимость данного вещества и селективность растворителя (подобное растворяется в подобном).

3. Устойчивость вещества в растворителе.

4. Чистоту и устойчивость растворителя.

5. Достаточное различие плотности обеих фаз (минимум на 0,1-0,2). От этого значительной степени зависит скорость разделения фаз.

6. Склонность к образованию эмульсий. Часто, особенно щелочные растворы, при экстрагировании образуют эмульсии, которые можно разделить добавлением небольших количеств противовспенивающих средств (спирт, ацетон, бензол), насыщая раствор хлоридом натрия или фильтруя раствор.

7. Простоту в обращении и безопасность.

8. Легкость удаления растворителя из экстракта.

Чаще всего в лабораториях используют следующие экстрагирующие растворители:

а) легче воды: диэтиловый эфир (низкая температура кипения, легко воспламеняется, до 6% растворяется в воде); бензол (огнеопасен); петролейный эфир (огнеопасен);

б) тяжелее воды: хлористый метилен (низкая температура кипения примерно +41°С); хлороформ; четыреххлористый углерод. Работа с этими экстрагентами ведется только при наличии специального разрешения.

Вещества, плохо растворимые в воде, надо извлекать петролейным эфиром или бензином, вещества со средней растворимостью – бензолом или диэтиловым эфиром, а хорошо растворимые – полярными растворителями, например этилацетатом.

Техника проведения экстракции

1. Водный раствор или суспензию смешивают в длительной воронке (рисунок 12) с экстрагирующим растворителем, используя 1/5 - 1/3 его объема.

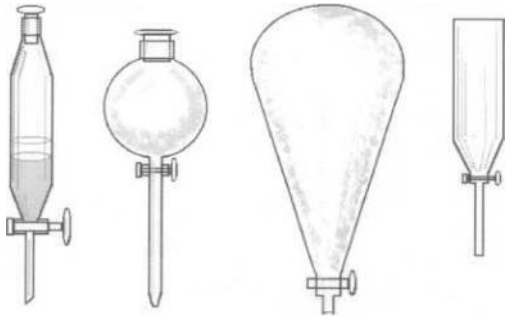


Рисунок 12 -Делительные воронки

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Воронку заполняют не более чем на 2/3 объема, закрывают пробкой и взбалтывают. Периодически для удаления паров растворителя открывают кран (он направлен вверх). Если растворитель огнеопасен, гасят все близко располагающиеся электронагревательные приборы и спиртовки. Если работают с сильными кислотами, щелочами или раздражающими веществами, необходимо надеть защитные очки или работать, полуприкрыв тягу.

2. После полного отстаивания смеси разделяют два слоя. Нижний слой сливают через кран, не забывай открывать при этом пробку, а верхний сливают через верхнее отверстие. Если нас интересуют нижний слой, то сливаем его не полностью, а оставляем одну каплю в воронке. Напротив, если нужен верхний слой - одну каплю его сливают вместе с нижним слоем, остальной раствор сливают через верхнее отверстие делительной воронки.

3. При однократной экстракции в соответствии с законом Нернста в экстракт переходит лишь определенное количество вещества, в зависимости от количества экстрагирующего растворителя и концентрация вещества в растворе. Поэтому нужно применять многократную (2-4 раза) экстракцию небольшими порциями растворителя.

4. Для определения окончания экстракции, немного последней порции экстракта выпаривают и наблюдают, остается ли экстрагируемое вещество. Окончание экстракции окрашенных растворов определяют по прекращению окрашивание экстрагирующего растворителя.

5. Полученный экстракт необходимо очистить от посторонних примесей, увлеченных с растворителем при экстракции. Для этого экстракт промывают встряхиванием с разведенным раствором щелочи или кислоты или несколько раз промывают водой. После этого экстракт высушивают подходящим осушителем.

Для экстрагирования твердого вещества органическими растворителями как правило используют *аппарат Сокслета* (рисунок 13).

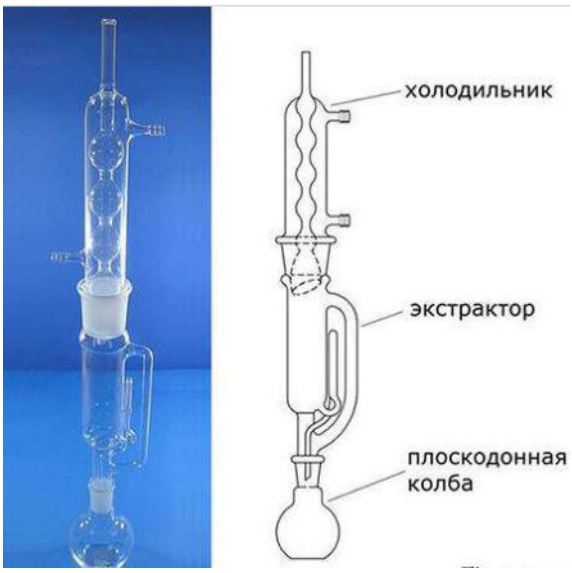


Рисунок 13 - Аппарат Сокслета

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Пары растворителя, поступая через боковую трубку в экстрактор, конденсируются в холодильнике, а образовавшаяся жидкость поступает в широкую часть экстрактора, где в специальной гильзе из фильтровальной бумаги помещается вещество, из которого нужно экстрагировать. Когда уровень жидкости достигнет уровня колена отводной трубки, она по последней возвращается вместе с экстрагированным веществом в колбу с основным объемом экстрактора, где идет постепенное накопление этого вещества.

7 Кристаллизация: сущность метода, техника проведения основных этапов кристаллизации

Перекристаллизация - это процесс, при котором растворенное в определенном растворителе вещество выделяют из раствора в виде кристаллов.

Метод перекристаллизации основан на различной зависимости растворимости вещества и загрязняющих его примесей от температуры. Вследствие понижения уровня растворимости при соответствующем изменении температуры основная часть очищаемого вещества выпадает в осадок, растворимые примеси остаются в растворе, так как раствор относительно их ненасыщен. Если же часть примесей все-таки осаждается вместе с основным веществом, кристаллизацию проводят повторно.

Вещество, подвергаемое очистке методом перекристаллизации, растворяют при нагревании в таком количестве растворителя, чтобы получить концентрированный или насыщенный при данной температуре раствор. Растворитель, используемый для перекристаллизации, должен обладать следующими свойствами:

а) быть химически инертным по отношению к очищаемому веществу не зависимо от его температуры;

6) должен хорошо растворять очищаемое вещество при нагревании до кипения и плохо при комнатной или пониженной температуре;

в) должен либо хорошо растворять примеси, даже при пониженной температуре, либо практически не растворять их при кипении;

г) растворенное вещество при охлаждении должно выделяться из раствора в виде хорошо образованных кристаллов;

д) растворитель должен легко удаляться с поверхности кристаллов либо при промывании, либо при высушивании.

Конкретные условия проведения перекристаллизации подбирают с учетом термической устойчивости вещества, его растворимости и зависимости растворимости от температуры. Учитывая эти факторы, можно выделить несколько типичных вариантов проведения перекристаллизации:

1. *Вещество термически устойчиво в растворе и растворимость его сильно зависит от температуры*. Охлаждение концентрированного при

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

температуре (60-70 °С) раствора вещества до 0 °С обеспечивает достаточно высокий выход.

2. *Вещество термически устойчиво в растворе, но растворимость его мало зависит от температуры.* В этом случае при охлаждении насыщенного при более высокой температуре раствора в осадок выпадает лишь незначительная часть вещества. Поэтому в ходе перекристаллизации таких веществ после отделения нерастворимых примесей от раствора предусматривается частичное удаление растворителя путем упаривания раствора, что приводит при последующем охлаждении к выпадению в осадок значительно большей части очищаемого вещества.

3. *Вещество неустойчиво в растворе при повышенной температуре, и выделение из раствора твердой фазы достигается в результате частичного испарения растворителя при комнатной температуре.* Обычно это достигается при выдерживании раствора при пониженном давлении в вакуум-эксикаторе либо в присутствии водоотнимающих веществ.

Во всех случаях растворитель удалят до появления на поверхности раствора кристаллической пленки. Чрезмерно сильное упаривание может привести к насыщению раствора не только относительно очищаемого вещества, но и относительно примесей, в результате чего они могут выпадать в осадок вместе с основным веществом. Нельзя очень сильно упаривать растворы веществ, обладающих высокой растворимостью и склонных к образованию кристаллогидратов с большим содержанием кристаллизационной воды, так как при очень высокой концентрации такой раствор после охлаждения способен закристаллизоваться в сплошную массу, включающую в себя все содержащиеся примеси. Кроме того, при высокой концентрации некоторых веществ, способных к образованию в растворе полимерных продуктов, раствор после охлаждения приобретает сиропообразную консистенцию, что затрудняет выделение кристаллов.

Горячий раствор очищают от нерастворимых примесей фильтрованием. Эту операцию проделывают быстро, чтобы предупредить кристаллизацию на фильтре. Для этого операцию проводят на воронках для горячего фильтрования. Для предотвращения преждевременной кристаллизации вещества при фильтровании в колбу-приемник наливают небольшое количество горячего растворителя, пары которого будут обогревать фильтр. Во время фильтрования воронку следует закрывать часовым стеклом для замедления охлаждения фильтра.

Очистку от окрашенных примесей осуществляют в присутствии адсорбента: раствор кипятят в течение нескольких минут с активированным углем до обесцвечивания, а затем отфильтровывают от него и оставляют кристаллизоваться. В случае растворов неполярных растворителей очистку от окрашенных примесей можно вести фильтрованием через слой безводного оксида алюминия. Следует учитывать, что при использовании различных адсорбентов возможны большие потери основного вещества вследствие адсорбции. Поэтому поглощающего вещества обычно берут до 2 % от количества кристаллизуемого продукта.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Если раствор совершенно прозрачен и не содержит механических примесей, фильтрование проводить не следует, так как оно связано с потерей некоторого количества вещества на фильтре.

Очищенный от механических примесей горячий раствор охлаждают. При этом растворенное вещество выделяется в виде кристаллов, а растворимые примеси остаются в растворе. При перекристаллизации стараются получить кристаллы среднего размера, так как крупные кристаллы обычно содержат включения маточного раствора с находящимися в нем примесями, а между мелкими кристаллами может удерживаться маточный раствор, отмыть который без значительной потери вещества не удается. Размер кристаллов, выделяющихся при перекристаллизации, зависит от скорости охлаждения растворов. Если раствор охлаждается медленно, кристаллы растут постепенно и могут достигнуть большого размера; при быстром охлаждении образуются мелкие кристаллы. Для быстрого охлаждения раствора кристаллизатор или другой приемник помещают в холодную воду, снег или лед. Чем ниже температура, до которой охлаждают раствор, тем большее количество кристаллов выпадает в осадок. Если вещество при перекристаллизации дает очень мелкие кристаллы, которые образуют густую кашу, прочно удерживающую маточный раствор, а с ним и растворенные примеси, после фильтрования процесс охлаждения замедляют (для этого колбу-приемник с горячим раствором оборачивают полотенцем) и оставляют стоять при комнатной температуре для вызревания образующихся кристаллов.

Для более полного выделения осадка из охлажденных ненасыщенных растворов рекомендуется создать центры кристаллизации, внеся в раствор небольшой кристаллик осаждаемого вещества. Центрами кристаллизации могут послужить твердые кусочки, стираемые с поверхности стеклянной палочки или стенки сосуда при трении о стенку сосуда. Выделение кристаллов хорошо растворимого вещества может быть достигнуто также при связывании воды в растворе путем добавления к нему безводного этилового спирта (очищаемое веществ не должно растворяться в спирте), однако большие порции добавляемого спирта могут привести к осаждению примесей.

После окончания кристаллизации выпавший продукт отделяют от маточного раствора. В том случае, когда необходимо ускорить процесс фильтрования, его проводят при пониженном давлении, используя прибор, состоящий из фарфоровой воронки Бюхнера и колбы Бунзена (рисунок 14). Если пониженное давление создается с помощью водоструйного насоса, то между последним и колбой Бунзена помещают склянку, которая предохраняет фильтрат от попадания в него воды. При отсасывании осадков с использованием вакуума колбу Бунзена обертывают плотной тканью, полотенцем или помещают в специальный ящик.

Помещенный на дно воронки фильтр слегка смачивают растворителем и следят, чтобы при включении насоса он плотно прилегал ко дну воронки. Если фильтр положен хорошо, то слышится спокойный шумящий звук, в

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

противном случае звук свистящий. Затем, не выключая насоса, в воронку до половины ее высоты наливают фильтруемую жидкость. В колбе Бунзена создается разрежение, и жидкость из воронки перетекает в колбу. В воронку добавляют новые порции жидкости и продолжают отсасывание до тех пор, пока с конца воронки не перестанет капать жидкость.

Рисунок 14 – Фильтрование при пониженном давлении:
1 – колба Бунзена; 2 – воронха Бюхнера; 3 – предохранительная склянка;
4 – водоструйный насос

Кристаллы тщательно промывают на фильтре небольшими порциями холодного чистого растворителя. Назначение промывки – отделение маточного раствора и удаление адсорбированных на поверхности кристаллов примесей. Для охлаждения промывной жидкости используют лёд, снег или охлаждающие смеси.

После выключения насоса вещество вместе с фильтром переносят на фильтровальную бумагу и подсушивают.

Не рекомендуется использовать эту установку для высушивания осадка, особенно взрывчатых и взрывоопасных веществ (например, $KClO_3$).

Для отделения осадка также используют бумажные фильтры или фильтры Шотта (рисунок 15) с пластинками из прессованного мелкораздробленного стекла с разным размером пор в зависимости от размеров кристаллов вещества.

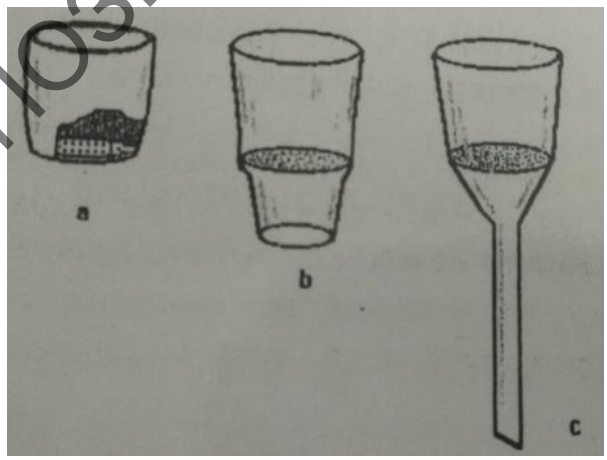


Рисунок 15 – Приспособления для фильтрования: a – тигель Гуча; b – тигель Шотта; c – воронка Шотта

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Выделенный кристаллический продукт после фильтрования и промывки подвергают сушке. Способ высушивания определяется в первую очередь свойствами вещества. Многие негигроскопичные вещества можно сушить на воздухе при комнатной температуре, распределяя их тонким слоем на пористой подложке. Для защиты от пыли и механических загрязнений сохнущее вещество рекомендуется накрыть листом фильтровальной бумаги.

Значительно ускоряется процесс сушки при нагревании вещества в сушильном шкафу. При выборе температурного режима сушки следует учитывать возможность возгонки, разложения или окисления вещества при повышенной температуре. Например, при нагревании кристаллогидратов можно получать модификации с меньшим содержанием кристаллизационной воды, а некоторые гидратированные оксиды – частично обезвоживать. ***Максимальная температура высушивания должна быть на 30-40 °С ниже температуры плавления или разложения вещества.***

Вещество в сушильный шкаф помещают в фарфоровых чашках или стеклянных чашках Петри. Чтобы предотвратить образование на поверхности вещества корки, в процессе сушки вещество следует неоднократно перемешивать. Сушить на бумаге в сушильном шкафу не рекомендуется, т.к. бумага может пропитаться солью и тогда при высыхании образуется неотделимая от нее корка соли.

Сильно гигроскопичные и неустойчивые к нагреванию вещества сушат в эксикаторах над осушителями, в качестве которых можно использовать H_2SO_4, NaOH, $CaCl_2$, CaO, силикагель, или в вакуум-эксикаторах.

Вещества, легко теряющие свою кристаллизационную воду, иногда сушат между листами фильтровальной бумаги. С этой целью вещество помещают между двумя листами фильтровальной бумаги, с двух сторон накладывают сухие листы фильтровальной бумаги и отжимают, периодически меняя внешние листы, пока они не перестанут впитывать воду.

Обычный метод контроля окончания сушки – сушка до постоянной массы.

Необходимо помнить, что после отделения осадка оставшийся маточный раствор все еще будет насыщенным при данной температуре. Для уменьшения потерь при перекристаллизации из этого раствора можно дополнительно выделить некоторое количество растворенного вещества или путем более сильного охлаждения или путем упаривания с последующим отделением кристаллов. Для более тщательной очистки вещества перекристаллизацию проводят несколько раз. Если в растворе находятся два или несколько веществ в сравниваемых количествах, то они могут быть разделены дробной кристаллизацией. Возможность такого разделения веществ объясняется неодинаковой растворимостью их при различных температурах.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

8 Методы определения чистоты вещества

После выделения или очистки вещества необходимо проконтролировать его чистоту. Критериями чистоты вещества могут служить различные физические свойства, которые являются постоянными для индивидуальных веществ и меняются в присутствии примесей. К ним относятся температура плавления твердого вещества, температура кипения жидкости, плотность, показатель преломления. *Вещество можно признать чистым только тогда, когда физические константы его не изменяются после повторной очистки.*

Все измерения должны проводиться при определенных условиях, поскольку, например, температуры плавления и кипения индивидуальных веществ зависят от давления; плотность и показатель преломления – от температуры. Точность измерения зависит от правильности показания приборов, поэтому термометры и мерная посуда должны быть тщательно откалиброваны. Существенную роль играет чистота посуды.

Определение температуры плавления

Температурой плавления (Тпл) соединения называют температуру, при которой его кристаллическая фаза находится в равновесии с собственным расплавом или другими словами под температурой плавления подразумевают интервал температур между появлением первых капель жидкости и полным переходом твердого вещества в жидкое состояние. Для чистых индивидуальных веществ этот интервал должен составлять 1-2 ºС .

При наличии примеси температура плавления веществ всегда понижается в соответствии с законом Рауля.

Таким образом, смеси веществ должны плавиться при более низкой температуре, чем составляющие их индивидуальные вещества. Отсутствие *депрессии (понижения) температуры плавления* смеси, исследуемого вещества со стандартными, рассматривается как доказательство их идентичности (или их полной взаимной нерастворимости).

Методом смешанных проб можно воспользоваться для идентификации химических соединений. Для этого смешивают в равных количествах исследуемое вещество и химически чистое стандартное вещество (вещество сравнения) и определяют температуру плавления смеси. Если проба смешения плавится при той же температуре, что и каждый компонент в отдельности, то идентичность исследуемого вещества со стандартным считается доказанной. Если же проба смешения плавится при более низкой температуре, чем каждый компонент в отдельности, то это значит, что исследуемое вещество не идентично стандартному.

Наиболее распространенным методом определения температуры плавления является ***капиллярный метод***. Для этого небольшое количество хорошо высушенного и тонко растертого препарата помещают в тонкостенный капилляр длиной 45-50 мм, диаметром 1,0–1,2 мм. При заполнении капилляра его открытый конец несколько раз опускают в

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

порошкообразное вещество, помещенное на часовое стекло. Вещество смещают по капилляру к запаянному концу осторожным постукиванием о стол, а затем утрамбовывают, бросая капилляр через вертикально поставленную на стол стеклянную трубку высотой 90-100 см. При необходимости процесс повторят до тех пор, пока уплотненный слой не будет занимать 2-2,5 мм.

Капилляр с веществом закрепляют в приборе, таким образом, чтобы нижний запаянный конец капилляра располагался на уровне ртутного шарика термометра (рисунок 16). Капилляр закрепляют на термометре в специальной металлической подставке или с помощью резинового колечка. Температуру плавления гигроскопичных веществ определяют в капиллярах, запаянных с обоих концов; при этом капилляр должен быть погружен целиком в нагревательную баню (нагревательный блок).

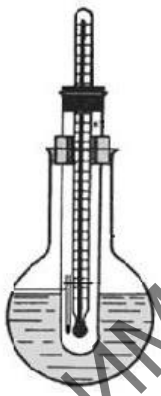


Рисунок 16 – Прибор для определения температуры плавления

Нагревание проводят таким образом, чтобы скорость повышения температуры вблизи точки плавления не превышала 0,5 °С в 1 мин.

Началом плавления вещества считается момент размягчения вещества и переход его в жидкое состояние, а концом – образование прозрачной жидкости.

Определение температуры кипения

Температура, при которой давление пара жидкости становится равным внешнему, называется ***температурой кипения.***

Температура кипения жидкости зависит от молекулярного веса и строения вещества, от сил притяжения молекул жидкости друг к другу. Для индивидуального вещества температура кипения является одним из методов идентификации жидких органических соединений и определения их степени чистоты. Температура кипения в отличие от температуры плавления сильно зависит от внешнего давления, при котором проводится измерение. Если давление не указано, это означает, что температура кипения измерена при давлении 760 мм рт.ст.

Для определения температуры кипения жидкость перегоняют обычным способом, применяя соответствующую баню (чтобы избежать сильного перегревания жидкости) и проверенный точный термометр. Температура

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

бани, которую контролируют отдельным термометром, не должна превышать температуру кипения перегоняемого вещества более, чем на 20 °С. Разность температур начала и конца кипения для чистых веществ не должна превышать 0,5 °С. Кипение жидкости в широком интервале свидетельствует о наличии в ней примесей.

Определение показателя преломления

Показатель преломления относится к числу весьма важных физических констант, характерных для данного вещества. Величина его изменяется с изменением температуры и длины волны света, при которых проводится определение.

Показатель преломления n – представляет собой отношение синуса угла падения света на поверхность раздела двух сред к синусу угла преломления света:

$$n = \sin \alpha / \sin \beta$$

Символ «nD^{20}» означает, что показатель преломления был определен для линии D для 20 °С. Для большинства жидких органических веществ показатель преломления находится в пределах от 1,3 до 1,8.

Совокупность методов физико-химического исследования жидкостей, минералов и растворов, основанных на измерении их показателей преломления, называется ***рефрактометрией***.

Показатели преломления определяют с помощью рефрактометра ИРФ – 22 (рисунок 17).

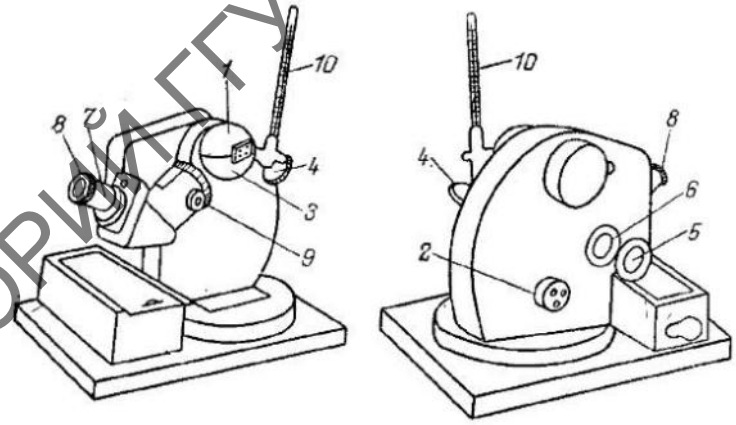


Рисунок 17 - Общий вид рефрактометра ИРФ-22:
1 – верхнее полушарие измерительной головки; 2,9 – маховичок; 3 – нижнее полушарие измерительной головки; 4 – осветительное зеркало; 5 – зеркало для освещения шкалы; 6 – окошко; 7 – зрительная труба; 8 – окуляр; 10 – термометр

Для определения показателя преломления открывают верхнее полушарие 1 измерительной головки. Протирают смоченной эфиром или спиртом ватой грани призм. Далее приводят обе плоскости в горизонтальное положение. На плоскость измерительной призмы наносят пипеткой 1-2 капли исследуемого вещества. Пипетка не должна касаться призмы, так как призма сделана из специального очень мягкого свинцового стекла. Затем блок

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

закрывают и добиваются максимального освещения, изменяя положение зеркала. Осветительное зеркало 4 устанавливают так, чтобы свет от источника поступал к осветительной призме и равномерно освещал поле зрения. Зеркало 5 для освещения шкалы ставят в такое положение, чтобы свет поступал в окошко 6, освещающее шкалу прибора. Глядя в зрительную трубу 7, фокусируют окуляр 8 так, чтобы шкала прибора была отчетливо видна. Вращая маховика 2, и наблюдая в окуляр зрительной трубы 8, находят границу раздела света и тени (рисунок 18).

Рисунок 18 - Граница раздела света и тени

Если граница света и тени размыта и окрашена в радужный цвет, необходимо винтом 9, вращая его в любом направлении, добиваются ее четкого изображения. С помощью маховика 2 точно совмещают границу раздела света и тени с перекрестием сетки и снимают отчет по шкале показания преломления (по положению горизонтального штриха). Зеркало для освещения шкалы ориентируют так, чтобы свет поступал в окошко 8, освещающее шкалу прибора.

После этого записывают показание шкалы, расположенной с левой части прибора (наблюдая через другой окуляр). После окончания измерения обе призмы тщательно вытирают сначала сухой ватой, затем смоченной поочередно ацетоном и спиртом и, наконец, снова сухой ватой.

Для структурного анализа и идентификации органических соединений применяются другие физические методы, такие как ядерный магнитный резонанс, ИК- и УФ-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, масс-спектроскопия и др.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лекция 5 ФОТОМЕТРИЯ. ПРИНЦИП МЕТОДА

1. Обзор физико-химических методов. Спектроскопические методы, взаимодействие излучения с веществом
2. Основные законы фотометрии
3. Устройство спектрофотометров

1 Обзор физико-химических методов. Спектроскопические методы, взаимодействие излучения с веществом

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

В ***химических методах*** анализа для получения аналитического сигнала используется химическая реакция. В качестве аналитического сигнала в химических методах выступает либо масса вещества (гравиметрический метод анализа), либо объем реактива – титранта (титриметрические методы). Физические методы – методы, при реализации которых регистрируется аналитический сигнал каких-то физических свойств (ядерные, спектральные, оптические) без проведения химической реакции.

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

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

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

Гибридные методы анализа, основаны на сочетании методов разделения компонентов смесей и определения (обнаружения) компонентов. Обычно реализуются в одном аналитическом приборе. К гибридным методам анализа относят, например, хромато-масс-спектрометрию: разделенные на хромагографической колонке компоненты определяют методами атомно-абсорбционными, полярографическими, фотометрическими и др.

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

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

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

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

Важнейшей особенностью современной химии является использование новых физико-химических и физических методов исследования. Наряду с классическими характеристиками веществ

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

такими, как элементный состав, плотность, температура плавления и кипения, показатель преломления, активно используются структурные методы (рентгеноструктурный анализ, электронография, нейтронография), спектроскопические методы в широком диапазоне длин волн электромагнитного излучения (к новым методам можно отнести радиоспектроскопию и лазерную спектроскопию). Важное значение в химии имеют масс-спектрометрия и другие методы.

Физико-химические методы анализа имеют следующие достоинства:

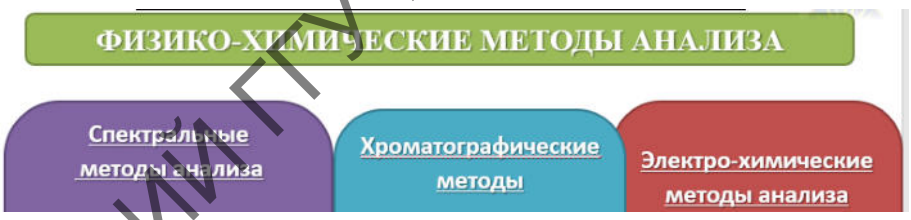
– *селективность* (некоторые методы позволяют одновременно определять десятки компонентов, входящих в состав исследуемой системы);

– *экспрессность* – высокая скорость выполнения анализа;

– *низкий предел обнаружения.* Физико-химическими методами можно проводить анализ при содержании компонента 10^{-4} –10^{-5} % масс., химическими методами – 10^{-1} – 10^{-2} % масс.

Важнейшими физико-химическими методами анализа являются:

1) спектральные или спектроскопические методы;
2) хроматографические методы;
3) электрохимические методы.

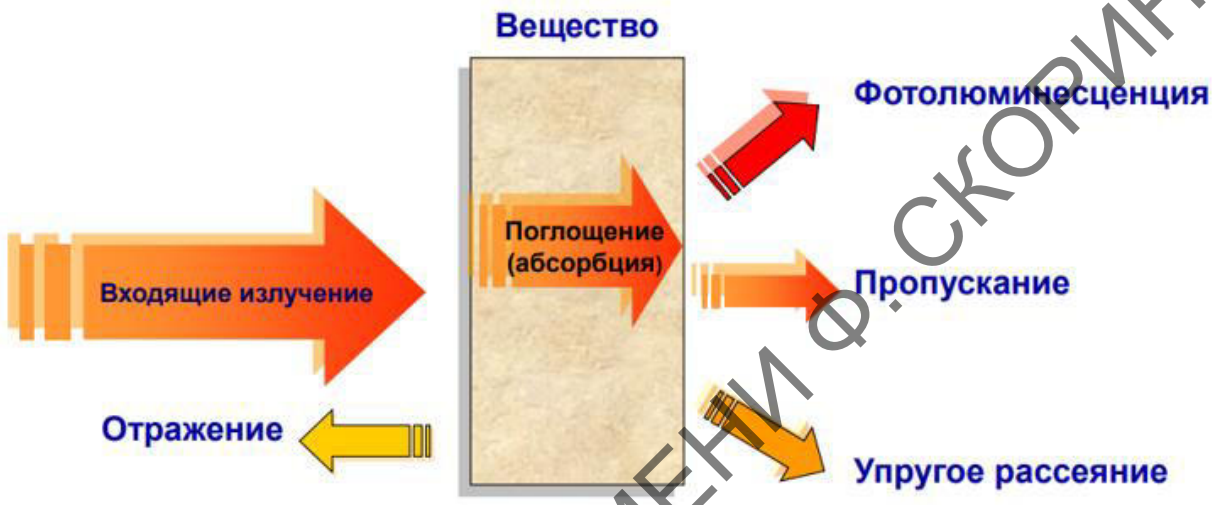


Хроматография – это метод разделения сложных смесей, основанный на распределении веществ между двумя фазами, одна из которых неподвижна, а другая – поток, движущийся через неподвижную фазу. Хроматография основана на многократном повторении актов сорбции и десорбции веществ при их перемещении в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента. Для хроматографического разделения смесей веществ может быть использован любой механизм сорбции. В группу хроматографических методов анализа входят методы газовой и газожидкостной хроматографии, жидкостной распределительной хроматографии и др.

Электрохимические методы анализа основаны на существовании зависимости между составом анализируемого вещества и его электрохимическими свойствами.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Наиболее обширной является группа ***спектральных методов анализа,*** включающая методы фотометрии, эмиссионной спектроскопии, абсорбционной спектроскопии, люминесценции, рефрактометрии и др. Методы основаны на взаимодействии ***электромагнитного излучения*** с веществом. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам электронов, которые регистрируются экспериментально в виде спектров поглощения, отражения и рассеяния.



В спектральном анализе используют широкий диапазон длин волн, от рентгеновских излучений до радиоволн. На рис. 1 представлена схема электромагнитного спектра.

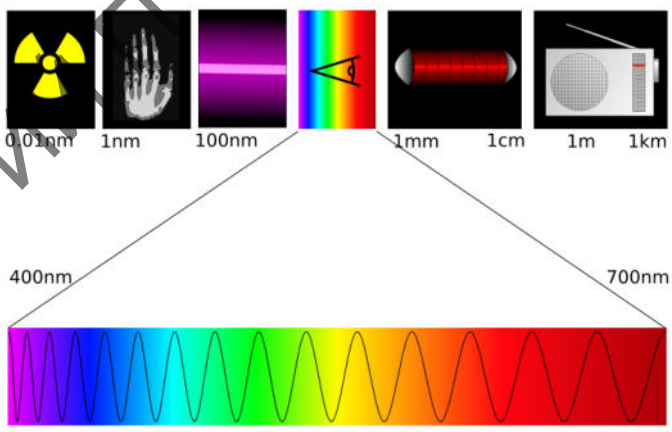


Рис. 1. Электромагнитный спектр излучения

Спектр представляет собой зависимость количества поглощенной или излученной системой энергии от длины волны или другого параметра, например волнового числа. Молекулы взаимодействуют с излучением в широком диапазоне длин волн, поэтому их спектры лежат в разных областях (рис. 1). Для измерений в каждом спектральном диапазоне используется специальное оборудование. Одни типы спектров получить

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

довольно легко, и соответствующие методы широко используются биохимиками в повседневной работе. Однако есть область спектроскопии, где применяется довольно сложное оборудование.

Каждая спектральная линия характеризуется ***длиной волны*** или ***частотой***. В спектральном анализе длину волны линии принято выражать в нанометрах (1 нм = 10^{-9} м) или микрометрах (1 мкм = 10^{-6} м). Однако применяют и несистемную единицу – ангстрем (1Å = 0,1 нм = 10^{-10} м).

Для аналитических целей чаще используют ультрафиолетовую, видимую и ближнюю инфракрасную части спектра. Ультрафиолетовая область спектра условно разделяется на вакуумную (10 – 185 нм), дальнюю (185 – 230 нм) и ближнюю (230 – 400 нм). Видимая часть спектра (400 – 750 нм) в отличие от других областей спектра воспринимается глазом человека в виде семи основных цветов: фиолетового (390 – 420 нм), синего (424 – 455 нм), голубого (455 – 494 нм), зеленого (494 – 565 нм), желтого (565 – 595 нм), оранжевого (595 – 640 нм), красного (640 – 723 нм) и их оттенков. За видимой красной частью спектра расположена инфракрасная область спектра, которая подразделяется на ближнюю (0,75 – 25 мкм) и дальнюю (>25 мкм).

Взаимосвязь спектроскопических методов и областей электромагнитного спектра

λ, м	**Спектральная область**	**Тип квантового перехода**	**Спектроскопические методы**
10^{-11}-10^{-13}	**γ-излучение**	**Возбуждение ядер, ядерные реакции**	**Ядерно-физические**
10^{-8}-10^{-11}	**Рентгеновское излучение**	**Возбуждение внутренних электронов**	**Рентгеновская спектроскопия**
10^{-5}-10^{-8}	**УФ излучение, видимое излучение, ближняя ИК область**	**Возбуждение валентных электронов**	**Абсорбционная, эмиссионная, флуоресцентная спектроскопия**
10^{-3}-10^{-6}	**ИК излучение**	**Вращение и колебания молекул**	**Инфракрасная спектроскопия**
10^{-1}-10^{-3}	**Микроволновое излучение**	**Вращение молекул**	**Микроволновая спектроскопия**
Более 10^{-1}	**Радиоволны**	**Неспаренные электроны в магнитном поле**	**Электронный парамагнитный резонанс**
		Ядерные спины в магнитном поле	**Ядерный магнитный резонанс**

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Для понимания механизмов, лежащих в основе спектральных свойств молекул, воспользуемся ***представлением о квантовой природе электромагнитного излучения***. Согласно квантовой механике, свет представляет собой поток частиц, называемых ***квантами*** или ***фотонами***. Энергия каждого кванта определяется длиной волны излучения.

В основном энергетическом состоянии электроны в атоме занимают самые нижние энергетические уровни. При поглощении кванта энергии электрон переходит из основного состояния в более высокое, ***возбужденное,*** при этом энергия кванта должна точно соответствовать разности соответствующих энергетических уровней. Переход электрона из возбужденного состояния в основное сопровождается испусканием кванта, или, иначе говоря, излучением света определенной длины волны. В первом случае мы получаем спектр поглощения молекулы, а во втором – испускания.

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu \qquad (1)$$

где E – поглощенная или излученная молекулой энергия,
E_1 – первоначальная энергия электрона,
E_2 – конечная энергия электрона,
h – постоянная Планка, равная $6{,}63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с,
ν – частота колебаний, Гц.

Частота колебаний связана с длиной волны уравнением:

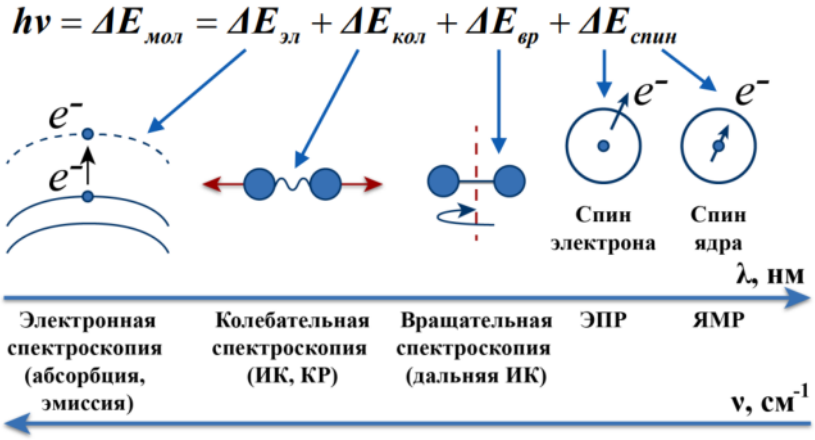
$$\nu = c/\lambda, \qquad (2)$$

где c – скорость света, равная $3 \cdot 10^8$ м /с,
λ – длина волны излучения

В спектральном анализе часто пользуются величиной *волновое число* ν, обратной длине волны и выраженной в $см^{-1}$.

При образовании молекул электроны атомов занимают новые положения, появляются новые энергетические уровни. Атомы в молекуле могут колебаться и вращаться вокруг связей, и это приводит к возникновению околоэлектронных уровней молекулы: *колебательных и вращательных подуровней*.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



Электронные переходы и спектры поглощения. Поглощение квантов электромагнитного излучения оптического диапазона молекулой или ионом обусловлено переходами электронов между электронными уровнями из основного в возбужденное состояние. Частица, поглотившая квант, через ~10^{-9}с переходит обратно в основное состояние и вновь оказывается способной поглощать фотоны. Энергия, выделяющаяся при этом переходе, рассеивается в окружающей среде в виде тепла. Молекулы некоторых веществ могут терять энергию поглощенных квантов, выделяя ее в виде фотонов, тогда реализуется явление фотолюминесценции. Рассмотрим процесс поглощения кванта излучения.

В соответствии с постулатом Бора положение в спектре полосы поглощения (или испускания), например ее частота $\nu_{1,2}$ определяется разностью энергий состояния E_2 и E_1:

$$\nu_{1,2} = (E_2 - E_1)/hc$$

Для реальных молекул вследствие того, что каждый электронный уровень имеет колебательную подструктуру, каждому электронному переходу отвечает некий интервал энергии $E \pm \Delta E$ и, следовательно, некоторый интервал частот $\nu = \nu_{1,2} \pm \Delta\nu$. Распределение интенсивности поглощения внутри этого интервала разное, поэтому в спектре появляется имеющая определенную форму полоса поглощения, отвечающая переходу.

В аналитической молекулярной спектроскопии, основанной на изучении электронных спектров, за поглощение аналитических форм вещества ответственны именно переходы без изменения спина. Теоретическое рассмотрение спектров поглощения не всегда осуществимо, хотя квантовохимические способы расчета энергии электронных переходов, основанные на различных вариантах решения волнового уравнения Шредингера, конечно, имеются. На практике при

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

химико-аналитическом использовании электронных спектров, как правило, исходят из эмпирически полученного материала.

Различные энергии электронных переходов обусловливают появление полос поглощения, неравномерно распределенных по шкале длин волн, что видно из схемы, приведенной на рисунке. Наибольшая часть переходов соответствует ближней ультрафиолетовой области и, что особенно удобно для аналитических целей, видимой области, так как позволяет использовать в аналитических методиках так называемые цветные реакции.

Схема электронных переходов

Цветность как способность к поглощению определенных квантов электромагнитного излучения оптического диапазона зависит от электронного строения молекулы. Обычно ее связывают с наличием в молекуле хромофорных групп, к которым относят группировки атомов, обусловливающие поглощение электромагнитного излучения веществом в видимой (360—800 нм) и УФ областях спектра. Конкретным хромофорным группам соответствуют определенные электронные переходы.

За формирование аналитического сигнала ответственны $d \rightarrow d^*$-переходы, переходы с переносом заряда $d \rightarrow d^*$, $\pi \rightarrow d^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$-переходы. Переходы $d \rightarrow d^*$ характерны для аква-ионов и некоторых комплексов соединений d-элементов с не полностью заполненными d-орбиталями, когда возможность осуществления переходов возникает вследствие нарушения симметрии распределения электронной плотности и расщепления основного электронного состояния иона металла в поле лиганда. Переходы с переносом заряда возможны при наличии в молекуле или сложном ионе доноров и акцепторов электронов, когда имеет место электронный переход с орбитали, локализованной на атоме акцептора, на орбитали, локализованные на атоме донора или, что реже, наоборот. Такими переходами объясняется

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

интенсивная окраска сложных ионов типа MnO_4, CrO_4^{2-}, комплексов d-элементов с бесцветными органическими реагентами (комплексы никеля с диметилглиоксимом железа с 1,10-фенантролином и др.) и молекул органических соединений, когда в них одновременно входят электронодонорные и электроноакцепторные заместители.

Переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ свойственны молекулам органических соединений с сопряженными С—С-связями, когда в результате делокализации — обобществления π-электронов — энергия их возбуждения снижается и становится равной энергии квантов электромагнитного излучения оптического диапазона. Такие переходы обусловливают окраску многих органических соединений, используемых в органическом фотометрическом анализе в качестве аналитических форм определяемых веществ, например азосоединений, полиметиновых, хининиминовых, трифенилметановых красителей. Если молекула органического соединения содержит комплексообразующие группы и способна образовывать комплексы с ионами металлов, то происходящее при этом изменение энергии π-электронов и, следовательно, осуществление $\pi \rightarrow \pi^*$- перехода вызывает появление или изменение окраски комплекса по сравнению с исходным соединением при данном значении pH раствора. Такое органическое соединение называют ***органическим аналитическим реагентом***, а группировку атомов, обеспечивающую взаимодействие этого реагента с ионами металлов, — ***функционально-аналитической группой***. Комплексообразующие реагенты широко используют в аналитической практике. Это, например, такие реагенты, как арсеназо III, эриохромовый черный Т, ксиленоловый оранжевый, дитизон и многие другие.

2 Основные законы фотометрии

Фотометрический и спектрофотометрический методы количественного анализа основаны на способности определяемого вещества — компонента смеси или газа, их окрашенных аналитических форм поглощать электромагнитное излучение оптического диапазона. Концентрацию поглощающего вещества находят, измеряя поглощение.

В практике фотометрического анализа используют УФ, видимую и ИК области спектра. Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т.е. в интервале длин волн 400-780 нм. Это объясняется возможностью получения множества интенсивно окрашенных органических и неорганических соединений, пригодных

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

для их фотометрического определения в видимой области спектра с помощью несложных и относительно недорогих приборов.

В зависимости от используемой для определения поглощения в УФ и видимой областях спектра аппаратуры различают фотометрический и спектрофотометрический анализ. Оба эти метода основаны на общем фотометрическом принципе измерения поглощения, но в первом методе измеряется поглощение полихроматического излучения, во втором — монохроматического.

Фотометрические методы обеспечивают удовлетворительную воспроизводимость получаемых результатов, относительное стандартное отклонение $S_r \approx 0{,}01$ - $0{,}03$. Более совершенный спектрофотометрический метод в большинстве практических случаев улучшает этот показатель.

Таким образом, фотометрический анализ — более широкое понятие по сравнению со спектрофотометрическим анализом, но оба метода, по существу, едины, их объединяет общность теоретических положений.

Общая схема выполнения фотометрического определения едина и включает следующие стадии:

1) подготовку пробы и переведение определяемого вещества или компонента в раствор в реакционноспособной форме;

2) получение окрашенной аналитической формы определяемого вещества в результате проведения цветной реакции при оптимальных условиях, обеспечивающих ее избирательность и чувствительность;

3) измерение поглощения раствора аналитической формы, т. е. регистрация аналитического сигнала при определенных условиях, отвечающих его локализации и наибольшей интенсивности;

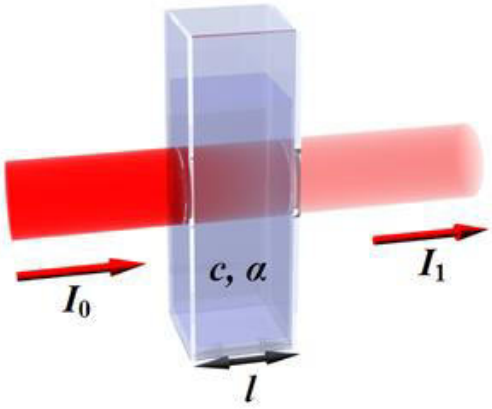
4) проверку результата анализа, оценку его воспроизводимости и выдачу окончательного результата с метрологической оценкой.

В зависимости от характера решаемой практической задачи фотометрическое определение можно выполнять фотометрическим или спектрофотометрическим методом, измеряя светопоглощение раствора на приборе с низкой или высокой степенью монохроматизации, т. е. на фотоэлектроколориметре или на спектрофотометре.

Основной закон светопоглощения. Уменьшение интенсивности света, прошедшего через раствор, характеризуется *коэффициентом пропускания* (или просто пропусканием) T, где I и I_0 – соответственно интенсивности света, прошедшего через раствор и растворитель.

$$T = I/I_0 \qquad (3)$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



Взятый с обратным знаком логарифм Т называется ***оптической плотностью*** А или ***экстинкцией:***

$$-\lg T = -\lg I/I_0 = \lg I_0/I = A \qquad (4)$$

Уменьшение интенсивности света при прохождении его через раствор подчиняется закону Бугера - Ламберта - Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot c} \qquad (4)$$

или

$$-\lg T = A = \varepsilon \cdot l \cdot c \qquad (5)$$

где ε - молярный коэффициент поглощения,
l – толщина светопоглощающего слоя,
с – концентрация раствора

Закон Бугера - Ламберта - Бера экспериментально открыт П. Бугером (1729), теоретически выведен И.Г. Ламбертом (1760), для растворов исследован А. Бером (1852), поэтому получил название сразу трех ученых.

Физический смысл ***молярного коэффициента поглощения*** сразу становится ясным, если мы принимаем с = 1 моль/л и l = 1 см. Тогда А = ε. Следовательно, молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности одномолярного раствора при толщине слоя 1 см.

Закон Бугера – Ламберта – Бера связывает уменьшение интенсивности цвета, прошедшего через слой светопоглощающего вещества, с концентрацией вещества и толщиной слоя. Чтобы учесть потери света на отражение и рассеяние, сравнивают интенсивности цвета, прошедшего через исследуемый раствор и растворитель. При одинаковой толщине слоя в кюветах, из одинакового материала, содержащих один и тот же растворитель, потери на отражение и рассеяние света будут примерно одинаковы у обоих пучков, и

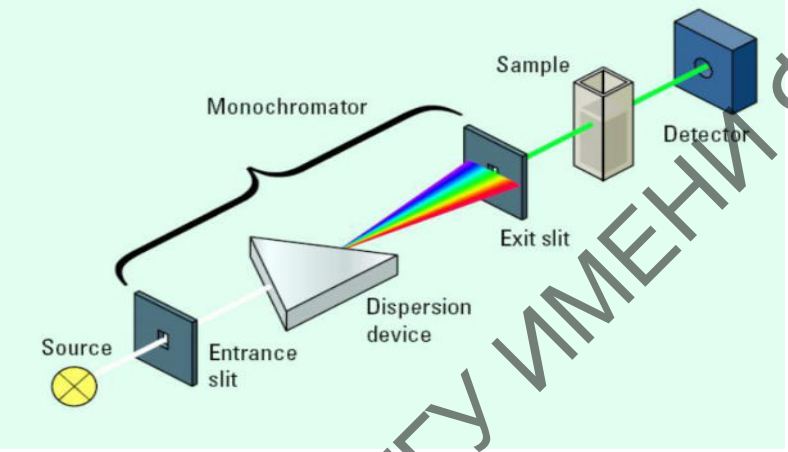
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

уменьшение интенсивности света будет линейно зависеть от концентрации вещества.

3. Устройство спектрофотометров

Для получения спектра поглощения необходимо измерить экстинкцию при различных длинах волн. Для этого используют приборы – ***спектрофотометры***.

Основные узлы спектрофотометра:
источник света,
монохроматор,
кювета,
фотоэлемент.



В качестве источников света в видимой области применяются лампы накаливания, а в ультрафиолетовой – водородные или дейтериевые лампы.

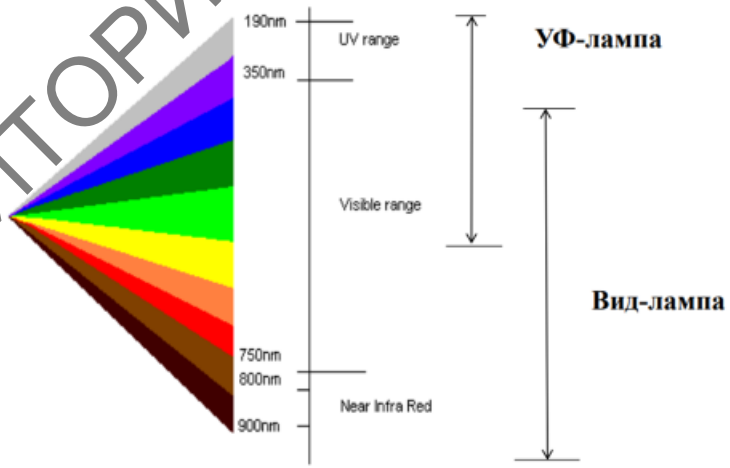


Рисунок – Спектры испускания источников света

Монохроматор – оптическая система, выделяющая из всего спектра источника света излучение определенной длины волны. Это обычно

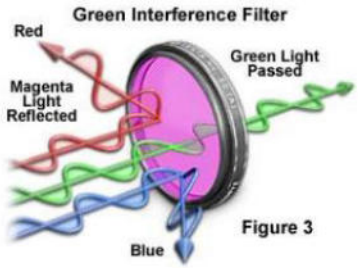
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

призмы, по-разному преломляющие свет разных длин волн, или дифракционные решетки. В видимой области используются обычные стеклянные призмы, но в ультрафиолетовой области они не годятся, поскольку стекло начинает поглощать уже при 400 нм, поэтому призмы делают из кварца. На самом деле к образцу от монохроматора поступает не монохроматическое излучение, а свет в некотором диапазоне длин волн, называемом ***спектральной шириной щели***. Ширина щели – важный параметр, поскольку она определяет тот диапазон длин волн, при которых на самом деле проводятся измерения.

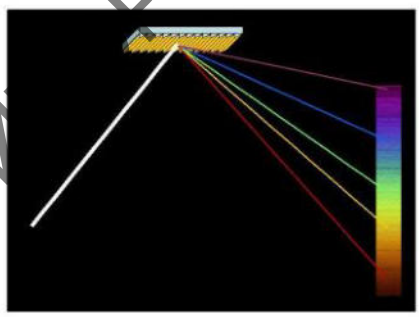
Основные типы монохроматоров:

- ✓ абсорбционный светофильтр - самый первый монохроматор, по большому счету представляющий из себя просто цветное стеклышко
- ✓ дифракционный светофильтр
- ✓ призма
- ✓ дифракционная решетка - в настоящее время у большинства лучших биохимических анализаторов монохроматор представляет из себя голографическую дифракционную решетку

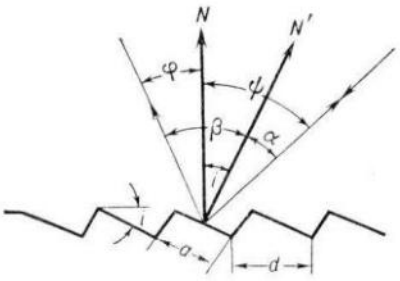
Призма



Светофильтр



Дифракционная решетка



Решетка Эшелле

Рисунок Основные типы монохроматоров

Исследуемое вещество растворяют в соответствующем растворе и помещают в оптически прозрачный сосуд для измерений – кювету. Для определения поглощения только исследуемого вещества используется

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

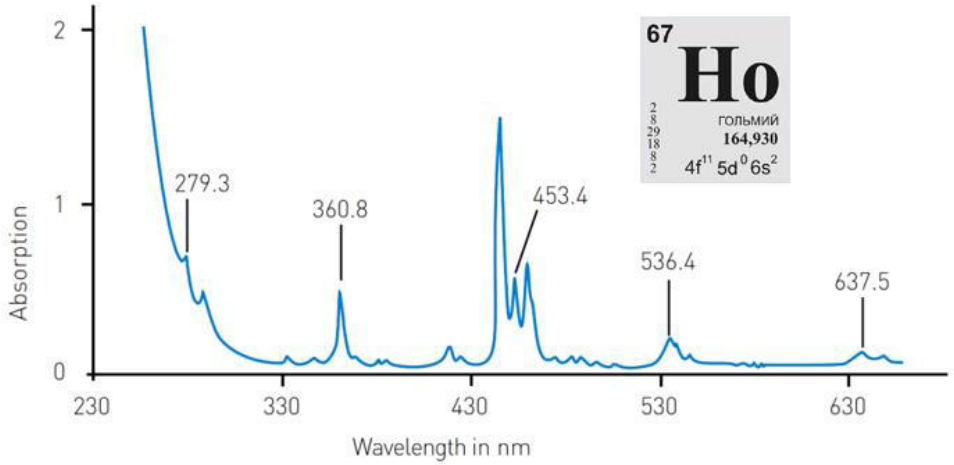
кювета сравнения, идентичная кювете с образцом; в нее наливают только растворитель. Для работы с летучими или химически активными веществами кюветы закрывают пробками. Поскольку кювета, помещенная в спектрофотометр, становится составной частью его оптической системы, с ней нужно обращаться очень аккуратно. Царапины и грязь на стенках кюветы сильно рассеивают и поглощают свет, искажая результаты измерений. Об этом особенно надо помнить при работе в ультрафиолетовой области. Содержимое кюветы должно быть гомогенным – это необходимое условие получения воспроизводимых данных. Нужно следить за тем, чтобы раствор не был мутным. Особенно мешают измерениям пузырьки воздуха, сильно увеличивающие рассеяние.

Фотоэлементы преобразовывают световую энергию в электрическую. Электрический сигнал затем усиливается и регистрируется. Фотоны, бомбардируя поверхность фотоэлемента, выбивают из нее электроны, количество которых пропорционально интенсивности света. Эти электроны летят к положительному электроду; в результате в замкнутой цепи возникает электрический ток, который регистрируется по падению напряжения на сопротивлении, находящемся в этой цепи.

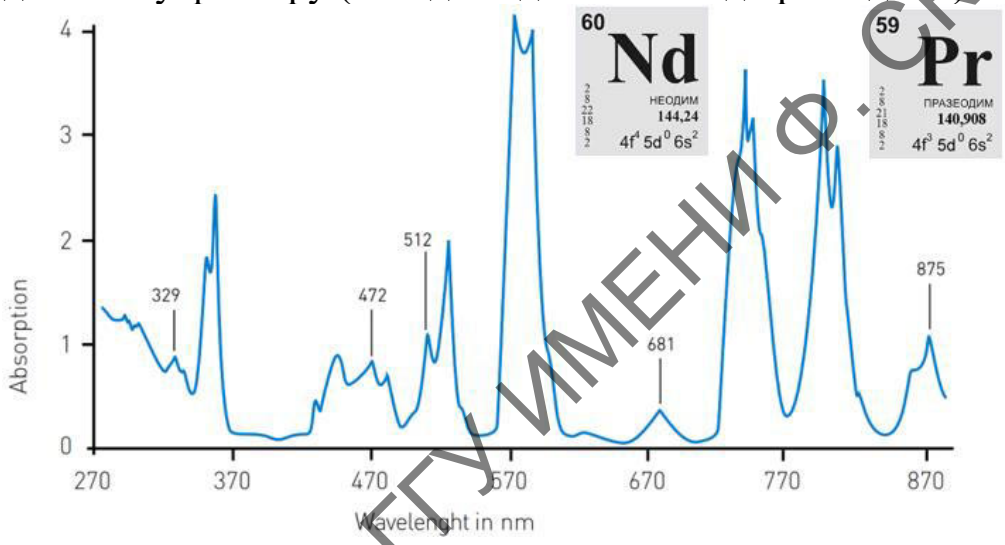
Настройка длины волны.

Проверка точности установки длины волны осуществляется с помощью фильтра из оксида гольмия.

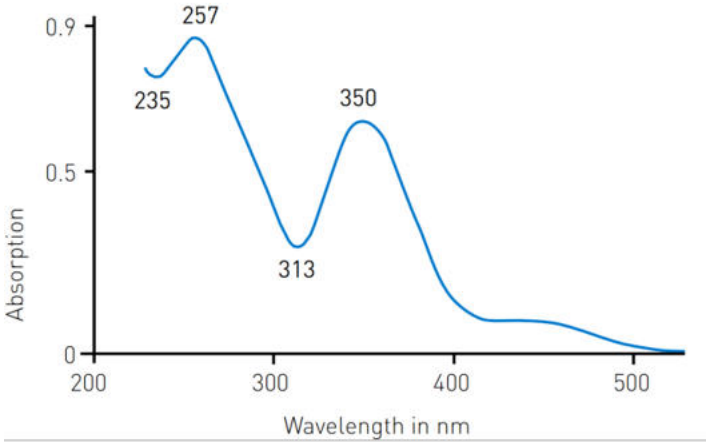
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



Точность установки длины волны также может проводиться по дидимовому фильтру (оксид неодима + оксид празеодима).



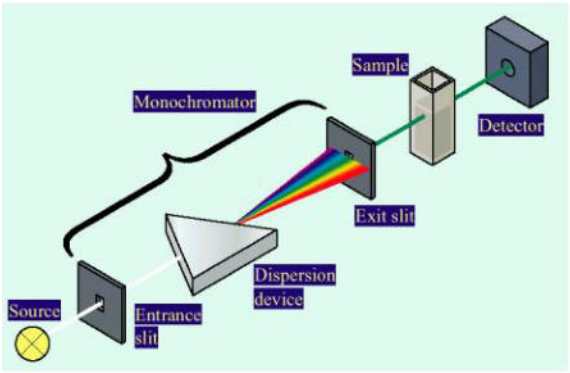
Также можно использовать стандартные растворы, например, 0,006 % р-р K2Cr2O7 в 0,01 М $HC1O_4$. На спектре должны присутствовать максимумы: 257, 350 нм и минимумы при 235 и 313 нм.



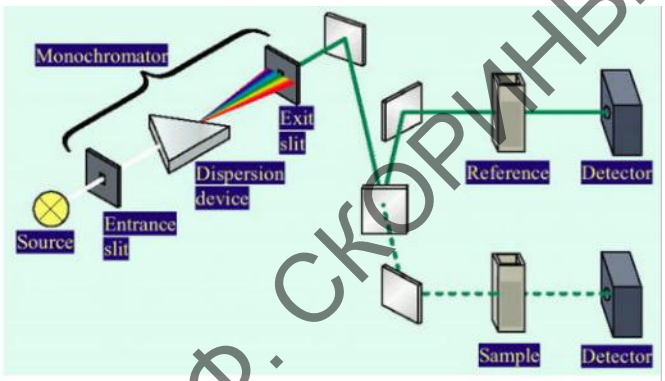
Различают две ***основные конструкции спектрофотометров***: однолучевые и двухлучевые. В двухлучевом спектрофотометре один

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

луч падает на исследуемый образец, а второй — на эталон. В однолучевом приборе измерения проводятся с помощью коэффициентов коррекции. Двухлучевые спектрофотометры более точные, позволяют добиться высокой степени повторяемости результатов, они менее чувствительны к изменению параметров окружающей среды.



Однолучевые спектрометры



Двулучевые и псевдодвулучевые спектрометры

Смена кювет либо вручную, либо при помощи кюветодержателя.

- Дороже;
- Выше линейность;
- Стабильнее;
- Быстрее.

УВИ-спектрофотометры «СОЛАР» работают в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра 210 - 1100 нм.

Спектрофотометр UV-VIS SOLAR 2201

Преимущества:

✓ Сменные кюветные держатели и приставки

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

- ✓ Точные измерения
- ✓ Экономичность
- ✓ Сенсорный экран
- ✓ Программная поддержка

Источник света - импульсная ксеноновая лампа. Срок ее службы практически неограничен, в отличие от галогеновой и дейтериевой ламп.

Турбидиметрия, нефелометрия. Очень разбавленные суспензии можно количественно исследовать при помощи турбидиметрии, т. е. измерения экстинкции не в полосе поглощения вещества (измерение мутности). В этом случае рассеяние света меняется с концентрацией нелинейно, поэтому стандартизовать измерение концентрации разбавленных суспензий по уменьшению интенсивности попадающего на фотоэлемент света довольно трудно. Нефелометрия – это метод измерения интенсивности рассеянного суспензией света; он применяется в основном для определения концентрации микроорганизмов.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лекция 11 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

1 Электрохимические методы анализа, их классификация. Основные характеристики
2 Потенциометрия. Виды электродов. Измерение pH
3 Потенциометрическое титрование

1 Электрохимические методы анализа, их классификация. Основные характеристики

Электрохимические методы анализа, совокупность **методов** качественного и количественного **анализа**, основанных на **электрохимических** явлениях, происходящих в исследуемой среде или на границе раздела фаз и связанных с изменением структуры, химического состава или концентрации анализируемого вещества.

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

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

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

Существуют различные способы классификации электрохимических методов – от очень простых до очень сложных, включающих рассмотрение деталей электродных процессов.

Электрохимические методы анализа делятся на пять основных групп: **потенциометрию**, **вольтамперометрию**, **кулонометрию**, **кондуктометрию** и **диэлектрометрию**.

Потенциометрия объединяет методы, основанные на измерении *эдс* обратимых электрохимических цепей, когда потенциал рабочего электрода близок к равновесному значению. **Потенциометрия**

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

включает **редоксметрию**, **ионометрию** и **потенциометрическое титрование**.

Вольтамперометрия основана на исследовании зависимости тока поляризации от напряжения, прикладываемого к электрохимической ячейке, когда потенциал рабочего электрода значительно отличается от равновесного значения. По разнообразию методов вольтамперометрия - самая многочисленная группа из всех **электрохимических методов анализа**, широко используемая для определения веществ в растворах и расплавах (например, **полярография**, **амперометрия**).

Кулонометрия объединяет **методы анализа**, основанные на измерении количества вещества, выделяющегося на электроде в процессе **электрохимической** реакции в соответствии с Фарадея законами. При **кулонометрии** потенциал рабочего электрода отличается от равновесного значения. Различают потенциостатическую и гальваностатическую **кулонометрию**, причём последняя включает **прямой** и **инверсионный методы**, **электроанализ** и **кулонометрическое титрование**.

К **кондуктометрии** относятся методы, в которых измеряют электропроводность электролитов (водных и неводных растворов, коллоидных систем, расплавов, твёрдых веществ). **Кондуктометрический анализ** основан на изменении концентрации вещества или химического состава среды в межэлектродном пространстве; он не связан с потенциалом электрода, который обычно близок к равновесному значению.

Кондуктометрия включает **прямые методы анализа** (используемые, например, в солемерах) и **косвенные** (например, в газовом анализе) с применением постоянного или переменного тока (низкой и высокой частоты), а также **хронокондуктометрию**, **низкочастотное** и **высокочастотное титрование**.

Диэлектрометрия объединяет методы анализа, основанные на измерении **диэлектрической проницаемости** вещества, обусловленной ориентацией в электрическом поле частиц (молекул, ионов), обладающих дипольным моментом. Методы **диэлектрометрии** применяют для контроля чистоты **диэлектриков**, например для определения малых количеств влаги.

Диэлектрометрическое титрование используют для анализа растворов.

Некоторые содержащиеся внутри клетки соединения — цитохромы, хиноны, нуклеотиды — могут существовать как в окисленной, так и в восстановленной форме. Потенциометрическое определение окислительно-восстановительных потенциалов, обусловленных этими

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

соединениями, может помочь в выяснении механизма и путей переноса электронов в митохондриях и хлоропластах.

2. Потенциометрия. Виды электродов. Измерение pH

В основе потенциометрических измерений лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона.

Потенциометрию широко применяют в аналитической химии для определения концентрации веществ в растворах (потенциометрическое титрование), для измерения концентрации ионов водорода (pH-метрия), а также других ионов (ионометрия).

Исторически первыми рукотворными устройствами, составленными из двух электродов, были гальванические элементы, т. е. химические источники тока, вырабатывающие электрическую энергию за счёт прямого преобразования химической энергии окислительно-восстановительных реакций.

Рассмотрим в качестве примера элемент Даниэльса – Якоби (1836 г). В этом элементе один электрод представляет собой медную пластинку, находящуюся в растворе сульфата меди, а другой электрод – цинковую пластинку в растворе сульфата цинка. Растворы имеют между собой *жидкостное соединение* через солевой мостик или электролитический ключ, представляющий собой стеклянную трубку, заполненную насыщенным раствором KCl (рис.1).

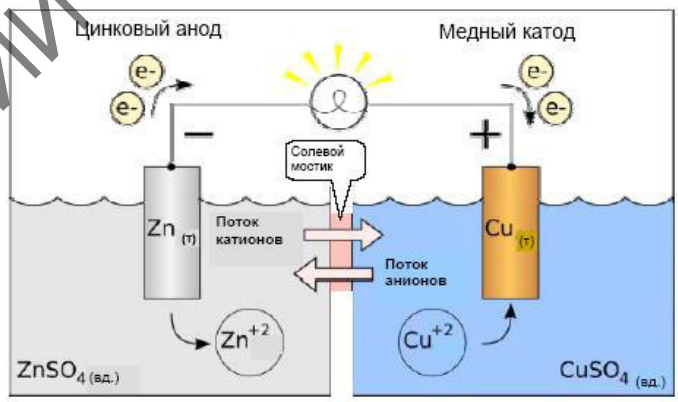


Рис. 1. Гальванический элемент Даниэльса – Якоби

Важно заметить, что электрод – это не одна только металлическая пластинка, а металлическая пластинка с окружающим её раствором электролита, содержащим ионы, которые участвуют в окислительно-восстановительной реакции. Металлические части электродов при работе элемента Даниэльса – Якоби выполняют двоякую функцию: они являются реагентами в электродных реакциях

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

окисления и восстановления, но одновременно они играют роль своеобразной «банки с электронами», которые являются участниками электрохимического процесса. Электродная реакция на *катоде* – это реакция восстановления ($M^{2+} + 2e^- = M$), в гальваническом элементе катод заряжен положительно. Для протекания этой реакции используются электроны из металлической пластинки, которая является донором электронов. Электродная реакция на *аноде* – это реакция окисления ($M = M^{2+} + 2e^-$), в гальваническом элементе анод заряжен отрицательно. Для протекания реакции окисления нужен акцептор электронов, которым также служит металлическая пластинка. В элементе Даниэльса – Якоби медный электрод является катодом, а цинковый электрод – анодом.

Роль металлической части электрода как «сосуда с электронами» ещё более отчётливо проявляется при рассмотрении электрода, который состоит из платиновой пластинки и раствора, содержащего катионы Fe^{2+} и Fe^{3+}. Ясно, что для протекания реакции восстановления $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ необходим поставщик электронов. Им служит пластина из платины – металла химически инертного в данной электродной реакции. Окислительно-восстановительная реакция, в которой участвуют ионы железа, протекает на границе раздела фаз «Pt/электролит», и роль металлической пластины состоит в том, чтобы быть источником электронов. Впрочем, реакция в отдельно взятом электроде быстро прекращается, так как при восстановлении железа(III) платиновая пластинка, теряя электроны, приобретает положительный заряд, а раствор заряжается отрицательно. Разумеется, электроны не существуют в растворе в свободном виде, а лишь в составе продукта электродной реакции, в данном случае – Fe^{2+}. В результате появляется разность потенциалов между металлом и раствором, которая препятствует дальнейшему протеканию процесса. Задачей потенциометрии является измерение этой разности потенциалов, называемой в условиях равновесия *потенциалом электрода* (φ). Прямое определение потенциала электрода затруднительно, но для практических целей достаточно провести измерение потенциала *рабочего (индикаторного*) электрода относительно выбранного *эталонного* электрода. В качестве последнего используют *нормальный водородный электрод* (НВЭ), стандартный электродный потенциал которого принимают равным нулю.

Сложность прямого измерения потенциала отдельно взятого электрода средствами обычной электротехники состоит в том, что любые вольтметры присоединяются к исследуемому источнику напряжения металлическими проводами и не рассчитаны на контакт с

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

раствором электролита. В месте такого контакта появится разность потенциалов между проводом и раствором, которая исказит результаты измерения, поскольку потенциал возникшего «незапланированного» электрода плохо контролируется. Использование НВЭ или другого специально приготовленного *электрода сравнения* вместо такого «незапланированного» обеспечивает воспроизводимость измерения разности электродных потенциалов. При проведении измерения относительно электрода сравнения растворы электролитов правого и левого электродов соединяют солевым мостиком, а вольтметр подсоединяют к металлическим частям электродов.

В некоторых случаях раствор электролита может быть общим для обоих электродов. Электрохимическая ячейка, в которой оба электрода помещены в один общий электролит, называется *ячейкой без переноса*.

Основной характеристикой гальванического элемента является разность потенциалов между катодом и анодом, которая называется также *электродвижущей силой* (ЭДС). С точки зрения термодинамики химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, характеризуется *стандартным изменением свободной энергии Гиббса*. Попытаемся связать эти величины. Для наглядности будем рассматривать элемент Даниэльса – Якоби, имея в виду, что соотношения, которые будут получены, легко обобщить.

Как отмечено выше, в условиях равновесия между металлической пластинкой (медной или цинковой) и раствором электролита имеется разность потенциалов, поэтому перемещение электрона от металла в раствор сопряжено с совершением работы. Из курса физики известно, что при перемещении заряда q кулон между точками с разностью потенциалов E вольт совершается работа $W = q \cdot E$ джоуль. Например, когда один электрон проходит разность потенциалов 1 В, совершается работа 1 электронвольт (эВ) или $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Дж. Если перемещается 1 моль частиц, каждая из которых имеет положительный или отрицательный заряд, эквивалентный заряду Z электронов, то работа равна

$$W = Z \cdot F \cdot E, \qquad (2.1)$$

где F [кулон/моль] – число Фарадея (заряд одного моля электронов), а Z – безразмерная величина.

Фундаментальное уравнение для изменения свободной энергии Гиббса в обратимом процессе, в котором совершается полезная работа W', выглядит следующим образом:

$$dG = -SdT + VdP - \delta W'.$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Если T и P постоянны, то изменение свободной энергии Гиббса при протекании реакции равно полезной работе, которая есть *максимальная полезная работа*, если процесс проводится обратимо:

$$\Delta G = -W'. \qquad (2.2)$$

Сопоставляя выражения (2.1) и (2.2), получаем следующее соотношение:

$$\Delta G = -ZFE. \qquad (2.3)$$

где E – разность электродных потенциалов.

Соотношение (2.3) очень важно, так как даёт простую связь между легко измеряемой величиной E и изменением энергии Гиббса в ходе реакции. Рассмотрим, элемент Даниэльса – Якоби, в котором протекает реакция

$$Zn^0 + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu^0.$$

Измеряя разность потенциалов E между цинковой и медной пластинками этого элемента, мы легко получаем величину ΔG. Столь же легко могут быть найдены и многие другие термодинамические характеристики реакции. Например, дифференцируя соотношение (2.3) по температуре, получаем выражение для изменения энтропии в ходе реакции:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = ZF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P.$$

Следовательно, измерение температурного коэффициента разности электродных потенциалов гальванического элемента фактически эквивалентно измерению изменения энтропии при протекании в нём химической реакции.

Уравнение изотермы химической реакции применительно к процессу (I) выглядит следующим образом:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a(Zn^{2+})}{a(Cu^{2+})},$$

где $a(Zn^{2+})$ и $a(Cu^{2+})$ – активности (концентрации) соответствующих ионов в растворах, а ΔG^0 – стандартная энергия Гиббса. Если разделить обе части этого уравнения на $(-Z{\cdot}F)$ и учесть соотношение (2.3), получим следующее равенство:

$$E = E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a(Zn^{2+})}{a(Cu^{2+})},$$

где Z – число электронов, переносимое при протекании одного акта реакции (I), а E^0 (= 0,916 В) – разность стандартных электродных потенциалов. Это *уравнение Нернста*, написанное для процесса в элементе Даниэльса – Якоби.

В общем случае уравнение Нернста может быть записано, как

$$E = E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln \Pi a_i^{\nu_i}, \qquad (2.4)$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

где $\Pi a_i^{\nu_i}$ – произведение реакции, а E^0 – стандартная разность электродных потенциалов гальванического элемента, т. е. значение, которое принимает величина E, если активности ионов и летучести газов, входящие в уравнение Нернста, равны единице. Величина E^0 связана с константой равновесия токообразующей реакции соотношением

$$E^0 = \frac{RT}{ZF} \ln K.$$

Иногда при написании уравнения Нернста в произведение реакции включают активности конденсированных фаз, а затем полагают их равными единице. Если твёрдые фазы представляют собой чистые вещества, то такой приём полезен как мнемоническое правило. Если же твёрдые фазы являются твёрдыми растворами нескольких веществ, то учёт активностей реагентов, входящих в состав этих твёрдых растворов становится необходим.

Уравнение Нернста можно применить не только к гальваническому элементу в целом, но и к составляющим его электродам. Следует учитывать, что электродные реакции принято записывать в справочниках как реакции восстановления. Поэтому цинковому электроду (электроду $Zn^{2+}|Zn$) отвечает электродная реакция

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn,$$

а медному электроду (электроду $Cu^{2+}|Cu$) – электродная реакция

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu.$$

Уравнение Нернста для цинкового и медного электродов может быть записано соответственно как

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln a(Zn^{2+}),$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln a(Cu^{2+}).$$

Для железоионного электрода $Pt \mid Fe^{3+}, Fe^{2+}$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(Fe^{3+})}{a(Fe^{2+})}.$$

В общем случае уравнение Нернста для полуэлемента (электрода) может быть записано, как

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\Pi(ox)}{\Pi(red)}, \qquad (2.5)$$

где $\Pi(ox)$ и $\Pi(red)$ – произведения активностей окисленных и восстановленных форм соответственно.

Как известно, для самопроизвольно протекающего процесса при P, T = const выполняется условие $\Delta G < 0$. Поэтому в силу соотношения (2.3) реакция в гальваническом элементе будет самопроизвольно протекать слева направо, если $E > 0$. Для того чтобы знак разности электродных

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

потенциалов элемента имел положительное значение, используют следующие правила:

– При символической записи гальванического элемента его изображают таким образом, что на левом электроде идёт процесс окисления, т. е. он является анодом, а на правом электроде идёт восстановление, т. е. он является катодом. Например, в элементе Даниэльса – Якоби процесс на левом электроде $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$, а на правом электроде $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$. Данный элемент изображается как $Zn|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu$. При этом одинарная вертикальная черта означает границу раздела фаз, двойная черта – солевой мостик; вещества, находящиеся в одной фазе, пишутся через запятую.

– ЭДС элемента равна разности электродных потенциалов катода (справа) и анода (слева) $E = \varphi_{\text{прав}} - \varphi_{\text{лев}}$.

– Стандартные электродные потенциалы, приведённые в справочниках и в прил. 2.4, даны для электродных реакций, записанных как реакции восстановления. Стандартный потенциал электрода равен разности электродных потенциалов элемента, в котором исследуемый электрод является правым, а нормальный водородный электрод – левым. Он определяется в условиях, когда активности ионов и летучести газов, участвующих в электродной реакции, равны единице.

Основные типы электродов. Наиболее распространённые электроды

Электрод первого рода представляет собой металл, опущенный в раствор, содержащий ионы этого же металла. Если такой электрод в гальваническом элементе является анодом, то металл при протекании реакции окисляется и растворяется, если катодом – то восстанавливается из раствора. Примерами электродов первого рода являются электроды, из которых составлен элемент Даниэльса – Якоби.

Серебряный электрод $Ag^{+}|Ag$, в котором протекает реакция

$$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag,$$

также является электродом первого рода. Потенциал этого электрода равен

$$\varphi = \varphi^{0} + \frac{RT}{F} \ln a(Ag^{+}). \qquad (2.6)$$

Электрод второго рода состоит из металла, покрытого слоем труднорастворимого соединения этого металла и опущенного в раствор соли, содержащей тот же анион, что и в используемом труднорастворимом соединении металла. Потенциал электрода второго рода зависит от концентрации аниона, не участвующего в окислительно-восстановительной реакции.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

На первый взгляд это определение кажется странным, однако, заметьте, что в нём не утверждается, что потенциал электрода второго рода не зависит от концентрации катионов металла, принимающего участие в окислительно-восстановительной реакции.

Примерами электродов второго рода являются хлорсеребряный и каломельный электроды.

Хлорсеребряный электрод Cl^-,AgCl|Ag – это то, во что превращается серебряный электрод $Ag^+|Ag$, если поверхность серебра покрыть слоем AgCl, а в раствор добавить электролит, содержащий хлорид-ионы[1]. Поскольку ионы Cl^- не участвуют в электродной реакции, то потенциал электрода в соответствии с уравнением Нернста не должен зависеть от их концентрации, а будет определяться концентрацией ионов серебра. Это верно, но с оговоркой: сама эта концентрация в данном случае задаётся концентрацией хлорид-ионов, поэтому изменение концентрации последних всё-таки влияет на электродный потенциал. Действительно, учитывая произведение растворимости

$$L(AgCl) = [a(Ag^+)]\cdot[a(Cl^-)],$$

можно переписать выражение (2.6), как

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F}\ln a(Ag^+) = \varphi^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{L(AgCl)}{a(Cl^-)} =$$
$$= \varphi^0 + \frac{RT}{F}\ln\{L(AgCl)\} - \frac{RT}{F}\ln a(Cl^-) = \varphi_2^0 - \frac{RT}{F}\ln a(Cl^-). \qquad (2.7)$$

Здесь φ^0 – стандартный электродный потенциал серебряного электрода первого рода, а $\varphi_2{}^0$ – стандартный электродный потен-циал хлорсеребряного электрода второго рода. Видно, что величина концентрации хлорид-ионов однозначно определяет потенциал хлорсеребряного электрода. Полуреакция для хлорсеребряного электрода может быть записана как

$$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-.$$

Хлорсеребряный электрод обладает постоянным и хорошо воспроизводимым потенциалом. В электрохимических ячейках он широко используется в качестве электрода сравнения.

Каломельный электрод Cl^-,Hg_2Cl_2|Hg представляет собой каплю ртути, поверхность которой полностью покрыта каломелью (закисной хлористой ртутью), электролитом является насыщенный раствор KCl или раствор KCl с концентрацией от 1,0 до 3,8 М. Электродная реакция для такого электрода записывается следующим образом:

[1] Речь идёт о принципе работы электрода, а не о реальном способе его приготовления. Хлорсеребряные электроды изготавливают путём электролитического нанесения тонкого слоя хлористого серебра на серебряную проволоку или на электролитически покрытую серебром платиновую проволоку. В качестве электролита обычно используют раствор хлористого калия.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

$$1/2\,Hg_2Cl_2 + e^- \rightarrow Hg + Cl^-.$$

Электроды на основе инертных благородных металлов (Pt, Au, Pd, Ir). Потенциал этих электродов определяется только окислительно-восстановительными свойствами реагентов, и не зависит от материала металлической части электрода. Примером является водородный электрод Pt, $H_2|H^+$, изображённый на рис. 2.2, в котором протекает реакция $H^+ + e^- \rightarrow 1/2\,H_2$. Он представляет собой пластинку из платинированной платины, погружённую в электролит, через который пропускают водород со скоростью 2–3 пузырька в секунду. Потенциал водородного электрода равен

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{a(H^+)}{P_{H_2}^{0.5}}. \qquad (2.8)$$

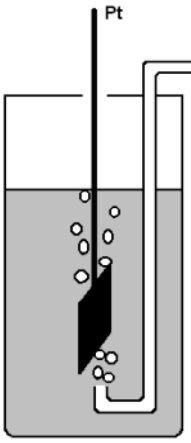


Рис. 2.2. Водородный электрод

Если давление водорода равно 1 атм и активность ионов водорода в растворе равна 1 моль/л, то водородный электрод называется *нормальным водородным электродом* (НВЭ). Стандартный электродный потенциал НВЭ равен нулю при любой температуре. Водородный электрод можно использовать в широком диапазоне температур и pH. Он может работать в щелочных растворах до концентрации 4 М, в растворах серной кислоты – до 17 М. К недостаткам водородного электрода следует отнести высокие требования к чистоте водорода и электролита.

Объединение электродов в измерительную ячейку

Измерительная ячейка, как и гальванический элемент, состоит из двух электродов, соединённых друг с другом. Поскольку состав электролита в левом и правом полуэлементах различен, разработаны специальные способы их соединения. Существуют *элементы с жидкостными соединениями* и *элементы без жидкостных соединений*.

Один из возможных способов жидкостного соединения электродов уже упоминался выше: это использование солевого мостика. Солевой мостик представляет собой стеклянную трубочку, заполненную очень вязким гелеобразным раствором хлорида калия, например, насыщенным раствором KCl в агар-агаре. Выбор хлорида калия в качестве электролита для заполнения солевого мостика определяется тем, что

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

подвижности ионов и числа переноса ионов K^+ и Cl^- примерно одинаковы ввиду близости их размеров и масс. Поэтому при протекании электрического тока через солевой мостик, заполненный раствором KCl, на его границах не возникает так называемый *диффузионный потенциал*.

Возникновение диффузионного потенциала при протекании электрического тока через электролит связано с тем, что перенос зарядов осуществляется катионами и анионами не в одинаковой степени. Поэтому при протекании тока через электролит, заполняющий солевой мостик, в котором анионы и катионы обладают разной подвижностью, на границах раздела с жидкими фазами, которые он соединяет, появляется дополнительная разность потенциалов. Если мостик заполнен раствором хлорида калия, этот эффект минимален, потому что подвижности обоих ионов близки и токи, определяемые диффузией анионов и катионов через жидкостное соединение, равны по величине. Такое соединение называют *равнопроводящим*. Кроме хлорида калия для заполнения солевого мостика можно использовать растворы KNO_3, NH_4NO_3, RbCl.

Иногда можно использовать один и тот же электролит в каждом из электродов. Электрохимические ячейки, в которых оба электрода погружаются в один общий электролит, называются ячейками без переноса. Например, в элементе, составленном из водородного электрода и хлорсеребряного электрода, в качестве электролита можно взять раствор HCl, общий для обоих электродов. При этом никакого дополнительного соединения не требуется.

Измерение ЭДС элемента

Для измерения ЭДС гальванического элемента, т. е. разности электродных потенциалов, взятой со знаком плюс, в принципе достаточно использовать обычный вольтметр. Однако, чтобы полученное значение соответствовало равновесным условиям, необходимо, чтобы значение тока в измерительной цепи было минимальным. Для этого можно применять компенсационные схемы или использовать вольтметр с большим входным сопротивлением (десятки или сотни Мом). Последнему условию удовлетворяют электрические схемы pH-метров и иономеров, и в этих приборах обычно предусмотрена функция измерения ЭДС.

Измерение pH

Важнейшей задачей потенциометрии является измерение pH водных растворов. Ясно, что для этой цели в принципе подходит любой электрод, потенциал которого зависит от концентрации (активности) ионов водорода. Можно использовать, например, водородный электрод,

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

описанный выше. В качестве электрода сравнения (левого электрода) можно использовать НВЭ. Если водород подаётся под давлением 1 атм, то потенциалы электрода сравнения и измерительного электрода равны, соответственно

$$\varphi_{\text{лев}} = \varphi^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{a(H^+)}{P_{H_2}^{0.5}} = \varphi^0,$$

$$\varphi_{\text{прав}} = \varphi^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{a(H^+)}{P_{H_2}^{0.5}} = \varphi^0 + \frac{RT}{F}\ln a(H^+),$$

а разность электродных потенциалов гальванического элемента равна

$$E = \varphi_{\text{прав}} - \varphi_{\text{лев}} = \frac{RT}{F}\ln a(H^+) = -\frac{2,3RT}{F}pH.$$

Достоинством такого метода определения pH является отсутствие необходимости калибровки, так как измерение даёт абсолютный результат. Однако для рутинных измерений pH водородный электрод неудобен, поскольку требуется источник газообразного водорода (баллон или генератор).

В pH-метрах промышленного производства обычно используют так называемые стеклянные электроды. Стеклянный электрод не является гальваническим электродом, т. е. не относится к группе электродов, которые мы описывали до этого. Механизм возникновения электродного потенциала у стеклянного электрода связан не с окислительно-восстановительной реакцией, а с мембранными процессами, напоминающими, в известной степени, осмотические явления.[2]

Принцип работы стеклянного электрода легко понять, если представить себе мембрану, обладающую селективной проводимостью (высоким значением коэффициента диффузии) для ионов водорода, разделяющую два раствора с различной концентра- цией H^+. Пусть активность ионов водорода в стандартном растворе слева от мембраны равна 0,1 М, а активность (концентрация) ионов водорода в исследуемом растворе справа от мембраны ниже, чем слева. В таком случае возникнет диффузионный поток ионов H^+ через мембрану слева направо, стремящийся выровнять концентрации. Однако через некоторое время процесс остановится, поскольку между растворами возникнет разность потенциалов, противодействующая дальнейшему переносу протонов.

[2] Следует иметь в виду, что в аналитической химии термином *электрод* обозначают как гальванические электроды, так и мембранные или ионоселективные электроды. Металлическую часть гальванического электрода также иногда называют электродом. Различают вспомогательные электроды и электроды сравнения, различие между которыми не в принципе работы, а в месте расположения в измерительной ячейке.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Эта разность потенциалов в состоянии равновесия будет однозначно связана с активностью ионов H^+ в исследуемом растворе и может быть использована для определения pH. В простейшем случае эта связь передаётся уравнением Доннана, совпадающим по виду с уравнением Нернста:

$$\varphi_H = \varphi_H^0 + \frac{RT}{F} \ln a_H,$$

где величина φ_H^0 зависит только от материала мембраны, вида электрода и температуры. Данное соотношение выполняется в ограниченном диапазоне pH, впрочем, весьма широком. Для некоторых стеклянных электродов оно справедливо при изменении pH в пределах от 0 до 10.

Однако прямое измерение разности потенциалов между растворами обычным вольтметром наталкивается на ту же сложность, что и попытка прямого измерения потенциала гальванического электрода. В месте контакта жидких растворов с металлическими проводами, идущими от вольтметра, возникают скачки электрического потенциала, и результат измерения становится некорректным. Необходимо найти способ, как правильно соединить измерительный прибор с электролитом. Решение состоит в том, что нужно присоединить к растворам слева и справа от мембраны по дополнительному электроду (можно использовать хлорсеребряные электроды) и подключить вольтметр к металлическим частям этих электродов. Один из этих электродов называется внутренним вспомогательным, а другой – внешним электродом сравнения (рис. 2.3). На схеме показан электролитический ключ, обозначенный буквой «К». В простейшем случае это капилляр, настолько тонкий, что перемешивания растворов не происходит.

Рис. 2.3. Схема измерительной ячейки со стеклянным электродом для определения pH

На самом деле внутренний вспомогательный электрод погружен непосредственно в стандартный раствор 0,1 N HCl. Поэтому в ячейке присутствуют только три раствора: стандартный раствор HCl (он же является электролитом для внутреннего вспомогательного электрода), исследуемый раствор и раствор KCl во внешнем электроде сравнения.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Вспомогательный электрод, стандартный раствор HCl и мембрана образуют устройство, называемое стеклянным электродом, внешний вид которого показан на рис. 2.4.

Рис. 2.4. Устройство стеклянного электрода

В качестве внешнего электрода сравнения используют хлор-серебряный электрод. Внутренним электролитом в нём является раствор хлорида калия, который соединяется с исследуемым раствором электролитическим ключом. Это может быть пористая керамика или тонкий капилляр (рис. 2.5).

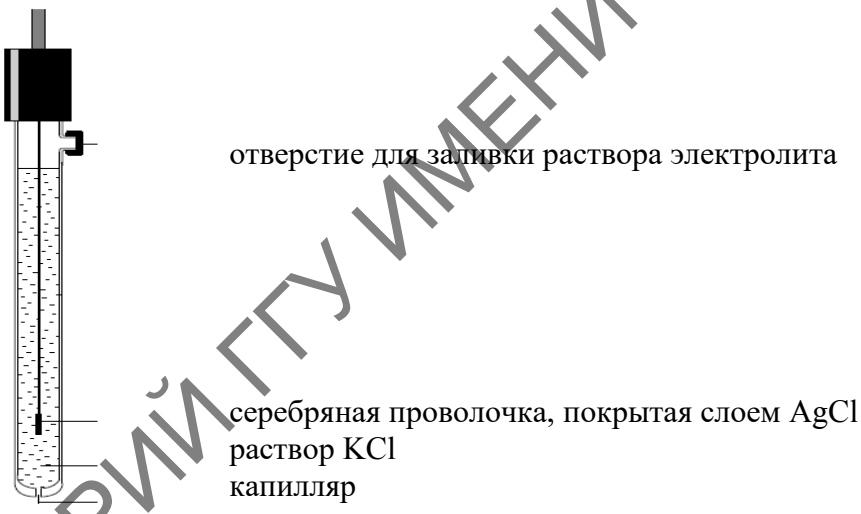


Рис. 2.5. Устройство хлорсеребряного электрода сравнения

Всё было бы хорошо, если бы удалось найти соответствующую мембрану с протонной проводимостью. В действительности в конструкции стеклянного электрода применяют стеклянные катионообменные мембраны, обладающие проводимостью не для протонов, а для ионов щелочных металлов, например Na^+. На стеклянной мембране, помещённой в водную среду, образуется тонкий ($\approx 10^{-4}$ мм) слой гидратированной кремниевой кислоты, именно в этом слое происходит обмен протонами между раствором и мембраной. В схеме реакций, описывающих работу электрода, появляются стадии ионного обмена на границе раствор–стекло. Это усложняет

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

теоретическое описание процесса, но не меняет принцип возникновения электродного потенциала. С практической точки зрения особенностью pH-метрии с использованием стеклянного электрода является необходимость специфической подготовки в работе и калибровки по стандартным буферным растворам. Процедура подготовки к работе нового стеклянного электрода описана в прил. 2.1.

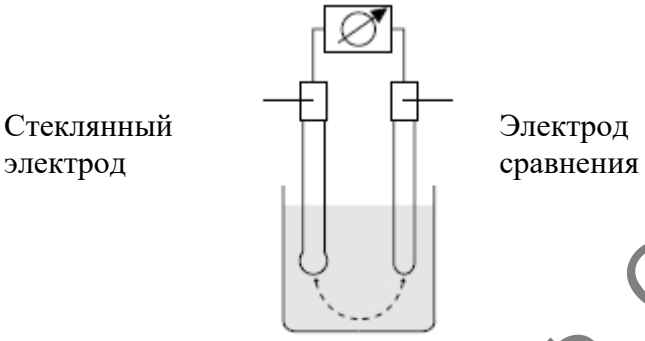
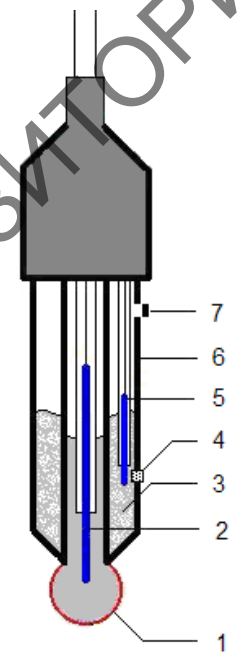


Рис. 2.6. Устройство ячейки для измерения pH, составленной из стеклянного электрода и электрода сравнения

На рис. 2.6 схематически изображена измерительная ячейка для измерения pH с помощью стеклянного электрода.

В pH-метрах промышленного производства стеклянный электрод часто поставляется в едином блоке с электродом сравнения. Такая конструкция называется комбинированным электродом.

Комбинированный электрод, включающий вспомогательный внутренний электрод, стеклянную мембрану и встроенный электрод сравнения, может выглядеть так, как показано на рис. 2.7. Подробнее о стеклянных электродах можно прочесть в статье [8].



1 – мембрана;
2 – внутренний вспомогательный хлор-сереб-рянный электрод, в котором электролитом является раствор HCl;
3 – раствор KCl;
4 – электролитический ключ для гальвани-ческой связи раствора KCl с исследуемым раствором;
5 – электрод сравнения;
6 – стеклянный корпус;
7 – заливочное отверстие электрода сравнения

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Рис. 2.7. Стеклянный электрод со встроенным электродом сравнения (комбинированный электрод)

В заключение этого раздела приведём схему классификации электродов (рис. 2.8), включающую как гальванические электроды с электрохимической реакцией, так и электроды без неё.

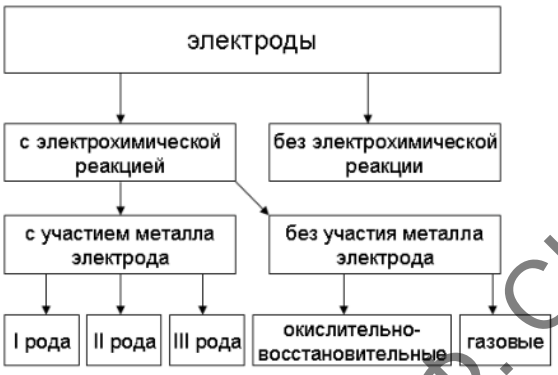


Рис. 2.8. Классификация электродов

Ионометрия – это способ определения концентрации ионов в жидких растворах, основанный на использовании ионоселективных электродов, основным элементом которых служат мембраны, избирательно пропускающие ионы только одного вида. Исторически первым ионоселективным электродом, получившим широкое распространение, был стеклянный электрод для измерения pH. Исследования явлений, сопровождающих работу стеклянного электрода, привели к созданию различных мембран, избирательно проницаемых только для определённых катионов или только для определённых анионов. Некоторые сведения о строении ионообменных материалов, используемых для приготовления таких мембран, приведены в статье [9].

Рассмотрим анионообменную мембрану, обладающую ионной электропроводностью для анионов Cl^- и не проницаемую для других анионов и катионов. Пусть по одну сторону мембраны находится стандартный раствор, содержащий хлорид-ионы, например раствор KCl, а по другую – исследуемый раствор, содержащий ионы Cl^- в неизвестной концентрации, например раствор HCl. Как и в рассмотренном случае стеклянного электрода, концентрация ионов Cl^- по обе стороны мембраны будет стремиться к выравниванию, однако этому будет препятствовать возникающая разность потенциалов между правым и левым растворами. Эта разность потенциалов в состоянии равновесия может быть использована для определения концентрации

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

определяемых ионов в исследуемом растворе (в данном случае – хлорид-ионов).

Как и при измерении pH, измерительная ячейка должна содержать два гальванических электрода. Вспомогательный электрод находится внутри мембранного электрода и погружён во внутренний стандартный раствор KCl. Внешний электрод сравнения заполняется раствором электролита, который контактирует с исследуемым раствором через капилляр или электролитический ключ (рис. 2.9).

Разность потенциалов между вспомогательным электродом и внешним электродом сравнения складывается из четырёх скачков потенциала на межфазных граница (φ_1, φ_2, φ_x, φ_3). В простом случае, когда в обмене участвует лишь один тип ионов, величина φ_x зависит только от активности (концентрации) определяемого иона и материала мембраны.

Ион-селективный электрод			Исследуемый раствор, например раствор HCl	Внешний электрод сравнения
Внутренний вспомогательный хлорсеребряный электрод	Внутренний стандартный раствор, например раствор KCl	Мембрана		

Рис. 2.9. Схема измерительной ячейки с ион-селективным электродом для определения хлорид-ионов

Как отмечалось выше, потенциал такого гальванического элемента описывается уравнением, схожим с уравнением Нернста:

$$E = E_M + 0{,}058 \cdot \lg a(Cl^-), \qquad (2.9)$$

где E_M – сумма ЭДС, возникающих на границах раздела фаз:

1) между внутренним электродом сравнения и внутренним стандартным раствором определяемого иона (φ_1);

2) между внутренним стандартным раствором определяемого иона и мембраной (φ_2);

3) между внешним электродом сравнения и исследуемым раствором (φ_3).

Если определяемый ион (А) имеет заряд Z_A и активность a_A, то уравнение (9) выглядит так:

$$E = \text{Å}_i + \frac{0{,}058}{Z_A} \cdot \lg a_A . \qquad (2.10)$$

В более сложном случае, когда кроме определяемого иона в растворе имеются другие мешающие ионы, способные вступать в

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

реакции ионного обмена с мембраной, в уравнение (2.10) вводят показатель, учитывающий их влияние:

$$E = \text{Å}_i + \frac{0{,}058}{Z_A} \cdot \lg\left[a_A + \sum_{a_B} K_{A/B} (a_B)^{Z_A / Z_B} \right],$$

где a_A – активность определяемого иона; a_B – активность мешающих ионов; Z_A – заряд определяемого иона с учетом знака, Z_B – заряд мешающего постороннего иона с учетом знака; $K_{A/B}$ – потенциометрический коэффициент селективности. Хорошие ионоселективные электроды обладают коэффициентом селективности 10^{-3}–10^{-5}, т. е. тысячекратные и даже бóльшие избытки посторонних ионов не влияют на работу электрода. Потенциометрический коэффициент селективности стеклянного электрода – 10^{-10}–10^{-14}. На сегодняшний день это лучший ион-селективный электрод.

На рис. 2.10 показан внешний вид ион-селективного электрода серии ЭЛИТ и приведены основные технические характеристики электродов этой серии при определении различный ионов.

Ион	Линейный диапазон, pX	Диапазон значений pH анализируемого раствора	Мешающие ионы
NO_3^-	4,3 - 1,0	2,0 - 9,0	CO_3^{2-}, Cl^-, NO_2^-
K^+	5,0 - 1,0	2,0 - 9,0	NH_4^+, Na^+
Ca^{2+}	5,0 - 1,0	2,0 - 9,0	Mg^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}
NH_4^+	4,7 - 1,0	3,0 - 8,5	K^+, Na^+
Ag^+	5,0 - 1,0	3,0 - 9,0	Hg_2^+
F^-	5,0 - 1,0	4,0 - 7,0	Fe^{3+}, Al^{3+}
S^{2-}	5,0 - 1,0	13,0 - 14,0	Hg_2^+
Cu^{2+}	5,0 - 1,0	3,0 - 7,0	Hg_2^+, Ag^+, Fe^{3+}
Cl^-	4,0 - 1,0	3,0 - 9,0	S^{2-}, I^-, Br^-
Br^-	5,0 - 1,0	3,0 - 9,0	S^{2-}, I^-, Cl^-
I^-	5,0 - 1,0	3,0 - 9,0	S^{2-}, Cl^-, Br^-
CN^-	5,0 - 2,0	11,0 - 13,0	S^{2-}, I^-, Ag^+

Рис. 2.10. Ион-селективный электрод серии ЭЛИТ

3 Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование основано на определении точки

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

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:

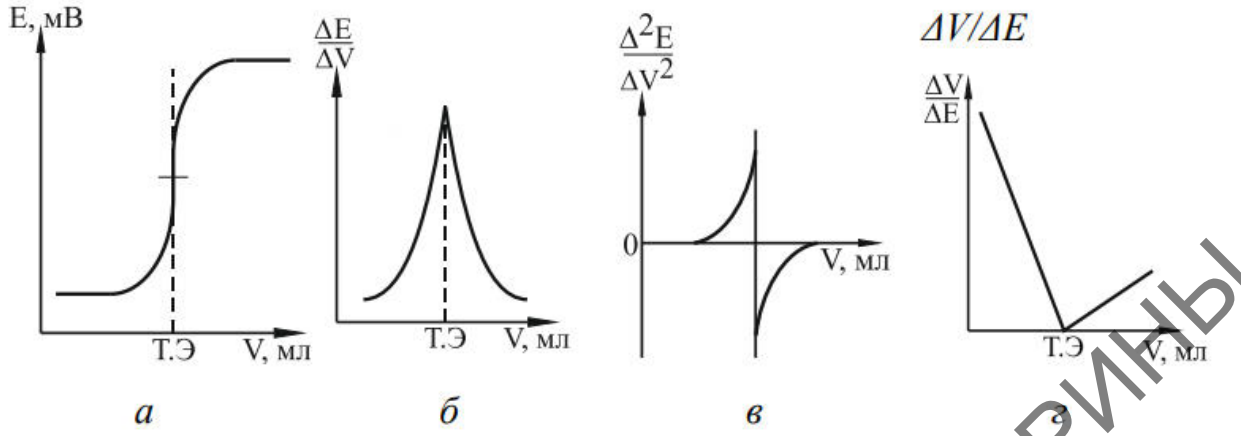
а) строя зависимость изменения потенциала от объема прибавленного титранта (интегральную кривую титрования) и находя среднюю точку участка, соответствующую вертикальному подъему кривой (рисунок 11, кривая а);

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.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



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

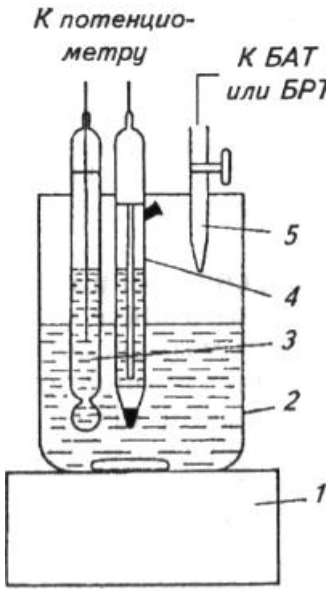
Рисунок 11 – Кривые потенциометрического титрования

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.

На рисунке 12 представлена ячейка для измерения потенциала раствора или pH. На магнитной мешалке 1 установлена ячейка с анализируемым раствором 2. Она состоит из хлорсеребряного электрода 4, и стеклянного электрода 3. Электродная система подключена к потенциометру. Титрование осуществляется из бюретки 5.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



1─магнитная мешалка; 2─ячейка для анализируемого раствора;
3─индикаторный электрод; 4─насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения;
5─бюретка.

Рисунок 12 – Схема установки для потенциометрического титрования

Титрование проводят вручную, визуально контролируя pH или ЭДС по цифровому индикатору измерительного прибора.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лекция 13 **КОНДУКТОМЕТРИЯ**

1 Основные понятия и законы кондуктометрии
2 Теория Дебая – Хюккеля и электропроводность растворов
3 Измерение электропроводности растворов электролитов
4 Приборы и оборудование для измерения электропроводности

1 Основные понятия и законы кондуктометрии

Электрическое сопротивление раствора (R) – величина, определяемая законом Ома:

$$I = U/R,$$

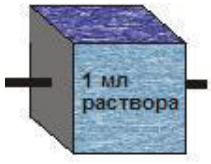
где I – ток, протекающий через раствор,
U – разность потенциалов между электродами.

Корректное измерение величины R требует специальных приёмов, которые мы обсудим ниже. Единицей измерения электрического сопротивления является *ом* [Ом].

Электропроводность раствора – величина, обратная его сопротивлению. Её размерностью в системе СИ является *сименс* [См].

1 См = 1 / Ом = 1 $кг^{-1} \cdot м^{-2} \cdot с^2 \cdot А^2$.

Удельная электропроводность УЭП (χ) – это электропроводность слоя раствора длиной 1 см, заключённого между электродами площадью 1 $см^2$, измеренная в условиях. УЭП выражается в $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ или $См \cdot см^{-1}$.



Удельная электропроводность УЭП (χ)

Эквивалентная электропроводность ЭЭП (λ)

Эквивалентная электропроводность ЭЭП (λ) равна измеренной при отсутствии краевых эффектов электропроводности раствора, заключённого между двумя параллельными электродами отстоящими

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

друг от друга на 1 см, и имеющими такую площадь, что в объёме раствора содержится 1 г-экв. растворённого вещества.

$$\lambda = \frac{\chi - \chi_0}{m},$$

где χ_0 – удельная электропроводность чистого растворителя,

m – эквивалентная концентрация (нормальность) раствора.

В системе СИ эквивалентная электропроводность выражается в См·м^2·г-экв$^{-1}$ или, для 1,1–валентного электролита, в См·м^2·моль$^{-1}$.

При использовании этих и последующих формул следует аккуратно относиться к выбору размерностей величин. Как уже видно, в размерностях фигурируют Ом и См (система СИ), см (СГС) и моль/л (внесистемная единица). Приводимые в некоторых учебниках численные коэффициенты без указания их размерностей увеличивают вероятность ошибки.

Целесообразно придерживаться системы СИ, при этом эквивалентная электропроводность должна браться в Ом$^{-1}$·м^2·г-экв$^{-1}$. Концентрацию растворов следовало бы измерять в моль/м^3. Тем не менее, в соответствии со сложившейся традицией, концентрация обычно бывает выражена в моль/л или г-экв/л.

Эквивалентную электропроводность можно представить в виде суммы *ионных электропроводностей* λ_i. Для 1,1–валентного электролита

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-,$$

где λ_+ и λ_- относятся к катиону и аниону.

Эквивалентная электропроводность растворов электролитов возрастает с ростом разбавления раствора и при бесконечном разбавлении (т. е. при бесконечно малой концентрации) достигает предельного значения, которое называется *эквивалентной электропроводностью раствора при бесконечном разведении* (λ_0).

В разбавленных растворах сильных электролитов выполняется эмпирический ***закон Кольрауша*** (закон квадратного корня):

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{m},$$

где λ и λ_0 – эквивалентная электропроводность раствора с эквивалентной концентрацией m и при бесконечном разведении, A – константа, зависящая от заряда иона, но не от его природы.

В справочной литературе зависимость λ от концентрации для водных растворов сильных электролитов обычно представлена в виде

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

$$\lambda = \lambda_* \cdot \left(1 - a\sqrt{C} + bC\right),$$

где коэффициенты λ_*, a и b применимы в области концентраций 0,001–0,1 моль/л.

В растворах слабых электролитов, которые диссоциированы лишь отчасти, справедливо ***уравнение Аррениуса***, которое связывает λ и λ_0 со степенью диссоциации α:

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda_0.$$

Если учесть в уравнении Аррениуса межионные взаимодействия, то для 1,1-валентного электролита оно приобретает вид

$$\lambda = \alpha\left[\lambda_0 - \left(b_1 + b_2\lambda_0\right)\sqrt{\alpha C}\right].$$

Электропроводность электролитов связана со скоростями движения ионов в растворе. Скорость движения V_i [м·с$^{-1}$] иона в растворе пропорциональна напряженности приложенного электрического поля E [В·м$^{-1}$]:

$$V_i = W_i \cdot E.$$

Коэффициент пропорциональности W_i [м^2·с$^{-1}$·В$^{-1}$] называется *подвижностью* иона. Ионная электропроводность пропорциональна подвижности иона. При степени диссоциации α = 1 коэффициентом пропорциональности является число Фарадея (96 500 Кл / г-экв)

$$\lambda_+ = F \cdot W_+ \quad \text{и} \quad \lambda_- = F \cdot W_-.$$

Доля тока t_i, переносимая данным ионом, называется *числом переноса* иона:

$$t_+ = \frac{W_+}{W_+ + W_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad \text{и} \quad t_- = \frac{W_-}{W_+ + W_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}.$$

В соответствии с *законом Стокса,* при движении в жидкости шарообразной частицы радиусом r под действием силы F, скорость её движения V следующим образом зависит от вязкости η

$$V = \frac{F}{6\pi\eta r}.$$

Применение закона Стокса к кондуктометрии даёт уравнение, связывающее подвижность иона, его заряд и радиус

$$W_i = \frac{Z_i e}{6\pi\eta r_i},$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

где e – заряд электрона.

2 Теория Дебая – Хюккеля и электропроводность растворов

Теория Дебая – Хюккеля позволяет рассчитывать коэффициенты активности ионов. Для наглядности представим себе большой многозарядный ион, например, положительно заряженную коллоидную частицу, которая помещается в раствор электролита. Вблизи этой частицы происходит перераспределение ионов, возникает избыток анионов и недостаток катионов в сравнении со средней по раствору концентрацией. Если зафиксировать это распределение, или *ионную атмосферу,* и убрать из раствора коллоидную частицу, то в месте, где она располагалась, обнаружится потенциал, создаваемый ионной атмосферой. Ясно, что если вернуть частицу обратно в раствор, то её энергия будет зависеть от *потенциала ионной атмосферы* в точке, где она находится. Задача теории состоит в определении коэффициента активности заряженной частицы, зависящего от энергии её взаимодействия с ионной атмосферой. Выводы теории оказываются справедливыми и для частиц небольшого размера, включая однозарядные ионы. Важным параметром теории является *радиус ионной атмосферы* r_a, который рассчитывается по формуле

$$r_a^{-1} = \sqrt{\frac{2F^2}{RT\varepsilon_0\varepsilon}} \cdot \sqrt{I} = B \cdot \sqrt{I},$$

где для воды при 25 °С

$$B = F\sqrt{2/RT\varepsilon_0\varepsilon} = 0{,}103 \cdot 10^9 (\text{м}^{-1}\sqrt{\text{м}^3/\text{моль}}) = 3{,}29 \cdot 10^9 (\text{м}^{-1}\sqrt{\text{л}/\text{моль}}).$$

Например, при ионной силе раствора 10^{-2} М, радиус ионной атмосферы ≈ 3 нм.

Итак, каждый ион в растворе окружён симметричной ионной атмосферой, образованной ионами противоположного знака. Наличие ионной атмосферы ведёт к снижению скорости движения иона. Действуя на ион, поле одновременно действует и на его атмосферу, заставляя её сдвигаться в противоположном направлении. В результате возникает тормозящий эффект, который получил название *электрофоретического*. Кроме того, при движении иона нарушается сферическая симметрия его ионной атмосферы и появляется сила кулоновского взаимодействия, направленная противоположно внешнему полю. Этот эффект тем больше, чем больше скорость иона, и приводит к дополнительному торможению, пропорциональному скорости. Второй эффект называется *релаксационным*.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

3 Измерение электропроводности растворов электролитов

Ионы в растворе находятся в состоянии хаотического движения. При приложении внешнего постоянного электрического поля возникает электрический ток, т. е. появляется дрейф ионов в определённом направлении. Скорость дрейфа в поле с единичной напряжённостью – это подвижность иона, которая однозначно связана с его ионной электропроводностью. Поэтому для вычисления электропроводности раствора, в принципе, достаточно знать протекающий ток и измерить напряжённость поля внутри раствора. Сложность состоит в том, что электрическое поле в измерительной ячейке существенным образом неоднородно.

Электрический ток в ячейке течёт не только в промежутке между электродами, но растекается во всём доступном пространстве. Поскольку напряжённость поля вдоль «линий тока» обратно пропорциональна их длине, то, как видно из рис. 1.1, поле в ячейке приблизительно однородно только в небольшой области напротив центров электродов, где «линии тока» параллельны и имеют одинаковую длину. Таким образом, сопротивление кондуктометрической ячейки зависит не только от расстояния между электродами и их площади, но и от формы сосуда, уровня залитого электролита, т. е. от «геометрии» ячейки.

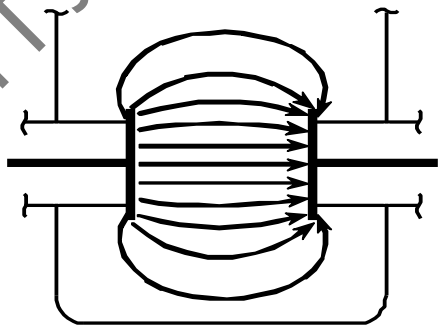


Рис. 1.1. Направление распространения тока в двухэлектродной кондуктометрической ячейке

Другой причиной неоднородности поля является *поляризация электродов*, или скачок потенциала вблизи электродов, связанный с изменением типа проводимости при переходе от жидкого раствора (ионная проводимость) к металлическим электродам (электронная проводимость). Подходя к электроду, ион должен разрядиться, иначе цепь постоянного тока не будет замкнута. Однако разряд иона – медленный процесс, требующий определённой энергии активации. В

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

результате оказывается, что закон Ома при измерении сопротивления раствора электролита на постоянном токе не выполняется. Если ионы не успевают разряжаться, они накапливаются возле электродов, создавая двойной электрический слой (рис. 1.2), что приводит к снижению эффективного потенциала электрода и напряжённости поля в объёме электролита.

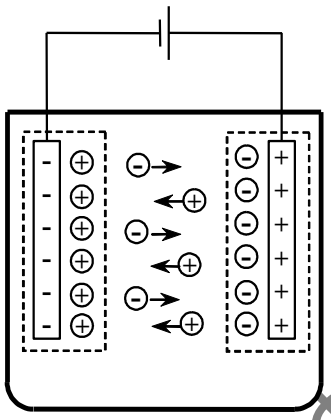


Рис. 1.2. Образование двойного электрического слоя около электродов

Применение переменного тока для измерения электропроводности растворов электролитов резко снижает эффекты, связанные с поляризацией электродов. Кроме того, существенно уменьшается или совсем прекращается электролиз исследуемого раствора. В ячейке постоянного тока происходит однонаправленный дрейф ионов к катоду или аноду. При переходе от постоянного тока к переменному направление дрейфа ионов меняется с частотой равной частоте переменного тока. Двойной электрический слой вблизи электродов при достаточно большой частоте переменного тока не успевает формироваться. В принципе электроды могут даже располагаться вне измерительной ячейки и не иметь гальванического контакта с жидким раствором. Таким образом, использование переменного тока и некоторые другие приемы (увеличение площади электродов, уменьшение силы тока и пр.) позволяют устранить нежелательные эффекты поляризации электродов.

Сопротивление раствора зависит от его удельной электропроводности и геометрической формы сосуда, в котором проводятся измерения. Для сосуда любой произвольной формы можно записать:

$$R = \frac{1}{\chi}\int_0^l \frac{dl}{S(l)} = \frac{\sigma}{\chi}.$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Произведение $R \cdot \chi = \sigma$ не зависит от конкретного электролита и называется *постоянной ячейки*, определяемой только её геометрией. Для определения постоянной ячейки применяют простой приём. В выбранной ячейке предварительно измеряют сопротивление $R_{ст}$ стандартных растворов с известной удельной электропроводностью $\chi_{ст}$. В качестве таковых используют 0,1 N и 0,01 N водные растворы хлористого калия, взятые при 25 °С, для которых $\chi_{0,1}$ = 0,01289 См·см$^{-1}$, $\chi_{0,01}$ = 0,001411 См·см$^{-1}$. Произведение $R_{ст} \cdot \chi_{ст}$ даёт значение σ. Постоянная ячейки является пересчётным коэффициентом для перевода измеренного значения сопротивления в удельную электропроводность электролита. Если она известна, то удельная электропроводность раствора электролита может быть определена по его сопротивлению как

$$\chi_X = \frac{\sigma}{R_X}.$$

Для промышленно выпускаемых кондуктометров постоянная ячейки (или датчика) обычно измеряется в заводских условиях. Конструкции используемых в практикуме кондуктометров и кондуктометрических ячеек описаны ниже.

4. Приборы и оборудование для измерения электропроводности

В кондуктометре реализован метод расчёта электропроводности, основанный на измерении тока, протекающего через раствор и разности потенциалов между электродами. Используется четырёхэлектродная ячейка Кольрауша. Постоянная ячейки (датчика) заранее измерена и занесена в память микропроцессора. Предусмотрен автоматический выбор диапазона измерения, индикация значения удельной электропроводности или концентрации раствора, а также температуры раствора.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Рис. 1.3. Внешний вид кондуктометра «Анион 4120» и датчик. В полости датчика видны четыре электрода

Принцип измерения удельной электропроводности раствора. В кондуктометре «Анион» используется четырёхэлектродная ячейка Кольрауша, устройство которой схематически показано на рис. 1.4. При работе прибора измеряются две величины: ток протекающий между «токовыми» электродами 1 и 2, к которым приложено переменное напряжение, и разность потенциалов между «измерительными» электродами 3 и 4. Отношение этих величин однозначно связано с удельной электропроводностью раствора. Соответствующий коэффициент пересчёта определяется производителем прибора путём калибровки по стандартному раствору с известной электропроводностью и вводится в память кондуктометра.

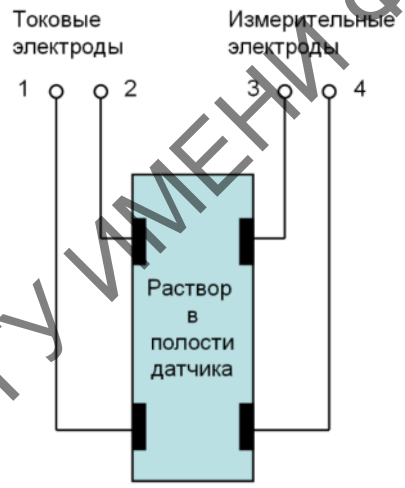


Рис. 1.4. Схема четырёхэлектродной ячейки Кольрауша. Ток, текущий между электродами 1 и 2, распространяется по всему объёму полости датчика и создаёт разность потенциалов между электродами 3 и 4.

Преимущество четырёхэлектродной ячейки по сравнению с двухэлектродной состоит в том, что таким способом можно легко избежать поляризации измерительных электродов, используя вольтметр с большим входным сопротивлением или компенсационную схему.

Список использованной литературы:

Рогов В. А. и др. Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и кинетика. Часть 1. Химическая термодинамика. – Новосибирск, 2019.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лекция 6 ФОТОМЕТРИЯ. КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

1. Основные фотометрические методики определения концентрации вещества
2. Фотометрическое титрование
3. Анализ смеси веществ. Закон аддитивности
4. Причины отклонения от закона БЛБ
5. Нефелометрия и турбидиметрия

1. Основные фотометрические методики определения концентрации вещества

Фотометрический анализ относится к абсорбционным методам, т.е. основан на измерении поглощения света веществом. Он включает спектрофотометрию, фотоколориметрию и визуальную фотометрию, которую обычно называют колориметрией. Каждое вещество поглощает излучение с определенными (характерные только для него) длинами волн, т.е. длина волны поглощаемого излучения индивидуальна для каждого вещества, и на этом основан качественный анализ по светопоглошению.

Основой количественного анализа является закон Бугера-Ламберта-Бера

Для определения концентрации анализируемого вещества наиболее часто используют следующие приемы или методики:

1) метод дифференциальной фотометрии (метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого окрашенных растворов);

2) метод среднего молярного коэффициента светопоглощения

3) метод добавок;

4) метод градуировочного графика;

5) фотометрического титрования.

1. Метод дифференциальной фотометрии (метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого окрашенных растворов).

Для определения концентрации вещества берут аликвотную часть исследуемого раствора, приготавливают из нее окрашенный раствор и измеряют его оптическую плотность. Затем аналогично приготавливают 2-3 стандартных окрашенных раствора определяемого вещества известной концентрации и измеряют их оптические плотности при той же толщине слоя (те же кюветы):

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

$$C_1/C_x = A_1/A_x$$

$$C_x = \frac{C_{ст} A_x}{A_{ст}}$$

Еще более точный способ определения концентрации – метод ***ограничивающих растворов***. Приготавливают 2 раствора, таким образом, чтобы $A_1<A_x<A_2$. Концентрацию находят по формуле:

$$C_x = (C_2-C_1)\,(A_x-A_1) / (A_2-A_1).$$

2. Метод определения по среднему значению молярного коэффициента светопоглощения

По данным, полученным для стандартных растворов, рассчитывают среднее значение молярного коэффициента светопоглощения:

$$\bar{\varepsilon} = A_{ст} \Big/ C_{ст} l_{ст}$$

Зная значения оптической плотности исследуемого окрашенного раствора и молярного коэффициента светопоглощения, находят неизвестную концентрацию исследуемого окрашенного раствора:

$$C_x = A_x \Big/ \bar{\varepsilon} \bar{l}_x$$

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

$$A_x \Big/ A_{x+a} = C_x \Big/ (C_x + C_a), \text{ значит} \qquad C_x = C_a A_x \Big/ (A_{x+a} - A_x)$$

Метод добавок в графическом приложении:

1. Измеряется интенсивность аналитического сигнала исследуемой пробы

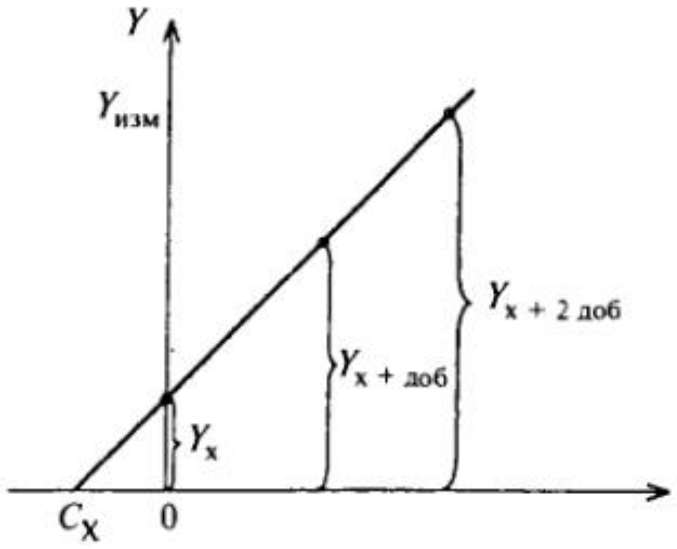
2. В пробу вводится известный объем стандартного раствора (минимальное разбавление)

3. Снова измеряется интенсивность сигнала.

4. Данные наносятся на график зависимости А (С)

5 Отрезок -Сх-0 соответствует концентрации исследуемого раствора

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



4. Метод градуировочного графика. Применение градуировочных графиков является наиболее распространенным и точным методом фотометрических измерений. Для построения калибровочного графика для серии стандартных растворов на оси абсцисс откладывается концентрация С, а на оси ординат оптическая плотность А.

Рекомендации по калибровке:

а) интервал концентраций стандартных растворов должен охватывать область возможных изменений концентраций исследуемого раствора;

б) в этом интервале концентраций при выбранных толщине кюветы (*l*), и длине волны должен соблюдаться основной закон светопоглощения.

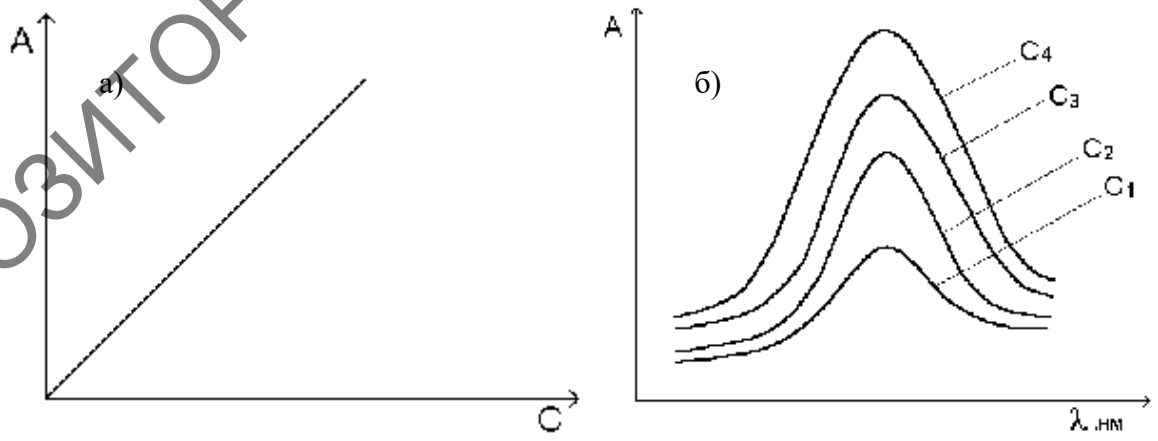
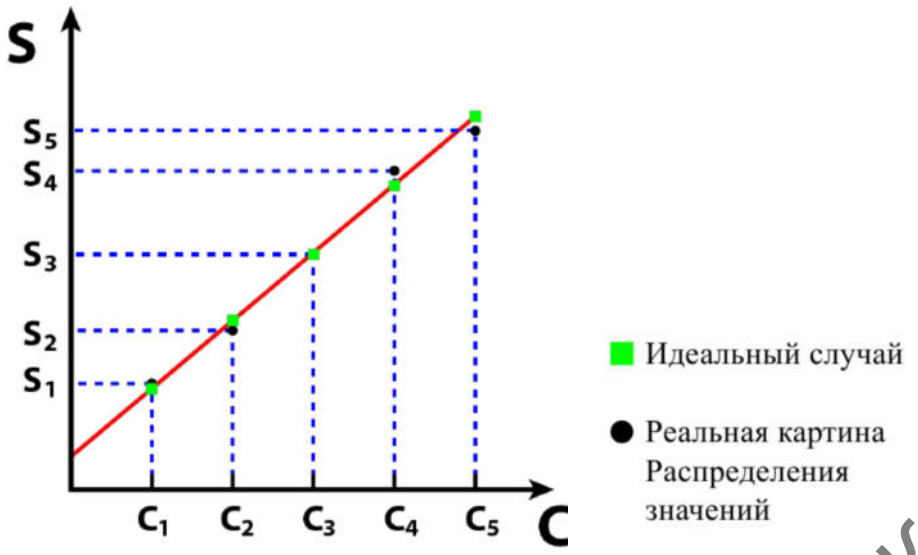


Рисунок 3 – **а)** зависимость оптической плотности вещества от концентрации при соблюдении основного закона светопоглощения).

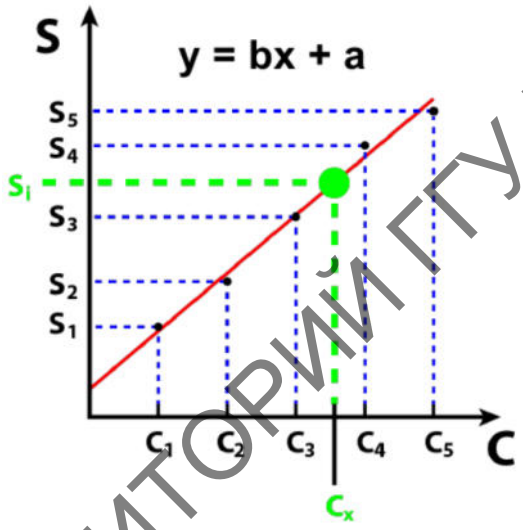
б) кривая светопоглощения одного и того же вещества при соблюдении закона Бугера – Ламберта – Бера: $C_1 < C_2 < C_3 < C_4$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



Для высокой точности определения концентрации различных ионов при анализе градуировочные графики строятся по 15-20 точкам, результаты обрабатываются методом наименьших квадратов.

По полученной кривой находят концентрации исследуемых растворов.

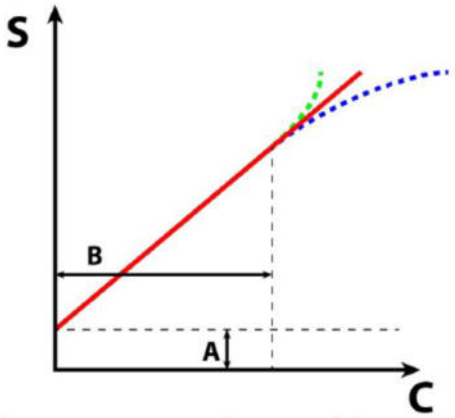


$$b = R_{XY}\frac{S_y}{S_x}$$

b – коэффициент чувствительности, слоуп;
R_{XY} – коэффициент корреляции Пирсона;
S_y – стандартное отклонение сигналов;
S_x – стандартное отклонение концентраций.

В соответствии с законом Бугера – Ламберта – Бера график в координатах оптическая плотность – концентрация должен быть линеен, и прямая должна проходить через начало координат. Однако, на практике положение зависимости отличается от идеального.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



A – величина фонового сигнала (шум и эффект матрицы);
B – динамический диапазон, вне его линейная зависимость не наблюдается (B ≠ калибровочному диапазону).

Отклонения от линейного закона БЛБ будут подробно рассмотрены ниже.

2. Анализ смеси веществ. Закон аддитивности

Оптическая плотность – экстенсивное свойство вещества. Поглощение света каким-либо веществом не зависит от присутствия в растворе других веществ, и оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей каждого из них. Это справедливо при условии подчинения каждого вещества закону Бугера – Ламберта – Бера и в отсутствие химического взаимодействия между ними. Итак, для смеси *m* веществ при одной и той же длине волны имеем:

$$A = A_1 + A_2 + \cdots + A_m$$

или:

$$A_\lambda = \ell(\varepsilon_{\lambda,1}C_1 + \varepsilon_{\lambda,2}C_2 + \cdots + \varepsilon_{\lambda,m}C_m)$$

Еще более простое объяснение принципа аддитивности. Оптическая плотность характеризуется снижением интенсивности света, который прошел через раствор. Если в растворе есть несколько различных веществ, то каждое из них снизит интенсивность света на определенную величину. Общее снижение интенсивности будет равно сумме всех этих величин.

Принцип аддитивности (суммирования) оптических плотностей широко используют в аналитической химии.

В простейшем случае вещества поглощают при разных длинах волн, и анализ смеси сводится к определению каждого компонента в отдельности – **метод изолированной абсорбции**. В случае, когда спектры поглощения компонентов смеси частично накладываются друг на друга, выбирают длину

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

волны, при которой наблюдается максимальное поглощение одного компонента, а поглощение другого компонента пренебрежимо мало.

Если же спектры веществ перекрываются, то для анализа используют один из методов, основанных на законе аддитивности. Например, для смеси веществ А и В можно записать систему уравнений Фирордта – **метод Фирордта:**

$$A_{\lambda_1} = \ell(\varepsilon_{\text{A},\lambda_1} C_{\text{A}} + \varepsilon_{\text{B},\lambda_1} C_{\text{B}}) \quad (0.1)$$

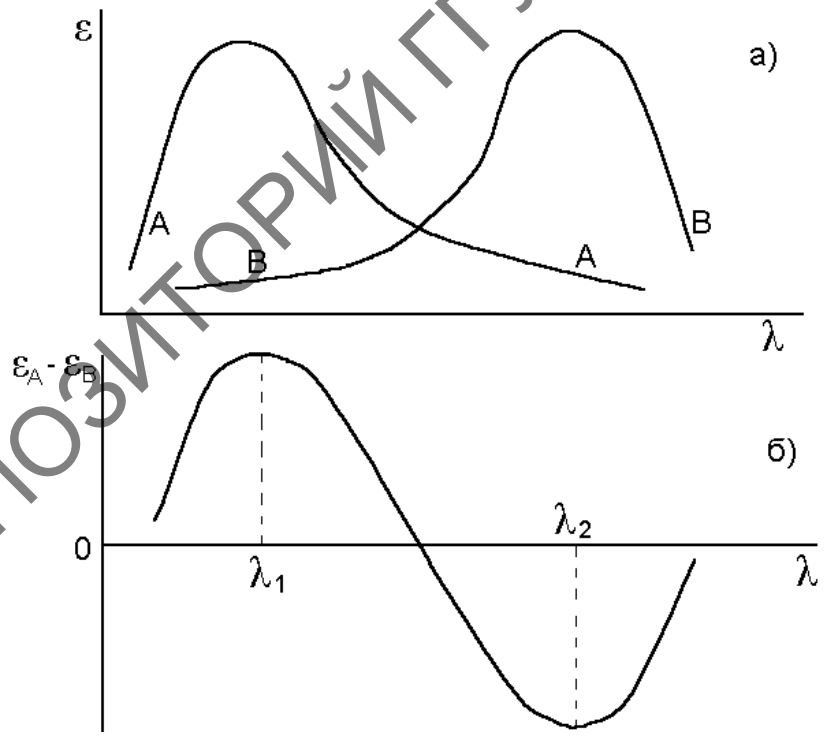
$$A_{\lambda_2} = \ell(\varepsilon_{\text{A},\lambda_2} C_{\text{A}} + \varepsilon_{\text{B},\lambda_2} C_{\text{B}}) \quad (0.2)$$

Решение этой системы уравнений при $l = 1$ см дает:

$$C_A = \frac{A_{\lambda_1}\varepsilon_{\text{B},\lambda_1} - A_{\lambda_2}\varepsilon_{\text{B},\lambda_1}}{\varepsilon_{\text{A},\lambda_1}\varepsilon_{\text{B},\lambda_2} - \varepsilon_{\text{A},\lambda_2}\varepsilon_{\text{B},\lambda_1}} \quad (0.3)$$

$$C_B = \frac{A_{\lambda_2}\varepsilon_{\text{A},\lambda_1} - A_{\lambda_1}\varepsilon_{\text{A},\lambda_2}}{\varepsilon_{A,\lambda_1}\varepsilon_{\text{B},\lambda_2} - \varepsilon_{\text{A},\lambda_2}\varepsilon_{\text{B},\lambda_1}} \quad (0.4)$$

Длины волн, при которых следует проводить измерения оптической плотности, выбирают по спектрам поглощения веществ А и В. Хорошие результаты дает, например, метод максимальных разностей. Для этого сначала снимают спектры поглощения веществ А и В (рисунок 10 а), а затем строят график зависимости $\varepsilon_A - \varepsilon_B$ или $\varepsilon_B - \varepsilon_A$ от длины волны и находят области максимума и минимума (рисунок 10 б).



РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Рисунок 10 – Спектры поглощения веществ А и В **(а)** и зависимость $\varepsilon_A - \varepsilon_B$ от длины волны **(б)**

Молярные коэффициенты светопоглощения определяют заранее, поэтому анализ сводится к измерению оптической плотности при двух длинах волн. Этот анализ при помощи фотоколориметров осуществить практически невозможно, поэтому количественное определение компонентов производят при помощи спектрофотометров.

Точность определения тем выше, чем больше различие в значениях ε_A и ε_B при одной и той же длине волны. Точность результатов анализа зависит от соотношения концентраций компонентов. Погрешность определения резко увеличивается при уменьшении относительного содержания компонента и при большом числе определяемых компонентов. Если число компонентов в смеси больше, чем два, число слагаемых в уравнениях типа (1.29–1.30) увеличивается пропорционально числу компонентов и соответственно возрастает число уравнений. Необходимое требование – подчинение компонентов системы законам БЛБ и аддитивности.

Так, для *n* компонентов будет записана система из *n* уравнений, значения оптических плотностей должны быть измерены при *n* длинах волн. Такие системы уравнений решают с использованием вычислительной техники.

Метод Аллена используют если в многокомпонентной смеси нужно определить только один компонент, этот метод позволяет провести это определение без предварительного выделения из смеси определяемого компонента. Он основан на определении А исследуемого раствора на 3 λ (λ1, λ2, λ3), отличающихся друг от друга на одну величину.

$$C=(2\cdot A_1-A_2-A_3)/(2\cdot\varepsilon_2-\varepsilon_1-\varepsilon_3)\cdot l$$

Условием применимости метода Аллена является линейный характер поглощения в интервале длин волн λ_1, λ_3.

3 Фотометрическое титрование

В визуальной титриметрии точку эквивалентности обнаруживают по изменению или появлению окраски одного из реагирующих веществ или специального индикатора. Обычно при этом обеспечивается точность 0,1%. Однако если окраска изменяется постепенно или неконтрастно, то хорошие результаты получить невозможно.

Этих трудностей удается избежать, если проводить титрование в кювете спектрофотометра или фотоколориметра. Предварительно подбирают оптимальную длину волны (или светофильтр) и выполняют установку на нуль. Затем после добавления из бюретки каждой порции титранта проводят фотометрическое измерение. В конструкции обычных фотометров для этого вносят изменения – в световой поток помещают сосуд для титрования, имеющий перемешивающее устройство, и опускают в него кончик бюретки.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Обычно кривые фотометрического титрования строят в координатах «оптическая плотность – объем титранта». Если поглощающие вещества (титрант, титруемое вещество или тот и другой) подчиняются закону Бугера, то кривая титрования с поправкой на разбавление должна состоять из двух прямых, пересекающихся в точке эквивалентности. Из-за неполно-го протекания реакции вблизи точки эквивалентности они искривляются. Но более удаленные участки кривых почти линейны и их можно экстра-полировать до пересечения.

Одной из самых плодотворных областей применения фотометрического титрования является титрование растворов солей металлов растворами ЭДТА или других комплексонов. На рис. 1.12 приведен пример последовательного определения Bi и Cu из одной аликвотной порции. Измерения проводили при $\lambda = 745$ нм, когда комплекс Cu–ЭДТА интенсивно поглощает, а у комплекса Bi–ЭДТА поглощение отсутствует.

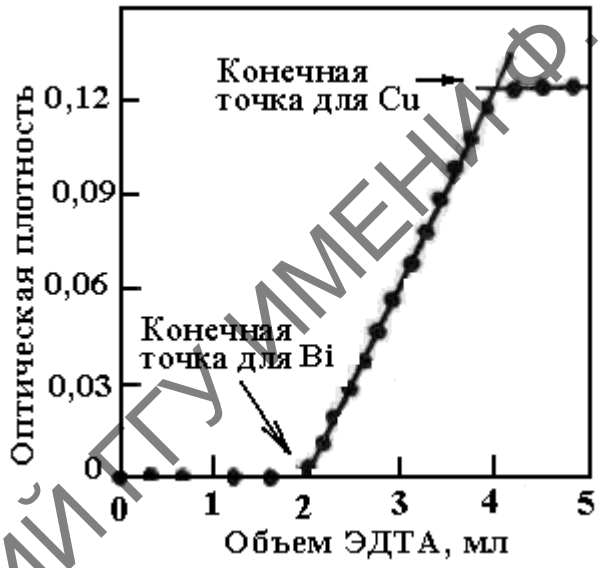


Рис. 1.12. Кривая фотометрического титрования одновременно присутствующих в растворе Bi и Cu 0,1 М раствором ЭДТА

Эквивалентный объем титранта на графике зависимости $A=fV$(титранта) (рис.5) соответствует излому на кривой титрования, полученному с помощью касательных. Конечная точка прямого фотометрического титрования появляется в результате изменения концентрации реагента и продукта реакции или обоих одновременно. Главным условием метода является то, что, по меньшей мере, одно из этих веществ должно поглощать свет при выбранной длине волны.

Кривые спектрофотометрического титрования могут быть различной формы, характер которых зависит от того, какие компоненты реакции поглощают при выбранной длине волны.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

1. Анализируемое вещество (А) при данной длине волны поглощает, титрант (В) и продукт реакции (С) — не поглощают. При уменьшении концентрации определяемого вещества оптическая плотность также уменьшается и после точки эквивалентности остаётся неизменной (кривая 1 на рисунке справа). Данная кривая наблюдается при титровании бихромат-ионов солями железа (II) или мышьяка (III).

2. Продукт реакции (С) — поглощает, анализируемое вещество (А) и титрант (В) — не поглощают. По мере образования продукта реакции оптическая плотность увеличивается. и после точки эквивалентности остаётся неизменной (кривая имеет ход, обратный ходу кривой 1). Данная кривая наблюдается при титровании соединений железа (II) соединениями кобальта (III).

3. Анализируемое вещество (А) и продукт реакции (С) — не поглощают, титрант (В) — поглощает. До точки эквивалентности оптическая плотность остаётся постоянной, а после неё начинает увеличивается по мере накопления в растворе избытка титранта (кривая 2). Данная кривая наблюдается при титровании соединений мышьяка (III) солями церия (IV).

4. Продукт реакции (С) и титрант (В) — поглощает, анализируемое вещество (А) – не поглощает. Данная кривая титрования зависит от того, что поглощает в большей степени: продукт реакции или титрант.

- Если продукт реакции поглощает больше, чем титрант, то оптическая плотность увеличивается по мере накопления продукта реакции, а после точки эквивалентности возрастает по мере накопления титранта (кривая 3).
- Если титрант поглощает больше, то оптическая плотность увеличивается по мере накопления окрашенного продукта реакции, а после точки эквивалентности происходит более резкое возрастание светопоглощения по мере накопления титранта (кривая 4).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

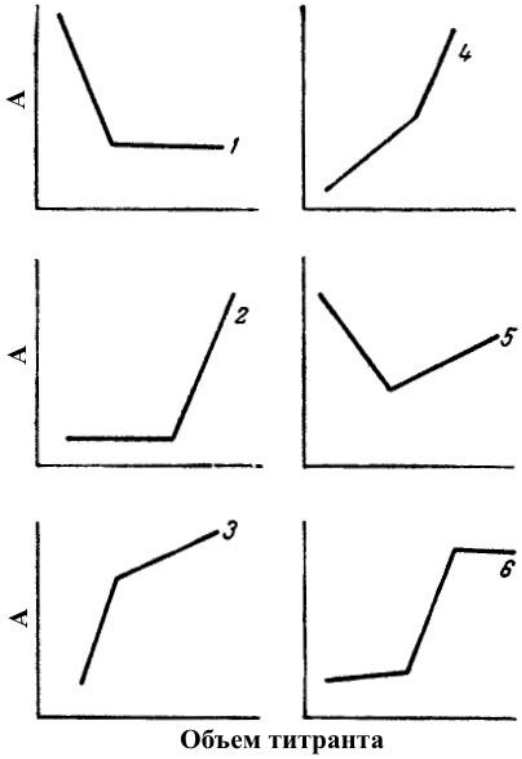


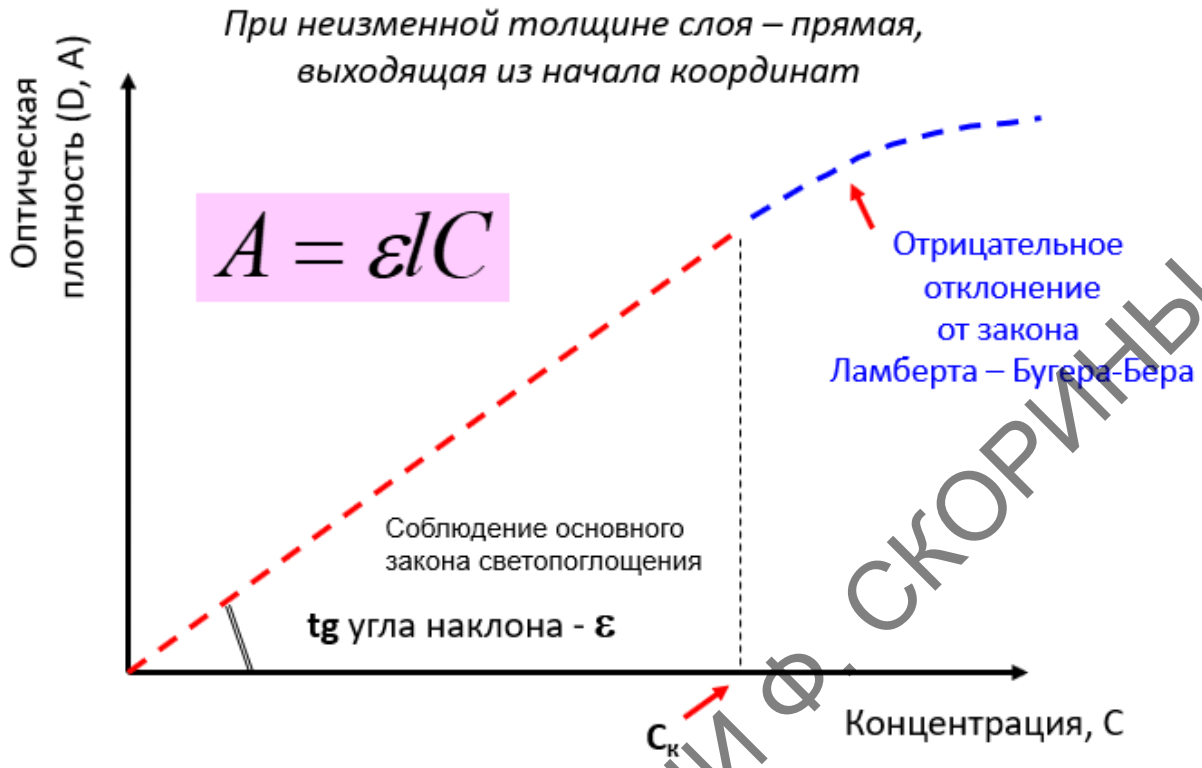
Рисунок – Кривые фотометрического титрования

Фотометрическое титрование, как правило, применяет для определения больших количеств веществ (0,001 - 0,01 моль/л), когда визуально очень трудно заметить переход окраски, причем концентрация определяемого вещества должна лежать в области концентраций, в которой соблюдается закон Ламберта-Бугера-Бера.

4. Причины отклонения от закона БЛБ

В соответствии с уравнением получается, что зависимость оптической плотности от концентрации графически выражается прямой линией, выходящей из начала координат. Опыт же показывает, что линейная зависимость наблюдается не всегда.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



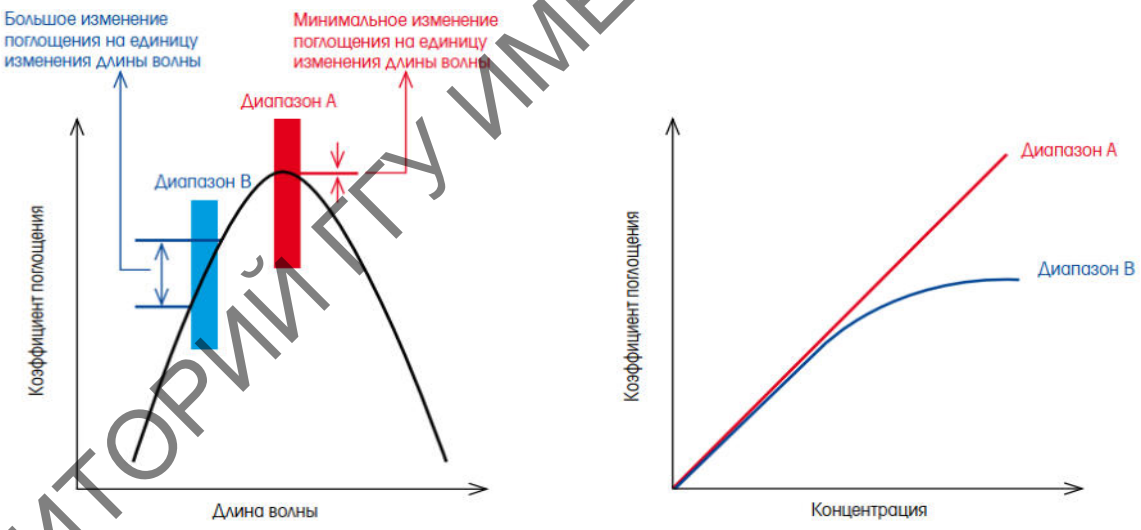


Рис. 47. Слева: изменение поглощение на единицу изменения длины волны имеет большое влияние в диапазоне В, тогда как в диапазоне А изменение невелико или пренебрежимо мало. Справа: влияние изменения на рассчитанную концентрацию образца в случае В

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

При практическом применении закона необходимо учитывать следующие ограничения:

1. <u>Закон справедлив для монохроматического света.</u> Чтобы отметить это ограничение в уравнение вводят индексы и записывают в виде: $A_\lambda = \varepsilon_\lambda lc$. Индекс λ указывает, что величины A и ε относятся к монохроматическому свету с длиной волны λ

2. <u>Коэффициент ε зависит от показателя преломления среды.</u> Если концентрация раствора сравнительно невелика, его показатель преломления остается таким же, каким он был у чистого

растворителя, и отклонений от закона по этой причине не наблюдается. Изменение показателя преломления в высококонцентрированных растворах может явиться причиной отклонений от основного закона светопоглощения

3. Температура при измерениях должна оставаться постоянной хотя бы в пределах нескольких градусов.

4. Пучок света должен быть параллельным

5. Данное уравнение соблюдается для систем, в которых светопоглощающими центрами являются частицы только одного сорта. Если при изменении концентрации будет изменяться природа этих частиц вследствие, например, кислотно – основного взаимодействия, полимеризации, диссоциации, то зависимость А от с не будет линейной, так как молярный коэффициент поглощения вновь образующихся частиц не будет в общем случае одинаковым.

5. Нефелометрия и турбидиметрия

Нефелометрия и турбидиметрия - методы количественного физико-химического анализа, основанные не измерении интенсивности света, рассеянного взвешенными частицами мутной среды (суспензии, эмульсии, различные взвеси) или пропущенного этими же средами.

Для осуществления нефелометрического или турбидиметрического анализа ионы определяемого элемента или определяемое вещество переводят в практически нерастворимое соединение, способное образовать относительно устойчивую дисперсную систему в начальный период формирования осадка. Этому условию удовлетворяют реакции образования сульфата бария, хлорида серебра, оксалата кальция (CaC_2O_4) и некоторые другие.

Взаимодействие света с дисперсной системой. Если световой поток с интенсивностью I_0 (рисунок 10) проходит через кювету, содержащую суспензию, эмульсию или взвесь, часть света рассеивается (Ip.) поверхностью частиц, часть света поглощается, а часть проходит через дисперсную систему (Iпр.)

Рассеяние света дисперсными частицами называется эффектом Тиндаля. Теория рассеивания разработана Дж. Релеем.

На рисунке 2 представлен эффект Тиндаля для монохроматического излучения, где а - прохождение света через чистую прозрачную среду, б - прохождение света через коллоидную среду, во втором случае на экране более размытое пятно, что связано с появлением конуса Тиндаля при прохождении золей.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

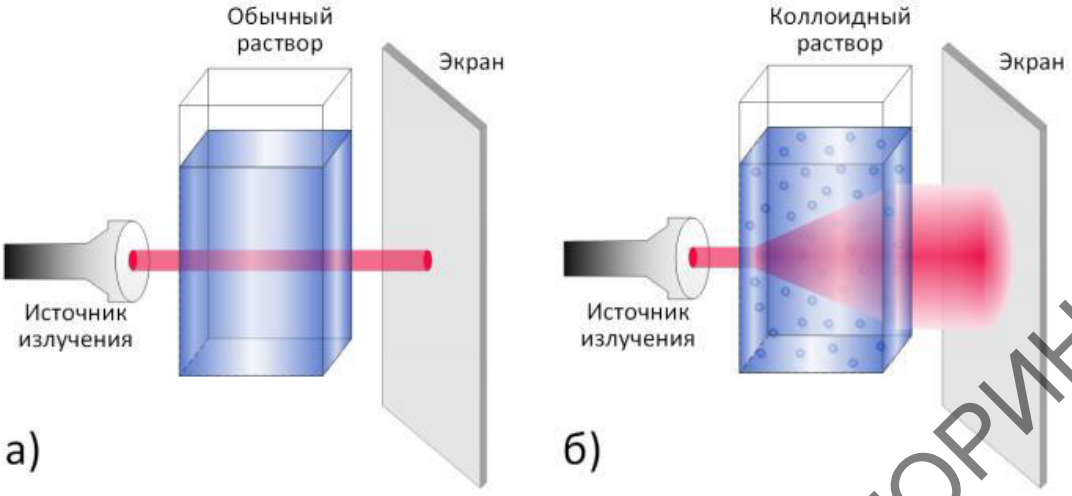


Рис. 2. Демонстрация а) отсутствия эффекта Тиндаля в обычном растворе и б) наблюдения эффекта Тиндаля в коллоидном растворе

Рассеяние Тиндаля – упругое, то есть, попадая на частицу, фотон поглощается и переизлучается в любом направлении. При этом размеры взвешенных частиц в разы превышают размеры атомов.

В 1871 году Д. У. Рэлей заложил основы теории молекулярного рассеяния света и продемонстрировал зависимость интенсивности рассеянного света от длины волны. Рэлеевское рассеяние (как и Тиндаля) представляет собой упругое рассеяние на частицах, размеры которых значительно меньше длины волны излучения (англ. Rayleigh scattering).

Интенсивность рассеянного света определяется законом Дж. Релея:

$$I_p = I_0 \cdot k^0 \cdot \frac{N \cdot V^2}{\lambda^4}$$

где k^0 - коэффициент пропорциональности, зависящий от ряда условий;
N - число частиц, рассеивающих свет, в единице объема раствора (пропорционально концентрации);
V - объем каждой частицы;
λ - длина волны падающего света.

Эта зависимость выполняется для дисперсных частиц, малых по сравнению с длиной волны падающего света, и для очень низких концентраций.

Метод нефелометрии основан на измерении интенсивности света, рассеянного дисперсной средой. Для количественного анализа уравнение Релея можно представить в виде:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

$$I_{р.} = I_o kC\ ,$$

где k - константа;

C - концентрация.

Калибровочный график, построенный в координатах $I_р/I_0 = f\ (C)$ будет линейным.

При измерении же кажущейся оптической плотности

$$A_{каж} = -\lg \frac{I_р}{I_o}$$

для сохранения линейности калибровочного графика его следует строить в координатах $A_{каж} = f\ (\lg C)$.

Турбидиметрия основана на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через дисперсную систему. При достаточном разбавлении интенсивность прошедшего света ($I_{пр.}$) подчиняется уравнению, аналогичному выражению закона Бугера-Ламберта-Бера

$$-\lg I_{пр}/I_o = k'\ell C,$$

где c - молярная концентрация анализируемого вещества, моль/л;

ℓ - толщина слоя раствора;

k - молярный коэффициент мутности.

$-\lg I_{пр}/I_o$ можно представить как $A_{каж}$, тогда

$$A_{каж} = k'\ell C,$$

т.е. между кажущейся оптической плотностью дисперсной системы и концентрацией при достаточном разбавлении существует пропорциональная зависимость. ***Нарушение этой зависимости наблюдается, если размер частиц больше 0,1λ.***

Методы нефелометрии и турбидиметрии менее точны, чем фотометрические, т. к. рассеяние и поглощение света твердыми частицами зависят не только от их числа (концентрации), но и от размера, формы, характера поверхности. Поэтому методы нефелометрии и турбидиметрии применяются для количественного анализа тех веществ, для которых нет других более точных и быстрых методов.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лекция 7 **УФ-спектроскопия**

1. Теоретические основы. Типы молекулярных орбиталей. Энергия возможных электронных переходов
2. Качественный анализ. Основные характеристики спектра.
3. Количественный анализ

1. **Теоретические основы**

Ультрафиолетовая область спектра простирается от 1 до 400 нм, однако, поскольку компоненты земной атмосферы поглощают излучение с длиной волны ниже 200 нм, под термином «ультрафиолетовые лучи» обычно понимают излучение с длиной волны 200-400 нм (более правильное название «**ближняя ультрафиолетовая област**ь»).

Для изучения области спектра от 1 до 200 нм необходимо использовать вакуумные устройства («область вакуумного ультрафиолетового излучения», «**дальняя ультрафиолетовая область**»).

Термины «ближняя и дальняя области» характеризуют положение по отношению к видимой области электромагнитного спектра. Солнечная радиация состоит в основном из опасного для жизни «вакуумного ультрафиолетового излучения», поэтому поглощение атмосферой излучения с длиной волны ниже 200 нм сохраняет жизнь на поверхности Земли.

Метод УФ-спектроскопия является методом молекулярной абсорбционной спектроскопии, в основе которой лежит изменение электронно-колебательно-вращательного состояния вещества. При пропускании через вещ-во, находящееся в молекулярном состоянии, электромагнитного излучения УФ- и видимого диапазона, часть этого излучения может поглощаться веществом. Характер этого поглощения отличается от поглощения света атомизированным веществом. Атомы каждого элемента способны поглощать излучение с длинами волн, имеющими определенное значение.

При образовании молекул из атомов внешние атомные орбитали перестраиваются, изменяются их энергетические уровни, образуются молекулярные орбитали. При этом считается, что внутренние электроны атомов и внешние электроны, не участвующие в образовании связей, сохраняют ту же энергию, что и в индивидуальном атоме.

В органических соединениях различают два типа электронов, ответственных за поглощение видимого и УФ-излучения:

- непосредственно участвующие в образовании связи, таким образом связанные более чем с одним атомом;

- несвязывающие внешние электроны, локализованные большей частью у атомов таких элементов как кислород, галогены, сера.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

В зависимости от характера исходных атомных орбиталей, могут образовываться молекулярные орбитали ***π- и σ-типа***:

σ-Связями называются связи, которые имеют цилиндрическую симметрию относительно линии, соединяющей атомы.

π-Связи – это связи, симметричные относительно плоскости, проходящей ч/з линию, соединяющую центры атомов.

При отсутствии внешнего воздействия максимум электронной плотности в π- и σ-связях находится между ядрами, стягивая их. Такие орбитали - ***связывающие***. Атомные орбитали, не принимающие участие в образовании связей, т.е. орбитали n-электронов - несвязывающие n-орбиталями. При некоторых условиях конфигурация молекулярных орбиталей может измениться - максимум электронной плотности сместится к наружной стороне ядер, увеличивая отталкивание между ними. Образуются ***разрыхляющие*** орбитали.

Различают следующие молекулярные орбитали (МО):

σ-связывающая, σ*-разрыхляющая,
n-несвязывающая,
π-связывающая, π*-разрыхляющая.

σ-связи встречаются преимущественно в молекулах с одинарными связями, π-связи – в молекулах с двойными и тройными связями; примерами типичных веществ с n-орбиталями являются спирты, органические сульфиды и другие, т. е. органические соединения с гетероатомами – N, O, S, галогенами.

Схема относительного расположения энергетических уровней, соответствующих разным МО, показана на рис. 1.

При поглощении излучения УФ– и видимого диапазона могут происходить электронные переходы со связывающих π- и σ-орбиталей и несвязывающих n-орбиталей на разрыхляющие π*- и σ*-орбитали.

σ-σ* переход может произойти при поглощении вещ-вом излучения с относительно высокой (в пределах рассматриваемого диапазона) энергией.

Электронные переходы с π- орбитали на π*- орбиталь происходит при поглощении меньшей, но достаточно большой энергии, и соответствующие спектральные линии наблюдаются в области среднего УФ. n- π* и n- σ* переходы могут происходить при поглощении еще меньших квантов и наблюдаться в области ближнего УФ.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

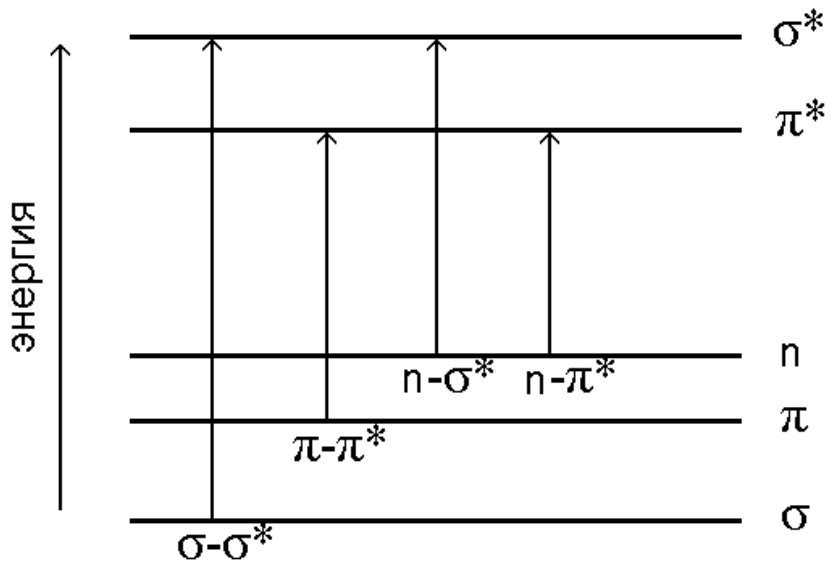


Рисунок 1 – Схема электронных уровней и энергия возможных электронных переходов

Вид типичных спектров поглощения в УФ- и видимых областях представлены на рисунке 2.

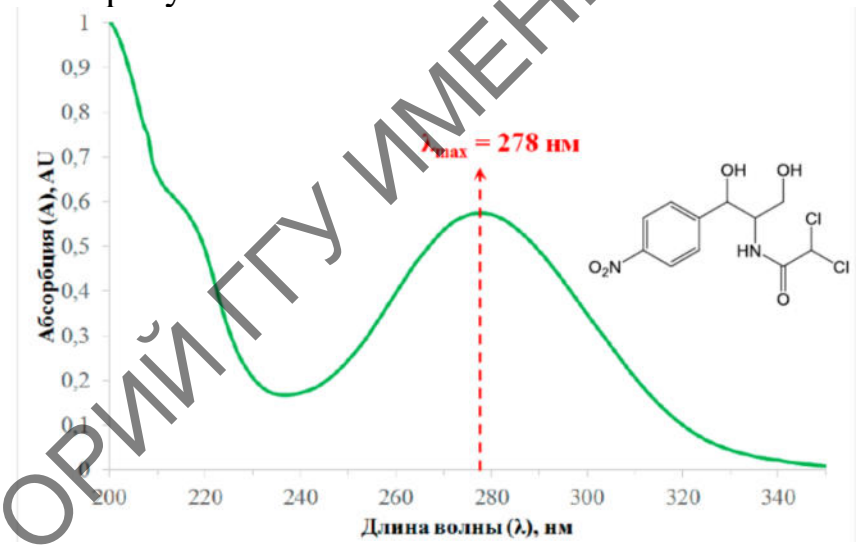


Рисунок 2 – УФ-спектр левомицетина

Поскольку поглощаемая энергия приводит к изменению не только электронного, но и колебательного и вращательного состояния молекул, наблюдаемые спектры поглощения представляют собой ***широкие полосы*** с одним или несколькими максимумами в непрерывной области поглощения либо несколькими максимумами в различных областях, разделенных областями пропускания. Полосы поглощения в электронном спектре характеризуются длиной волны и интенсивностью, измеряемыми в максимуме. Положение полосы на шкале длин волн определяется разностью энергий состояний, между которыми происходит переход. Интенсивность полосы поглощения оценивается

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

вероятностью такого перехода. Преимущество использования молярного коэффициента как меры интенсивности поглощения состоит в том, что интенсивность относится к одному и тому же числу поглощающих частиц.

Различные электронные переходы требуют неодинаковой энергии, поэтому полосы поглощения располагаются при разных длинах волн.

Наибольшей энергии требует **σ–σ*-переход**, связанный с возбуждением внутренних электронов. Он соответствует поглощению в далекой ультрафиолетовой области ($\lambda \leq 200$ нм, $E \geq 600$ кДж/моль). Такие переходы характерны, например, для насыщенных углеводородов. Получить спектр в этой области непросто, поскольку здесь поглощают компоненты атмосферы; по этой причине поглощение одинарной связью не имеет большого значения в аналитической практике.

Переход n–σ* связан уже с меньшими затратами энергии; полосы, связанные с этим переходом, расположены в обычном ультрафиолете (λ ~ 200 – 300 нм). Еще меньшая энергия требуется для перехода на разрыхляющие π*-орбитали.

Переходы **n–π* и π–π*** встречаются в молекулах соединений с сопряженными связями и молекулах ароматических соединений. Такие функциональные группы, как ⟩C=O, ⟩C=C⟨, –N=N–, –N=O, ⟩C=S, –C≡N, –C≡C– и многие другие, всегда являются причиной поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях. Их называют **хромофорными** группами (дословно – группами «несущими окраску»). Заместители, вызывающие усиление интенсивности окраски молекулы, называются **ауксохромами.** В качестве примера можно назвать следующие группы: –OH, –OR, $–NH_2$, –HR, $–NR_2$, –SH, $–CH_3$, –Cl, –Br, фенил и др.

Хромофорные свойства проявляет большинство переходных металлов, имеющих незаполненный электронный *d*-уровень. Для этих металлов характерна их особенность находиться в различных валентных состояниях. Рассматриваемая группа металлов может давать цветные реакции с бесцветными реагентами, не содержащими хромофорных групп.

Этим же переходом n–π* можно объяснить, например, интенсивную окраску ионов MnO_4^- и CrO_4^{2-} (переход с несвязывающей орбитали кислорода). Поскольку каждое вещество характеризуется своей системой энергетических уровней, то и спектры веществ различаются как по числу полос, так и по их положению на шкале длин волн.

Графическое изображение распределения поглощаемой энергии по длинам волн называется **спектром поглощения**. Способы представления спектра различны в зависимости от величин, откладываемых по осям координат (рисунки 3, 4).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

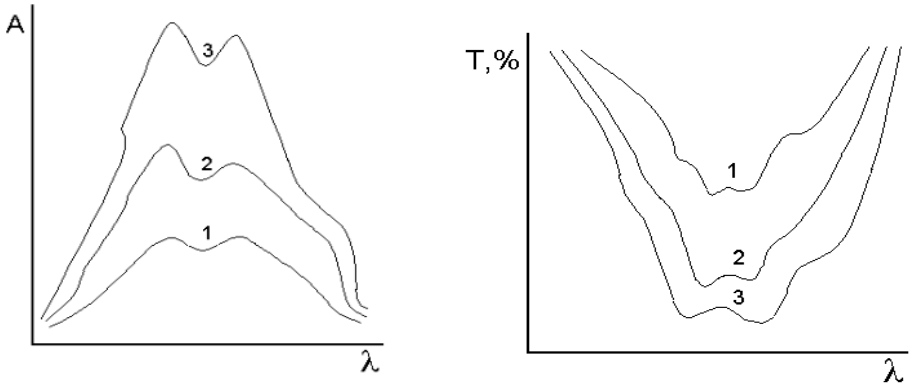


Рисунок 3 – Способы представления спектров поглощения одних и тех же растворов. ($C_1 : C_2 : C_3 = 1 : 2 : 3$).

Количество поглощенной световой энергии выражают величинами T, A, ε. Выбор той или иной величины определяется областью спектра, величиной поглощения, задачами исследования и т.п. В видимой и УФ-областях спектра обычно используют координаты $A = f(\lambda)$ или $\varepsilon = f(\lambda)$, $\lg\varepsilon = f(\lambda)$ (рисунок 4).

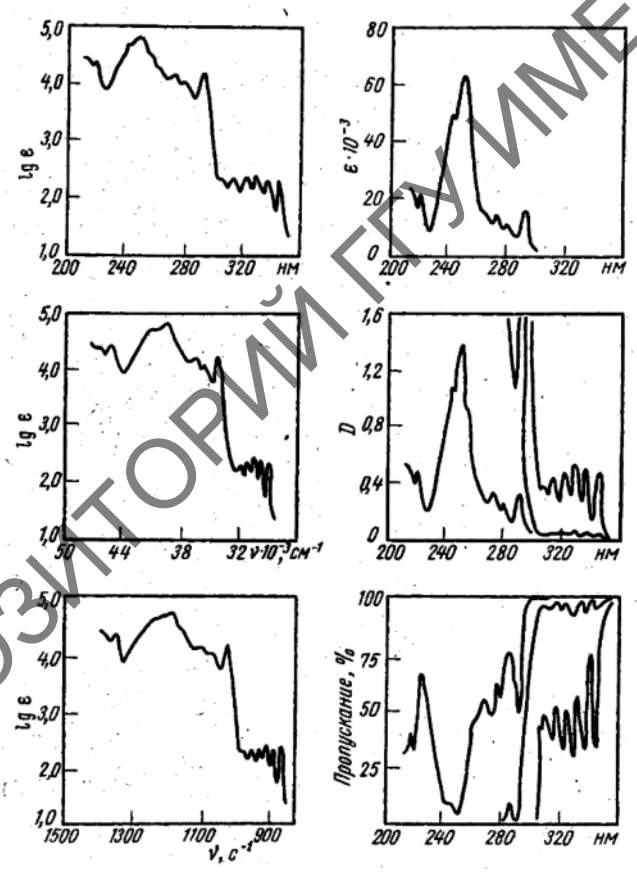


Рисунок 4 – Электронный спектр поглощения фенантрена в различных координатах

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Основные характеристики спектра. Участок спектра, на котором наблюдается интенсивное поглощение излучения, называют **полосой поглощения**. Наибольший интерес для анализа представляют следующие характеристики спектра: число максимумов (полос поглощения), их положение по шкале длин волн, интенсивность полосы поглощения, ширина и форма полосы (рисунок 5). Ширину полосы поглощения принято характеризовать величиной δ, где δ – полуширина полосы поглощения; ее измеряют при $\varepsilon = 1/2\ \varepsilon_{max}$. Для характеристики интенсивности полос в аналитической практике используют значение молярного коэффициента в максимуме поглощения – ε_{max}.

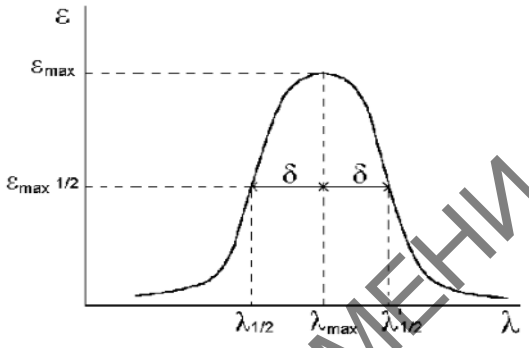


Рисунок 5 – Полоса поглощения, основные характеристики.

Строгая индивидуальность и постоянство ε для каждого вещества при данной длине волны позволяет проводить качественные и количественные определения спектрофотометрическим методом.

Очевидно, чем выше ε_{max} и меньше ширина полосы, тем выше чувствительность определения данного вещества.

Выше было отмечено, что электронные спектры могут быть получены для любого агрегатного состояния вещества. Тем не менее, для решения обычной структурной задачи средствами электронной спектроскопии обычно используют технику съемки растворов веществ. Для спектрофотометрического анализа в УФ-области пригодны многие растворители, в том числе вода, спирты, хлороформ, низшие углеводороды, эфиры, разведенные растворы аммиака, едкого натра, хлористоводородной или серной кислоты. Следует использовать растворители, не содержащие примесей, поглощающих в данной спектральной области; для спектрофотометрии выпускаются специальные растворители, гарантирующие отсутствие примесей. В таблице 1. приведены области поглощения органических растворителей, наиболее часто используемых в УФ-спектроскопии.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Таблица 1 – Области поглощения растворителей, наиболее часто используемых в УФ-спектроскопии

Растворитель	Область поглощения, нм
ацетонитрил	190
вода	191
циклогексан	195
гексан	195
метанол	201
этанол	204
диэтиловый эфир	215
хлористый метилен	220
хлороформ	237
четыреххлористый углерод	257

Для снижения величины ошибки при определении оптической плотности **A** концентрация раствора и толщина слоя его подбираются такими, *чтобы оптическая плотность в исследуемой спектральной области находилось в пределах от 0,2 до 0,7*.

В зависимости от способности вещества к поглощению это обычно достигается при использовании концентраций от 0,01 до 0,00001% (кюветы с толщиной слоя 10 мм).

Электронная спектроскопия – спектроскопия низких концентраций! Так, для соединения с молекулярным весом ~100, имеющим ε ~ 10000, условию A = 0,5 (при b = 1 см) соответствует концентрация раствора порядка 0.005 г/л. Учитывая, что для исследования используются кюветы, объем которых, как правило, не превышает 5 мл, получаем для навески вещества такого объема раствора величину порядка 0,025 мг. Поэтому обычно предварительно готовят раствор, концентрация которого в 10-100 раз превышает необходимую концентрацию. Затем, используя пипетки и мерные колбы, проводят разбавление до требуемой концентрации. Следует помнить, что:

Сведения о концентрации раствора и толщины кюветы всегда должны сопровождать выдаваемый прибором спектр A = f(λ).

2. Качественный анализ

Простая функциональная группа, ответственная за поглощение с характеристическими величинами ε и λ, называется хромофором (Таблица 2). Обычно предполагают, что спектры веществ сходны, если их молекулы содержат одинаковые хромофоры. Если молекула содержит два хромофора, разделенных более чем одной простой связью, спектр соединения представляет собой сумму спектральных характеристик индивидуальных

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

хромофоров. Если, однако, два хромофора разделены только одной простой связью (т.е. хромофоры сопряжены), спектр соединения уже не будет суммой спектров индивидуальных хромофоров. В этом случае две простые группы образуют новый, больший хромофор с новыми спектральными характеристиками.

Таблица 2 – Основные хромофорные группы

Хромофор	Тип перехода	λ_{max}	log(ε)
нитрилы	n → ⌴π*	160	<1.0
алкины	π→ π*	170	3.0
алкены	π→ π*	175	3.0
спирты	n→σ*	180	2.5
простые эфиры	n→σ*	180	3.5
Продолжение таблицы 2.2.			
кетоны	π→ π*	180	3.0
	n → ⌴π*	280	1.5
альдегиды	π→ π*	190	2.0
	n → ⌴π*	290	1.0
амины	n→σ*	190	3.5
кислоты	n → ⌴π*	205	1.5
сложные эфиры	n → ⌴π*	205	1.5
амиды	n → ⌴π*	210	1.5
тиоспирты	n → ⌴π*	210	3.0
нитросоединения	n → ⌴π*	271	<1.0
азосоединения	n → ⌴π*	340	<1.0

Функциональные группы, которые сами по себе не поглощают в близком ультрафиолете, но влияют на поведение сопряженного с ним хромофора, называются ауксохромами.

Ауксохромы обычно вызывают появление поглощения при больших длинах волн и с б**о**льшими значениями ε, чем это обычно свойственно данному хромофору. Представителями ауксохромов являются группы -SH, -NH_2 и -OH.

При выявлении взаимосвязи спектра и структуры молекулы в электронной спектроскопии признается целесообразным наблюдение за изменениями в спектральных параметрах при переходе от некоторого родоначального хромофора к модифицированному путем введения в систему первой дополнительной хромофорной или ауксохромной группировки. Для характеристики спектральных изменений, вызванных модификацией структуры, были введены следующие специальные термины (рисунок 6):

- ***гипсохромный сдвиг*** (синий сдвиг) – для смещения полос поглощения в коротковолновую область спектра;

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

- ***батохромный сдвиг*** (красный сдвиг) – для смещения полос поглощения в область длинных волн;
- ***гиперхромный эффект*** – увеличение интенсивности поглощения;
- ***гипохромный эффект*** – уменьшение интенсивности поглощения.

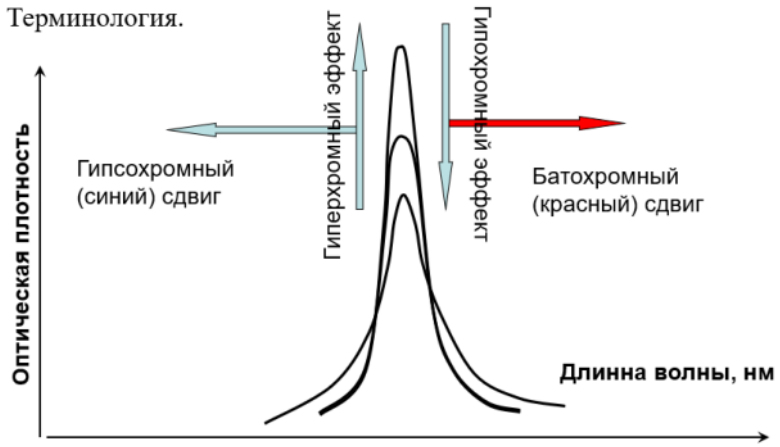


Рисунок 6 – Спектральные изменения, вызванные модификацией структуры

Полосы поглощения в УФ-спектрах могут заметно различаться своими параметрами – положением, интенсивностью, структурой. Было установлено, что полосы со сходными признаками соответствуют в определенной мере родственным группам хромофоров. Такие наблюдения привели к классификации полос и формулированию эмпирических критериев отнесения полос в спектре. В электронных спектрах следует различать не менее четырех типов полос: K, R, B, E.

K-полосы связывают с π→π* переходом в системе сопряженного хромофора.

Эти полосы обладают высокой интенсивностью (ε >10000). Увеличение числа кратных связей в сопряженной системе всегда приводит к батохромному сдвигу K-полосы и сопровождается гиперхромным эффектом. В таких сопряженных системах, как дивинильная или стирольная, K-полосы практически не изменяют своих характеристик при замене неполярного растворителя на полярный, в то время как в других сопряженных системах, типа акролеина или нитробензола, K-полосы при аналогичной смене растворителя испытывают батохромный сдвиг. Во многих случаях K-полосы имеют сплошной контур, но встречаются полосы, обладающие тонкой структурой (таблица 3).

R-полосу связывают с n→π*-переходом в изолированном хромофоре типа карбонильной группы.

R-полосы отличаются слабой интенсивностью (ε<100). Для этих полос характерен гипсохромный сдвиг при замене неполярного растворителя на

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

полярный. Введение n→π*-хромофора в сопряженное положение к системе π→π*-хромофора приводит к батохромному сдвигу R-полосы. Наоборот, присоединение к n→π*-хромофору типичного ауксохрома (OH или NH_2) вызывает гипсохромный сдвиг полосы. Иногда R-полосы обладают тонкой структурой.

B-полосу часто называют «бензольной» полосой, связывают с одним из запрещенных π→π*-переходов в ароматическом кольце. Полоса характеризуется средней интенсивностью (ε около100 - 1000); как правило, не испытывает сдвига при замене растворителя, обычно обладает тонкой структурой. В алкилбензолах положение B-полосы приходится на область вблизи 260 нм. Введение в бензольное кольцо хромофорной или ауксохромной группы приводит к батохромному сдвигу B-полосы и увеличению ее интенсивности. При этом тонкая структура полосы может исчезать.

E (E_1 и E_2)-полосы также характерны для ароматических систем. Для самого бензола символами E_1 и E_2 обозначают полосы при 180 и 200 нм соответственно. E_1-полоса, соответствующая разрешенному π→π*-переходу бензольного хромофора, попадает в область ближнего ультрафиолета лишь в полиядерных ароматических системах. Эта полоса отличается повышенной интенсивностью.

E_2-полоса всегда наблюдается в спектрах замещенных ароматических систем в области 200-230 нм. По интенсивности она, как правило, уступает более длинноволновой K-полосе, но в некоторых замещенных бензолах отношение интенсивностей E- и K-полос может обращаться.

B- и E-полосы всегда присутствуют в спектрах ароматических соединений. Появление в спектре замещенного бензола наряду с этими полосами K-полосы свидетельствует о наличии сопряженного хромофора, включающего бензольное кольцо.

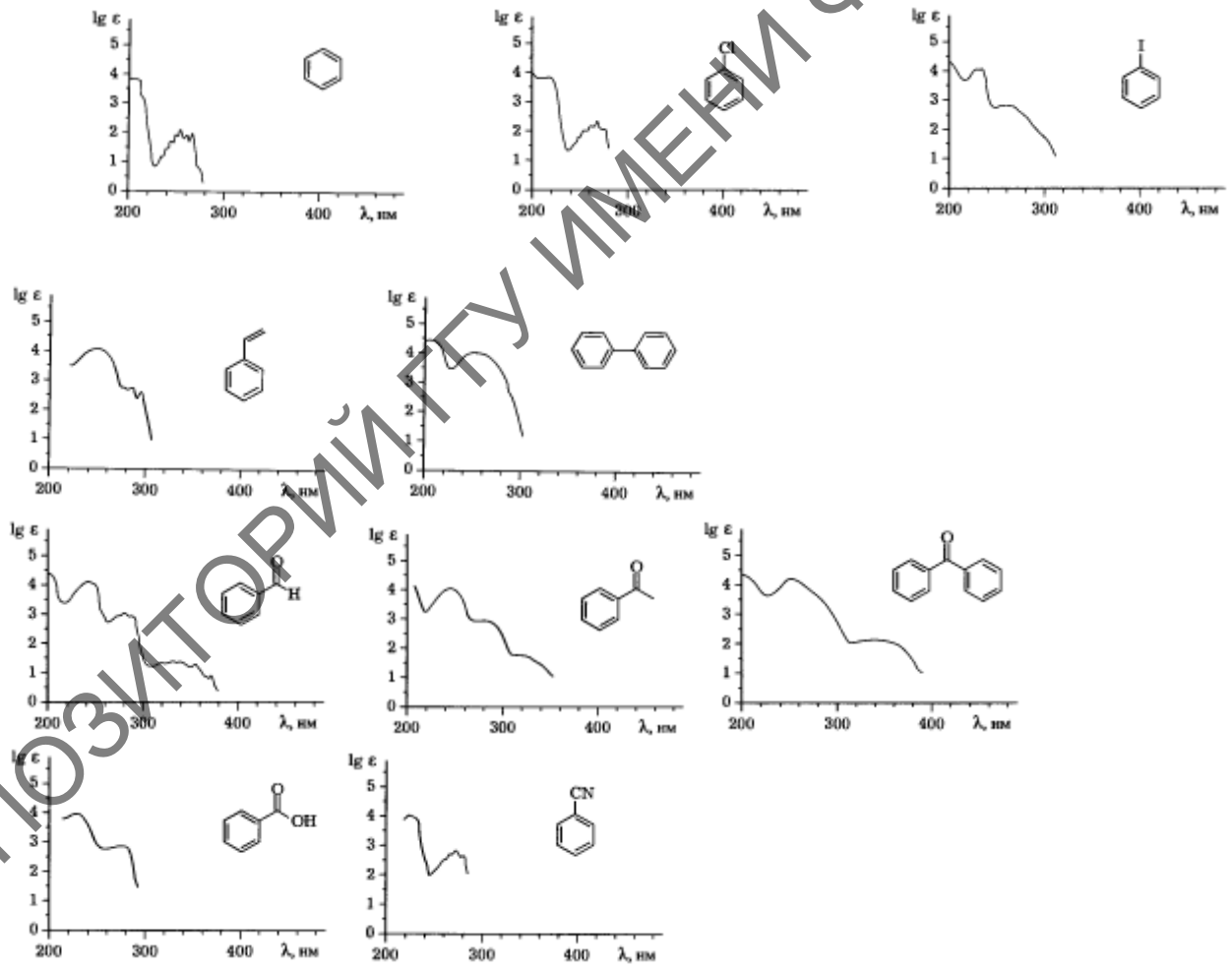
В таблице 3 и на рисунке 7 приведены экспериментальные данные и электронные спектры для бензола и некоторых его монозамещенных.

Таблица 3 - Области поглощения и вид спектра монозамещенных бензола

Заместитель	E ε (>30000)	K ε (~10000)	B ε (~300)	R ε (~50)
	λ_{max} нм	λ_{max} нм	λ_{max} нм	λ_{max} нм
Электронодонорные заместители (n-π-сопряжение)				
H	**184**	**204**	**254**	
-R	189	208	262	
-OH		211	270	
-OR		217	269	
$-NH_2$		230	280	
Электроноакцепторные заместители (n-π-сопряжение)				

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

-F		204	254	
-Cl		210	257	
-Br		210	257	
-I		207	258	
Электроноакцепторные заместители (π-π-сопряжение)				
$-C=CH_2$		248	282	
-CCH	202	248	278	
$-C_6H_5$		250		
-CHO		242	280	328
-C(O)R		238	276	320
$-CO_2H$		226	272	
-CN		224	271	
$-NO_2$		252	280	330



РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

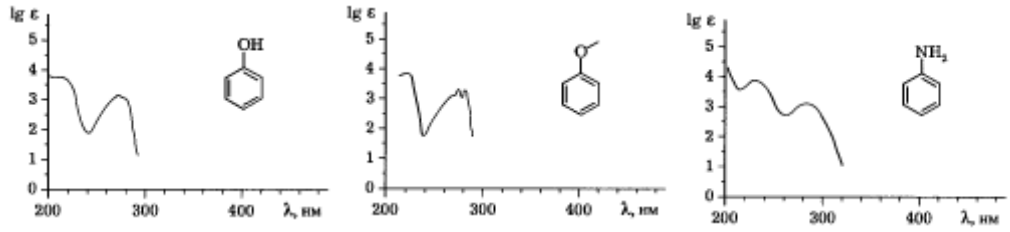


Рисунок 7 - Вид спектра монозамещенных бензола

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал в области структурного анализа с использованием УФ-спектроскопии, на основе этого материала разработаны ***эмпирические правила***, позволяющие, не проводя эксперимент, рассчитать λ_{max} многих сложных хромофоров. Например, в практике структурного анализа используются эмпирические правила Вудворда-Физера для оценки положения полосы π- π^*-перехода, расширенное правило Вудворда для оценки положения полосы π- π^*-перехода, правило Скотта для оценки К-полосы. В специальной литературе эти методы подробно описаны.

3. Количественный анализ

В настоящее время для структурного анализа органических соединений электронная спектроскопия имеет ограниченное применение. Гораздо более важная область использование УФ-спектроскопии – это количественный анализ. Использование данного метода эффективно как в случае изучения кинетики реакции, так и при определении примесей в образце органического вещества. Соединения, поглощающие в УФ-области с большой интенсивностью, часто могут быть определены даже при низкой концентрации, если они присутствуют в качестве примесей в образцах веществ, имеющих слабое поглощение в области λ_{max} примеси. Классическим примером является определение бензола, присутствующего в низкой концентрации в качестве примеси в этиловом спирте.

Чтобы провести количественное определение вещества спектрофотометрическим методом, необходимо на основании снятого спектра измерить интенсивность поглощения света этим веществом при выбранной длине волны. Однако это возможно лишь в тех случаях, когда установлено, что в интервале возможных концентраций поглощение подчиняется основному закону светопоглощения. Теоретически концентрацию можно определить при любой длине волны.

В то же время следует подчеркнуть, что минимальная ошибка определения получается при тех длинах волн, которые отвечают следующим требованиям:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

1) выбранная полоса должна быть по возможности свободна от наложения полос поглощения других компонентов анализируемой системы;

2) выбранная полоса должна обладать достаточно высоким коэффициентом поглощения для индивидуального соединения.

Такие полосы называются аналитическими.

При анализе используют максимум или минимум полосы поглощения и не следует производить измерения на участках крутого спада или подъема кривой.

В ряде случаев для идентификации и количественного определения веществ методом спектрофотометрии требуется сравнение с химическими стандартными образцами.

Для проверки пропускания шкалы спектрофотометров используют стандартный образец бихромата калия. Ниже приводятся допустимые значения оптической плотности раствора стандартного образца бихромата калия, содержащего 60,06 мг в 1000 мл раствора серной кислоты (0,005 моль/л), при толщине слоя 10 мм (таблица 4):

Таблица 4 – значения оптической плотности раствора стандартного образца бихромата калия

Длина волны λ, нм	235	257	313	350
Оптическая плотность	0,748	0,748	0,292	0,640

Определение концентрации вещества в анализируемом растворе проводят одним из следующих методов:
1) по молярному или удельному коэффициентам поглощения;
2) по калибровочному графику.

Определение концентрации вещества по молярному коэффициенту поглощения

Метод применим лишь в том случае, когда светопоглощение испытуемого раствора при данной концентрации строго подчиняется основному закону светопоглощения.

Определение проводят по формуле:

$$\mathbf{C = A/ \varepsilon}$$

где C – концентрация вещества, моль/л;

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

A – оптическая плотность;
ε– молярный коэффициент поглощения;
b – длина оптического пути (толщина раствора).

В количественных определениях концентрацию удобнее выражать в процентах, а не в молях. В связи с этим часто применяют не молярный, а удельный коэффициент – $\mathbf{E^{1\%}_{1см}}$.

Концентрацию вещества в растворе, зная удельный коэффициент, определяют по формуле:

$$\mathbf{c(\%) = (A/E^{1\%}_{1см}) \cdot b} .$$

Пример 1.

Этиловый спирт, содержащий воду, может быть обезвожен перегонкой водного этанола с бензолом. Обезвоженный этиловый спирт часто используется для приготовления лекарственных веществ и потому важно, чтобы он был полностью очищен от бензола. Один из методов определения остаточного бензола заключается в анализе УФ-спектра образца вблизи 260 нм. При этой длине волны этанол прозрачен, а бензол имеет максимум поглощения с ε 230.

Рассчитайте количество (г) бензола в 100 л этанольного раствора, если известны следующие характеристики электронного спектра данного раствора: λ_{max} 260 нм, A = 0.0295, ε = 230, длина кюветы 1 см.

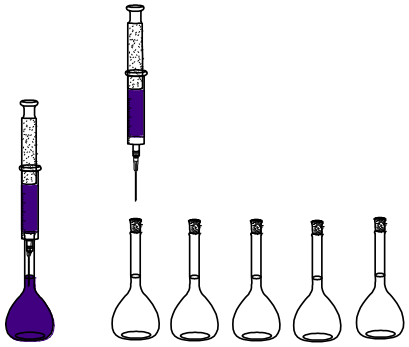
Решение.

A = εbc
c = A/εb =, 0.0295/230·1 = 0.0001 моль/л.
Тогда в 100л этанола содержится 0.01 моль бензола, что соответствует 0.78 г.
Даже такое малое количество может быть может быть установлено с использованием метода электронной спектроскопии!

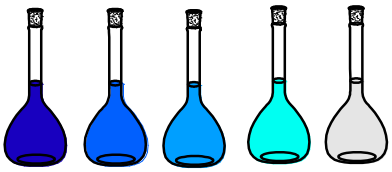
Определение концентрации вещества с использованием калибровочного графика

1. Готовят стандартный раствор исследуемого вещества.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

2. Готовят серию стандартных растворов: 

Различные объемы приготовленного стандартного раствора помещают в мерные колбы равных объемов. Объем колб доводят выбранным растворителем до метки.

3. Таким образом, имеют серию стандартных растворов исследуемого вещества. 

Необходимо приготовить не менее пяти растворов, концентрация каждого должна отличаться от концентрации предыдущего раствора не менее, чем на 30-50%.

4. Проводят спектрофотометрические измерения – определяют оптическую плотность приготовленных стандартных растворов. Раствором сравнения выступает растворитель, использованный для приготовления серии.

5. Полученные экспериментальные данные вносят в таблицу:

№ опыта	С, моль/л	А
1		
…		

6. Строят график зависимости концентрации от оптической плотности.

В настоящее время существует большое число компьютерных программ (например, CurveExpert), позволяющих получить линейные зависимости.

7. Определяют оптическую плотность исследуемого вещества неизвестной концентрации.

Имея уравнение линейной зависимости оптической плотности от концентрации типа **y = a + bx** (в нашем случае **y** – оптическая плотность, **x** - концентрация), можно определить концентрацию исследуемого раствора.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Пример 2.

Определить концентрацию (моль/л) противосудорожного препарата «Галодиф» в растворе, оптическая плотность которого 0,55.

галодиф

Наличие в структуре «Галодифа» карбонила мочевины обуславливает появление в электронном спектре максимума поглощения в области 320-340 нм (lgε ≈2.5).

Для проведения количественных исследований приготовили серию стандартных растворов галодифа и определили значение оптической плотности данных растворов при длине волны 340 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм (таблица 2.6).

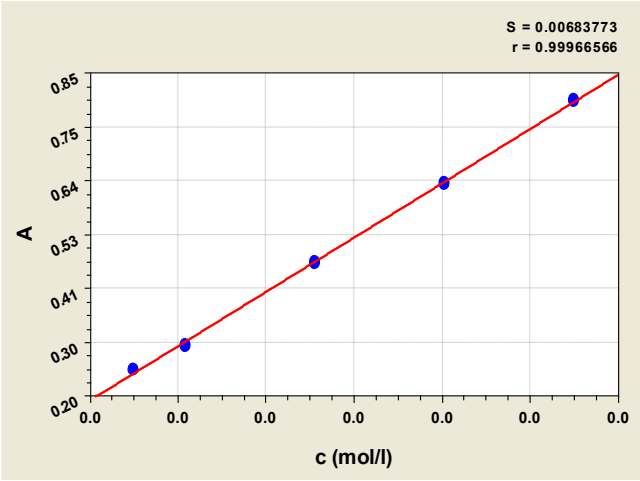
Таблица – Результаты спектрофотометрических измерений серии стандартных растворов «Галодифа» при длине волны 340 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм

№ опыта	С, моль/л	А
1	0.0006	0.2
2	0.0008	0.25
3	0.001	0.3
4	0.0015	0.47
5	0.002	0.63

Решение:

1. Используя данные таблицы 1, строим график зависимости оптической плотности от концентрации и получаем уравнение линейной зависимости.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ



y=a+bx a = -0.021 b = 326.1

Таким образом, получаем: **A** = -0.02 + 326.1 · **C**.
Отсюда, концентрация рассчитывается:
C = (A+0.02)/ 326.1
В полученное уравнение подставляем значение оптической плотности (0.55) и рассчитываем концентрацию раствора «Галодифа»:
C = (0.55+0.02)/ 326.1 = 0.0017 (моль/л)

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

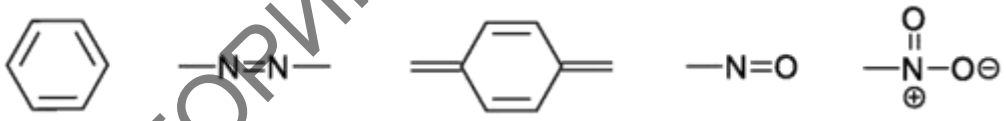
Лекция 8 **УФ-спектроскопия. Избирательное поглощение важнейших ауксохромных и хромофорных групп** (УСР)

Основные вопросы: Избирательное поглощение важнейших ауксохромных и хромофорных групп. Правила Вудворда-Физера. Бензоидные и гетероароматические соединения. Пространственные внутри- и межмолекулярные эффекты в электронных спектрах. Основные типы задач, решаемых с помощью УФ-спектроскопии для установления строения молекул. Количественные анализ по электронным спектрам поглощения.

Атомные группы, обусловливающие появление полос поглощения в УФ– и видимой частях спектра (в области 200-800 нм), называются ***хромофорами***. Полосы поглощения хромофоров вызваны, как правило, n→π или π→π переходами; так *хромофорами* являются группы, содержащие одну или несколько ненасыщенных связей. Слабо интенсивные n π переходы могут служить доказательством наличия функциональных групп в молекуле. Поскольку с системой двойных связей, содержащих гетероатомы, связаны только алкильные группы, то каждой такой группировке в УФ–спектре соответствует характеристическая полоса поглощения. При сопряжении хромофора с π –электронами двойных связей в УФ–спектрах поглощения наблюдается сдвиг максимума n π –полосы поглощения в более длинноволновую часть спектра — *батохромный* сдвиг.

Напротив, если хромофорная группа связана с гетероатомом, предоставляющим свободную пару электронов для сопряжения с этой группой, то наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения в более коротковолновую часть спектра — *гипсохромный* сдвиг.

Основные хромофоры:

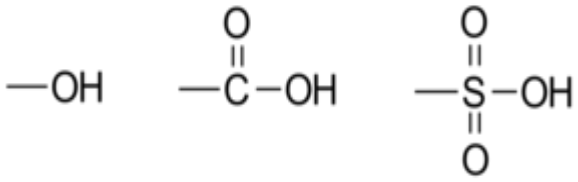


Ауксохром - группа ионизирующихся атомов, которые могут изменить частоту, и, следовательно, длину волны поглощения хромофора. Эти ауксохроматические группы увеличивают электронную делокализацию, таким образом изменяя энергии поглощения и, следовательно, молярные коэффициенты экстинкции и частоты поглощения. Иногда они играют роль в адгезии красителя к материалу.

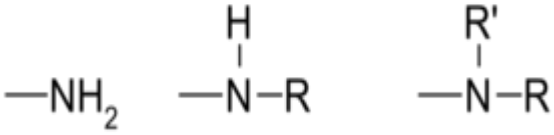
Большинство ауксохромов представляют собой группы, которые могут образовывать соли. Это кислоты или основания, способные фиксироваться на носителе (реактивный краситель) и противостоять свету, воде или мылу.

Кислые ауксохромы:

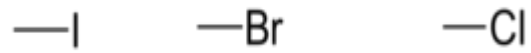
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

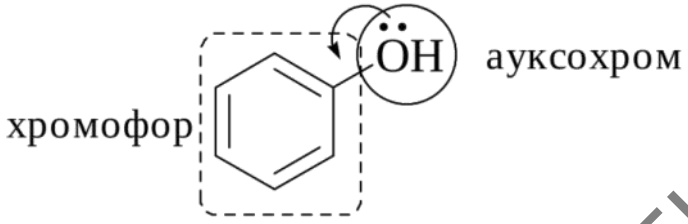


Основные ауксохромы:



Галогенные элементы также играют роль ауксохромов, усиливая цвет. Атомы галогена:





Особенности поглощения ауксохромных групп определяет природа гетероатома. Спирты, простые эфиры и алкилхлориды прозрачны в ближнем ультрафиолете. Амины, алкибромиды, меркаптаны и сульфиды поглощают на коротковолновом краю ближнего ультрафиолета. Алкилиодиды имеют сравнительно длинноволновую (~260 нм) полосу средней интенсивности. С увеличением числа атомов галогена при одном и том же атоме углерода наблюдается батохромный сдвиг полосы $n \rightarrow \sigma^*$–перехода, сопровождающийся гиперхромным эффектом, например, сравните $\lambda_{макс}$, нм (ε) в следующем ряду: иодистый метил – 257 (380), иодистый метилен – 290 (1300), иодоформ – 349 (2170).

Поглощение изолированных хромофоров

Все изолированные хромофоры поглощают вследствие реализации $\pi \rightarrow \pi^*$ и (или) $n \rightarrow \pi^*$-переходов. Полосы $\pi \rightarrow \pi^*$-переходов имеют высокую интенсивность, но располагаются в труднодоступной УФ-области (180 – 210 нм) и поэтому пока не нашли использование для структурных корреляций. Изолированные хромофоры, содержащие хотя бы один гетероатом, характеризуются появлением в ближнем ультрафиолете малоинтенсивных R-полос. В ряду карбонилсодержащих соединений альдегиды и кетоны поглощают в существенно более длинноволновой области, чем карбоновые кислоты и производные кислоты. Алифатические азометины поглощают при меньших динах волн и с большей на порядок величиной ε, чем соответствующие альдегиды или кетоны. Соединения, содержащие тионный хромофор, а также алифатические нитрозосоединения, характеризуются избирательным поглощением в видимой области.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Поглощение сопряженных хромофоров

Алифатические соединения

Диеновый хромофор, входящий в состав цикла, имеет s-цис-конформацию, что обусловливает для циклоалкадиенов более высокие значения $\lambda_{макс}$ и меньшие величины $\varepsilon_{макс}$ по сравнению с ациклическими диенами, имеющими преимущественно s-транс-конформацию диенового фрагмента. Начиная с триена, полоса поглощения в полиенах обнаруживает тонкую колебательную структуру. Сопряженные полиины характеризуются двумя полосами – высокоинтенсивной коротковолновой и слабой длинноволновой, каждая из которых отличается развитой тонкой структурой. У алкодиенов в области ближнего ультрафиолета наблюдается только малоинтенсивная полоса. Сопряженные алкаенины поглощают примерно в той же области, что и дивинилы, но с меньшей интенсивностью.

Сопряженные альдегиды и кетоны в ближнем ультрафиолете характеризуются двумя полосами поглощения: К и R. R-полоса в этих соединениях батохромно смещена относительно ее положения в алифатических карбонильных соединениях. Сопряженные азометины, азины и азосоединения изоэлектронны 1,3-диенам и енонам, что является причиной сходства характеристик полос $\pi \rightarrow \pi^*$-переходов всех этих хромофоров. К-полоса нитроалкенов смещена в сторону больших длин волн по сравнению с положением аналогичной полосы в сопряженных карбонильных соединениях.

В ряду рассмотренных сопряженных хромофоров увеличение цепи сопряжения еще на одну олефиновую связь приводит к сильному батохромному сдвигу К-полосы (30 – 35 нм) и увеличению ее интенсивности. Закономерности смещения К-полосы сопряженных полиенов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и эфиров под влиянием ауксохромного замещения обобщены с помощью эмпирических правил.

Бензоидные ароматические соединения

Электронным переходам в π-системе бензола соответствуют три полосы поглощения: E_1, E_2 и B. При переходе к производным бензола наблюдаются, как правило, батохромные сдвиги всех этих полос, причем наибольшие сдвиги имеют место в ряду полиядерных ароматических систем, для которых также характерно увеличение интенсивности E_1-полосы. В спектрах замещенных бензола, содержащие хромофорные и сильные ауксохромные заместители, непосредственно присоединенные к ароматическому ядру, появляется дополнительная полоса. На характер поглощения полизамещенных бензолов сильное влияние оказывает не только природа заместителей, но и их относительное расположение. Присоединение бензольного ядра к сопряженному хромофору приводит к сильному батохромному сдвигу (на 40-70 нм) К-полосы, сопровождающемуся гиперхромным эффектом.

Ароматические гетероциклические соединения

Избирательное поглощение в фуране и пирроле приходится на 207 – 208 нм, а в тиофене смещено до 231 нм. В отличие от бензола пятичленные ароматические гетероциклы в длинноволновой области – там, где проявляется B-полоса бензольного ядра, - не показывают избирательного поглощения. Введение в

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

гетероцикл электроноакцепторной группы приводит к появлению длинноволновой полосы ВПЗ, $\lambda_{макс}$ и $\varepsilon_{макс}$ которой сильно зависят от расположения заместителя, а именно: заместители во втором положении обеспечивают более интенсивное и более длинноволновое поглощение, чем заместители в третьем положении.

В УФ-спектроскопии важное место занимают такие правила как: правило Вудворта-Физера и правило Макконела.

Правила Вудворда-Физера - это набор правил о том, как органические химические соединения поглощают ультрафиолетовый свет.

Они дают информацию о длине волны максимума поглощения (символ λ_{max}) в ультрафиолетово-видимом спектре соединения. Правила названы в честь Роберта Бернса Вудворда. Он был профессором Гарвардского университета и получил Нобелевскую премию по химии в 1965 году. Иногда правила называют **правилами Вудворда-Физера** в честь Луиса Физера.

Правила строят предсказание на основе типа присутствующих хромофоров, заместителей на хромофорах и изменений под воздействием растворителя. Примерами являются сопряженные карбонильные соединения, сопряженные диены и полиены.

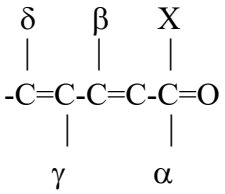
Эмпирические правила для оценки положения полос поглощения, соответствующих $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам, в УФ-спектрах некоторых классов органических соединений

1. Диены и полиены (правила Вудворда-Физера)

Базовая система:	$\lambda_{макс}$ (нм)
C=C-C=C (бутадиеновый хромофор, например, в неконденсированных циклах)	214
Гетероаннулярный диен (бутадиеновый хромофор, каждая из двойных связей которого расположена в одном из соседних колец в системе с конденсированными циклами)	217
Гомоаннулярный диен (бутадиеновый хромофор, расположенный в одном кольце)	253
Инкременты (нм), которые необходимо добавить, при наличии следующих элементов структуры, сопряженных с базовой системой:	
Дополнительная двойная связь	+ 30
Экзоциклическая двойная связь	+5
Алкильный заместитель	+5
$OCOCH_3$	0
OАлкил	+6
SАлкил	+30
Cl, Br	+5
$N(Алкил)_2$	+60
Поправка на растворитель	Не вносится

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

2. α,β-Ненасыщенные карбонильные соединения (расширенные правила Вудворда)



Базовая система:	X	$\lambda_{макс}$ (нм)
C=C-C=O | X	Алкил H OH, OАлкил	215 207 193
C=C-C=O (в ненасыщенном циклическом кетоне)		215
C=C-C=O (в циклопентеноновой системе)		202

Инкременты (нм), которые необходимо добавить, при наличии следующих элементов структуры, сопряженных с базовой системой:					
Экзоциклическая C=C связь					+5
Дополнительная C=C связь					+30
Наличие гомоаннулярного фрагмента					+39
Заместители и их положение в хромофоре	*Инкремент (нм)*				
	α	β	γ	δ	Далее
Алкил	10	12	18	18	18
Он	35	30		50	50
$OCOCH_3$	6	6	6	6	6
OАлкил	35	30	17	31	31
SАлкил		85			
Cl	15	12			
Br	25	30			
$N(Алкил)_2$		95			

Поправки на растворитель (в нм)

Вода	+8
Этанол, метанол	0
Хлороформ	-1
Диоксан	-5
Эфир	-7
Гексан, циклогексан	-11

3. Ароматические карбонильные соединения (правила Скотта)

Базовая система:	$\lambda_{макс}$ (нм)
C_6H_5-CO-R, R = Алкил	246
C_6H_5-CO-R	250
C_6H_5-CO-OH	230
C_6H_5-CO-OR	230

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Инкременты (в нм) на каждый заместитель в положении:	орто	мета	пара
Алкил	3	3	10
OH, OАлкил	7	7	25
O^-	11	20	78
Cl	0	0	10
Br	2	2	15
NH_2	13	13	58
$NHCOCH_3$	20	20	45
$N(CH_3)_2$	20	20	85

ПОГЛОЩЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА В УФ-ОБЛАСТИ

C_6H_5-R Заместитель R (растворитель)	Переходы							
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (разрешенные)		$\pi \rightarrow \pi^*$ (запрещенные)		$\pi \rightarrow \pi^*$ (заместитель в делокализованной π -системе)		$n \rightarrow \pi^*$ (заместитель с несвязывающей электронной парой)	
	$\lambda_{макс.}$ [нм]	$\varepsilon_{макс.}$	$\lambda_{макс.}$ [нм]	$\varepsilon_{макс.}$	$\lambda_{макс.}$ [нм]	$\varepsilon_{макс.}$	$\lambda_{макс.}$ [нм]	$\varepsilon_{макс.}$
	~180-230	~2000-10000	~250-290	~100-2000	~220-250	~10000-30000	~275-350	~10-100
-H (циклогексан)	198	8000	255	230				
$-CH_3$ (гексан)	208	7900	262	230				
-OH (вода)	211	6200	270	1450				
$-O^-$ (вода)	235	9400	287	2600				
$-NH_2$ (вода)	230	8600	280	1430				
$-NH_3^+$ (вода)	203	7500	254	160				
$-NO_2$ (гексан)	208 213	9800 8100	270	800	251	9000	322	150
-Cl (этанол)	210	7500	257	170				
$-CH=CH_2$ (этанол)			282	450	244	12000		
-C≡CH (гексан)			278	650	236	12500		
$-COCH_3$ (этанол)			278	1100	243	13000	319	50
-CHO (гексан)			280	1400	242	14000	~330	~60
-COOH (вода)	202	8000	270	800	230	10000		
-C≡N (вода)			271	1000	224	13000		

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

СПРАВОЧНЫЕ ТАБЛИЦЫ
основных спектроскопических данных
(УФ-спектроскопия)

ПОГЛОЩЕНИЕ ПРОСТЫХ ХРОМОФОРОВ В УФ И ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ

Хромофор	Соединение	Переход	$\lambda_{макс.}$ [нм]	$\varepsilon_{макс.}$	Растворитель
C-C	CH_3-CH_3	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135	Сильная	Газ
C-H	CH_4	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	122	Сильная	Газ
C-O	CH_3OH	$n \rightarrow \sigma^*$	177	200	Гексан
	CH_3-O-CH_3	$n \rightarrow \sigma^*$	184	2500	Газ
C-N	$(C_2H_5)_2NH$	$n \rightarrow \sigma^*$	193	2500	Гексан
	$(CH_3)_3N$	$n \rightarrow \sigma^*$	199	4000	Гексан
C-S	CH_3-SH	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \sigma^*$	195 235	1800 180	Газ
	C_2H_5-S-C_2H_5	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \sigma^*$	194 225	4500 1800	Газ
S-S	C_2H_5-S-S-C_2H_5	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \sigma^*$	194 250	5500 380	Гексан
C-Cl	CH_3Cl	$n \rightarrow \sigma^*$	173	200	Гексан
C-Br	n-C_3H_7Br	$n \rightarrow \sigma^*$	208	300	Гексан
C-I	CXH_3I	$n \rightarrow \sigma^*$	259	400	Гексан
C=C	$CH_2=CH_2$	$n \rightarrow \sigma^*$	162.5	15000	Гептан
	$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	196.5	11500	Гептан
C=O	$(CH_3)_2C=O$	$n \rightarrow \sigma^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	166 189 279	16000 900 15	Газ Гексан Гексан
	CH_3COOH	$n \rightarrow \pi^*$	200	50	Газ
	$CH_3COOC_2H_5$	$n \rightarrow \pi^*$	210	50	Газ
	CH_3COONa	$n \rightarrow \pi^*$	210	150	Вода
	CH_3CONH_2	$n \rightarrow \pi^*$	220	63	Вода
	≡		191	15200	Ацетонитрил
C=N	NH ‖ H_2N-C-NH_2 . .HCl		265	15	Вода
	$(CH_3)_2C=NOH$		193	2000	Этанол
	$(CH_3)_2C=NONa$		265	200	Этанол
N=N	CH_3-N=N-CH_3		340	16	Этанол
N=O	$(CH_3)_3C$-NO		300 665	100 20	Эфир
	$(CH_3)_3C$-NO_2		276	27	Этанол
	n-C_4H_9-O-NO		218 313-384	1050 20-40	Этанол
	C_2H_5-O-NO_2		260	14	Этанол
C=S	S ‖ CH_3-C-CH_3		460	Слабая	
	Циклогексантион		495	Слабая	Этанол
C≡C	HC≡CH		173	6000	Газ

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

C≡N	CH_3-C≡N		<190		
X=C=Y	CH_2=C=CH_2		170 227	4000 630	
	$(C_2H_5)_2$C=C=O		227 375	360 20	
	C_2H_5-N=C=N-C_2H_5		230 270	4000 25	
	C_2H_5-N=C-S		250	1200	Гексан

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лекция 9 **ИК-спектроскопия (УСР)**

1 Краткая теория инфракрасной спектроскопии
1.1 Электромагнитный спектр
1.2 Молекулярные колебания
2 Принципы работы ИК спектрометра
2.1 Источники ИК излучения
2.2 Приемники ИК излучения
2.3 Пробоподготовка

1 Краткая теория инфракрасной спектроскопии

Инфракрасные спектрометры коммерчески доступны с 1940-х годов. В то время приборы полагались на призмы в качестве дисперсионных элементов, но к середине 1950-х годов в дисперсионные приборы были введены дифракционные решетки. Однако наиболее существенные достижения в области инфракрасной спектроскопии стали результатом внедрения спектрометров с Фурье-преобразованием. Этот тип прибора использует интерферометр и хорошо известный математический процесс преобразования Фурье. Инфракрасная спектроскопия с Фурье преобразованием значительно улучшила качество инфракрасных спектров и минимизировала время, необходимое для получения данных. Кроме того, благодаря постоянному совершенствованию компьютеров инфракрасная спектроскопия добилась еще больших успехов.

Инфракрасная спектроскопия - это метод, основанный на колебаниях атомов молекул. Инфракрасный спектр обычно получают путем пропускания инфракрасного излучения через образец и определения того, какая часть падающего излучения поглощается при определенной энергии. Энергия, при которой появляется любой пик в спектре поглощения, соответствует частоте колебания связи в молекуле образца.

1.1 Электромагнитный спектр

Видимая часть электромагнитного спектра по определению является излучением, видимым человеческим глазом. Другие системы обнаружения выявляют излучение за пределами видимых областей спектра, и они классифицируются как радиоволны, микроволновые, инфракрасные, ультрафиолетовые, рентгеновские и γ-лучи. Эти области показаны на рисунке 1.1. Каждое из представленных излучений может рассматриваться как волна или частица, движущаяся со скоростью света. Эти волны отличаются друг от друга длиной и частотой.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

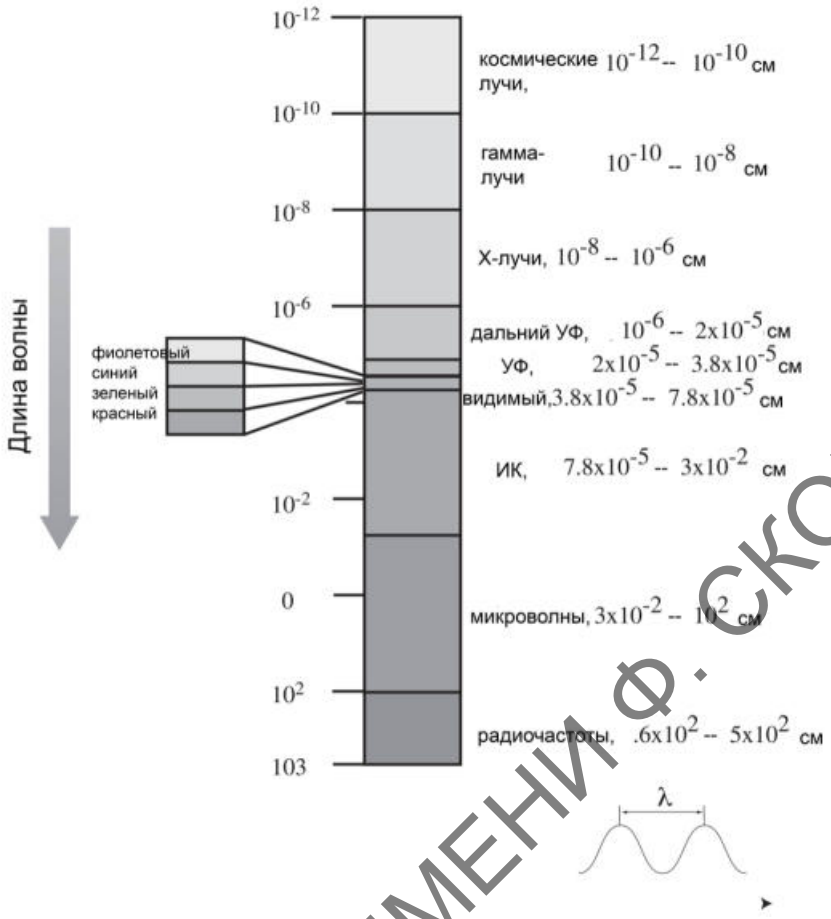


Рисунок 1.1 - Электромагнитный спектр

Частота ν - это число волновых циклов, которые проходят через точку за одну секунду. Измеряется в Гц, где 1 Гц = 1 цикл / сек. Длина волны λ - это длина одного полного волнового цикла. Часто измеряется в сантиметрах. Длина волны и частота обратно пропорциональны:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \text{ и } \lambda = \frac{c}{\nu}, \quad (1)$$

где с – скорость света, 3·1010 см/с.

Энергия связана с длиной волны и частотой по следующим формулам:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (2)$$

где h – постоянная Планка, $6{,}6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Энергия прямо пропорциональна частоте и обратно пропорциональна длине волны.

Область ИК разделена на три области: ближний, средний и дальний ИК (см. рисунок 1.2). Средняя ИК область имеет наибольшее практическое применение для исследований в химии. Это область длин волн от $3 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ см.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

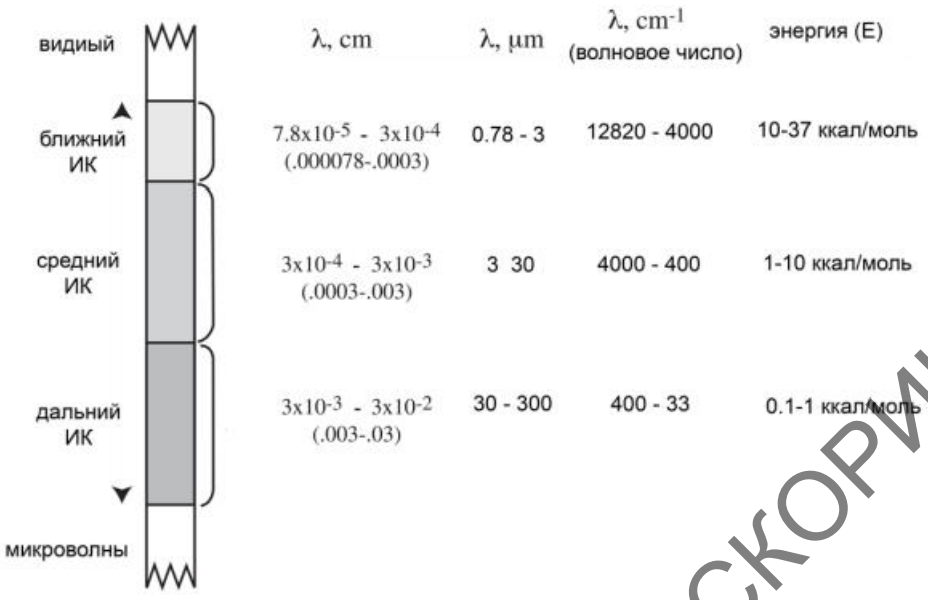


Рисунок 1.2 -ИК диапазон электромагнитного спектра

Волновое число является обратной величиной длины волны в см:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}.$$

где ν измеряется в единицах [см$^{-1}$], λ измеряется в единицах [см], а значит:

$$E = hc\bar{\nu}. \quad (4)$$

Инфракрасное излучение поглощается органическими молекулами и преобразуется в энергию молекулярного колебания. В ИК спектроскопии органическая молекула подвергается воздействию инфракрасного излучения. Когда энергия излучения соответствует энергии определенного молекулярного колебания, происходит поглощение. Типичный ИК спектр показан ниже (рис. 1.3). Волновое число, нанесенное на ось X, пропорционально энергии; следовательно, самые высокие энергетические колебания находятся слева. Процент пропускания (% T) нанесен на ось Y. Интенсивность полос также может быть выражена как поглощение (A). Поглощение – это десятичный логарифм обратной величины коэффициента пропускания:

$$A = \log_{10}(1/T). \quad (5)$$

На рисунке 1.3 показано, как выглядит один и тот же ИК спектр, полученный в единицах пропускания T и в единицах поглощения A.

Волновые числа (иногда называемые частотами), при которых органическая молекула поглощает излучение, дают информацию о функциональных группах, присутствующих в молекуле. Определенные группы атомов поглощают энергию и, следовательно, создают полосы поглощения примерно с одинаковыми частотами. В химическом анализе

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

анализируются спектры с помощью таблиц, которые соотносят частоты с функциональными группами.

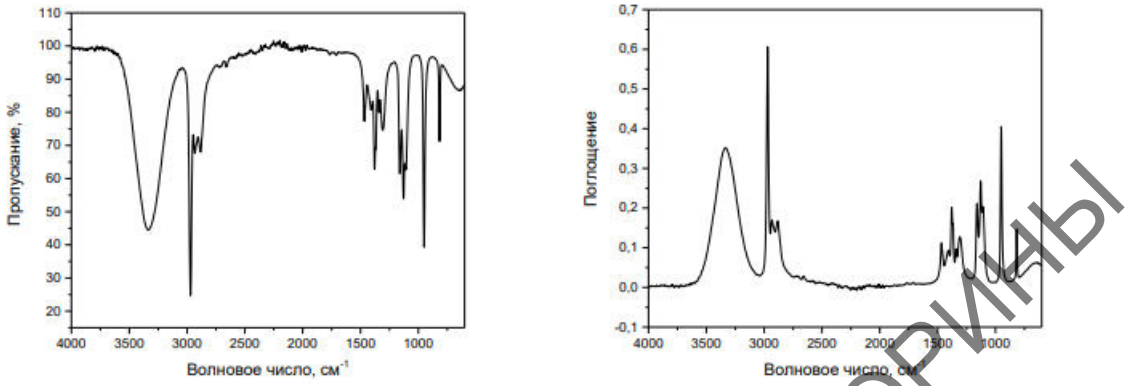


Рисунок 1.3 - ИК спектр изопропанола, отображаемый как пропускание (слева) и поглощение (справа)

1.2 Молекулярные колебания

Существует два типа молекулярных колебаний: валентные колебания и деформационные колебания. Валентные колебания сопровождаются изменением длины связи вдоль ее оси, при этом различают симметричные и асимметричные колебания (рисунок 1.4). Деформационные колебания сопровождаются изменением угла между связями. То есть, длины связей и углы представляют средние позиции, вокруг которых колеблются атомы.

Рисунок 1.4 –Валентные и деформационныеколебательния H2O

Молекула, состоящая из n атомов, имеет в общей сложности 3n степеней свободы, соответствующих декартовым координатам каждого атома в молекуле. В нелинейной молекуле три из этих степеней являются вращательными, три - поступательными, а остальные соответствуют фундаментальным колебаниям; в линейной молекуле две степени являются вращательными, а три - поступательными. Таким образом, чистое число фундаментальных колебаний для нелинейных и линейных молекул составляет:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

молекула	*степень свободы*
линейная	3n-6
нелинейная	3n-5

Расчет показывает, что простая молекула, такая как пропан, C3H8, имеет 27 фундаментальных колебаний, и, следовательно, можно предсказать 27 полос в ИК спектре (фактическое число иногда отличается). Основные колебания для воды, H2O, приведены на рисунке 1.4. Нелинейная молекула воды имеет три основных колебания.

Углекислый газ, CO2, является линейным и, следовательно, имеет четыре основных колебания (рисунок 1.5). Несимметричное растяжение CO2 дает сильную полосу в ИК при 2350 $см^{-1}$. Два вида ножничных или деформационных колебания эквивалентны и, следовательно, имеют одинаковую частоту и, как говорят, являются вырожденными, появляющимися в ИК спектре при 666 $см^{-1}$.

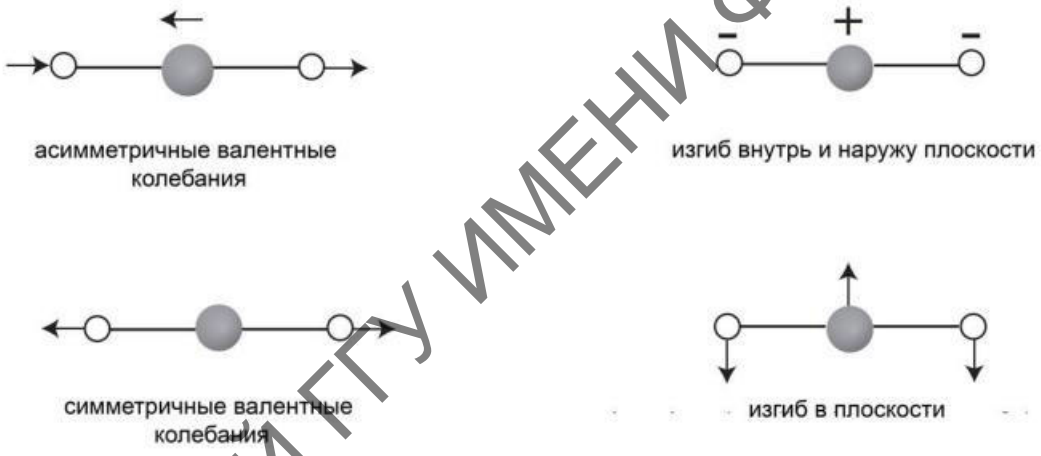


Рисунок 1.5 – Валентные и деформационные колебания молекулы CO_2

Симметричное растяжение CO_2 в ИК неактивно, потому что это колебание не вызывает изменения дипольного момента молекулы. Чтобы быть ИК активным, колебания должны вызывать изменение дипольного момента молекулы. Из следующих линейных молекул монооксид углерода и хлорид йода поглощают ИК излучение, а водород, азот и хлор - нет. В общем, чем больше изменение диполя, тем сильнее интенсивность полосы в ИК спектре.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

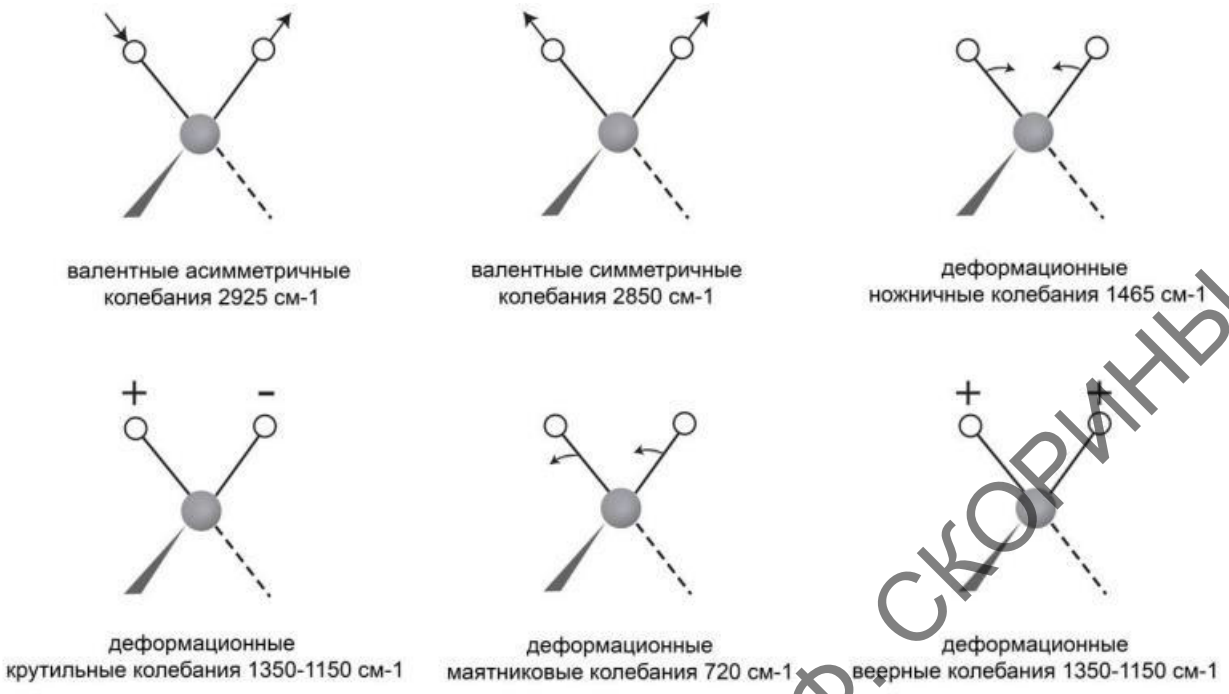


Рисунок 1.6 -Валентные и деформационные колебания группы CH_2

Для углекислого газа видны только две ИК полосы (2350 и 666 $см^{-1}$) вместо четырех, соответствующих четырем основным колебаниям. Углекислый газ является примером того, почему не всегда можно увидеть столько полос, сколько следует из нашего простого расчета. В случае CO2 две полосы вырождены, и одно колебание не вызывает изменения дипольного момента. Другие причины, по которым видно меньшее, чем теоретическое количество ИК полос поглощений, включают:

1) поглощение не находится в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$;

2) поглощение слишком слабое, чтобы его можно было наблюдать;

3) поглощения слишком близко друг к другу, чтобы их можно было разрешить на приборе. Наблюдаются дополнительные слабые полосы, которые являются обертонами или комбинациями фундаментальных колебаний.

Валентные и деформационные колебания для важной органической группы -CH2 показаны на рисунке 1.6. (Правило 3n–6 не применяется, поскольку группа –CH2 представляет собой только часть молекулы). Деформационные колебания происходят на более низких частотах, чем соответствующие валентные колебания

Как валентные, так и деформационные колебания молекулы, как показано на приведенных выше рисунках, могут быть предсказаны математически, по крайней мере, до полезного приближения.

Частота растяжения связи атомов может быть аппроксимирована законом Гука. В этом приближении два атома и связь между ними рассматриваются как простой гармонический осциллятор, состоящий из двух масс (атомов), соединенных пружиной. Энергетическая кривая для простого гармонического осциллятора показана на рисунке 1.7. Согласно закону Гука,

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

частота колебания пружины связана с массой и силовой константой пружины k следующей формулой:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (6)$$

где k - постоянная силы, m – масса, ν - частота колебания.

В классическом гармоническом генераторе $E = 1/2\ kx^2 = h\nu$, где x - смещение пружины. Таким образом, энергия или частота зависят от того, насколько сильно растягивается или сжимается пружина, что может быть любым значением. Если бы эта простая модель была верной, молекула могла бы поглощать энергию любой длины волны. Колебательное движение молекулы квантуется: оно должно следовать правилам квантовой механики, и единственные допустимые переходы соответствуют следующей формуле:

$$E = (n + 1/2)h\nu, \quad (7)$$

где ν - частота колебания, n – квантовое число (0, 1, 2, 3; . . .).

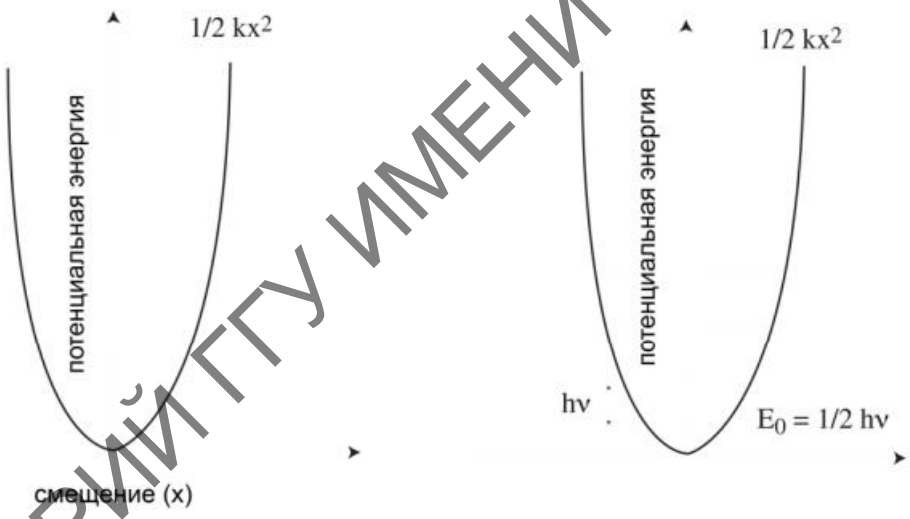


Рисунок 1.7 - Кривая энергии колеблющейся пружины (слева) и энергия, ограниченная квантово-механической моделью (справа)

Самый низкий уровень энергии $E_0 = 1/2\ h\nu$, следующий самый высокий уровень $E_1 = 3/2\ h\nu$. Согласно правилу отбора, разрешены только переходы на следующий уровень энергии; поэтому молекулы будут поглощать количество энергии, равное 3/2 - 1/2 hν или hν. Это правило не является жестким, и иногда наблюдаются переходы 2hν, 3hν или выше. Они соответствуют полосам, называемым обертонами в ИК спектре. Они имеют меньшую интенсивность, чем основные полосы колебания.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

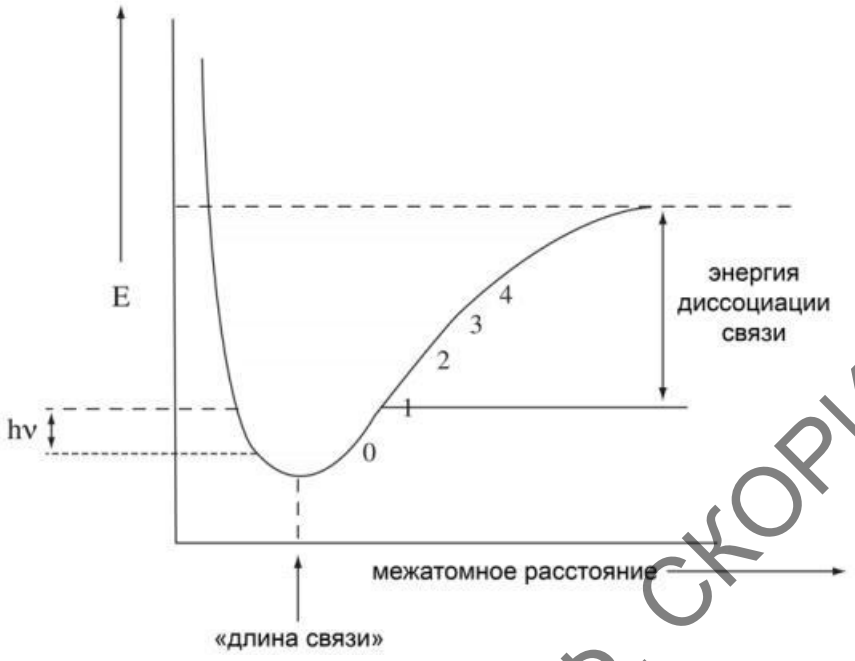


Рисунок 1.8 - Энергетическая кривая для ангармонического осциллятора (показывающая колебательные уровни для колеблющейся связи)

Конечно, молекула - это не просто два атома, соединенных на пружине. Молекула на самом деле является ангармоническим осциллятором. По мере увеличения межатомного расстояния энергия достигает максимума, как показано на рисунке 1.8. Энергетические уровни становятся более близко расположенными с увеличением межатомного расстояния в ангармоническом осцилляторе. Разрешенные переходы hν становятся меньше по энергии. Следовательно, обертоны по энергии могут быть ниже, чем предсказывает теория гармонических осцилляторов.

Следующая формула была получена из закона Гука. Для случая двухатомной молекулы (ν было заменено на $\bar{\nu}$, напомним, что ν = c$\bar{\nu}$из уравнений 1 и 3):

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{f(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}, \quad (8)$$

где $\bar{\nu}$- частота колебаний (см–1), m1 и m2 - масса атомов 1 и 2 соответственно (г); c - скорость света (см/с); f - силовая постоянная связи (дин/см).

Уравнение (8) показывает отношение силы связи и атомной массы к волновому числу, при котором молекула будет поглощать ИК излучение. При увеличении силовой постоянной частота колебаний (волновое число) также увеличивается. Силовые постоянные для связей:

одинарная связь	двойная связь	тройная связь
5×10^5 дин/см	10×10^5 дин/см	15×10^5 дин/см

По мере увеличения массы атомов частота колебаний уменьшается. Используя следующие значения массы:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

C, углерод	H, водород
$12/6.02 \times 10^{23}$	$1/6.02 \times 10^{23}$

ν для связи C – H рассчитывается как 3032 $см^{-1}$. Фактический диапазон поглощения C – H составляет 2850–3000 $см^{-1}$. Область ИК спектра, в которой видны валентные колебания связей, зависит, главным образом, от того, являются ли эти связи одинарными, двойными или тройными, или связаны с водородом. На рисунке 1.9 показано, где в ИК спектре наблюдается поглощение одинарными, двойными и тройными связями.

Как показано на рисунке 1.9, в ИК спектрах органических соединений можно выделить три основные области:

1. 4000-2500 $см^{-1}$ - область валентных колебаний простых связей X– H: O– H, N–H, C–H, S–H.

2. 2500-1500 см-1 - область валентных колебаний кратных связей X=Y, X≡Y: C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N.

3. 1500-500 $см^{-1}$ - область валентных колебаний простых связей X– Y: C–C, C–N, C–O и деформационных колебаний простых связей X–H: C–H, O–H, N–H. Эта область также называется ”областью отпечатков пальцев”, так как положение и интенсивность полос поглощения в этом диапазоне сугубо индивидуальны для каждого конкретного органического соединения. Только по полному совпадению частот и интенсивностей линий в этой области ИК спектра можно говорить об идентичности сравниваемых объектов.

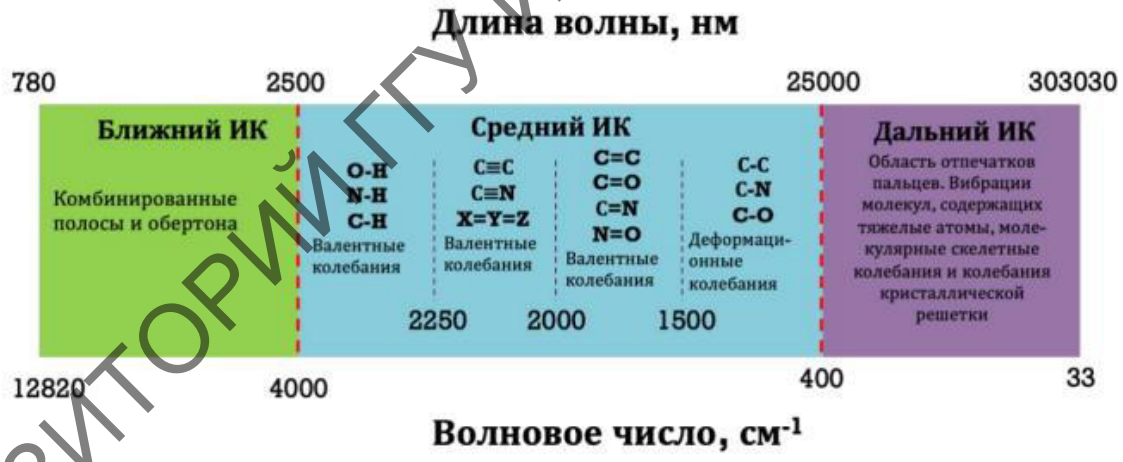


Рисунок 1.9 – Основные положения поглощения одинарных, двойных и тройных связей органических соединений

При интерпретации ИК спектров наиболее информативными являются области 2500-1500 см-1 и 4000-2500 $см^{-1}$. Анализ первой из них позволяет определить в структуре соединения непредельные фрагменты: C=C, C≡C, C=O, C=N, C≡N, ароматические и гетероароматические ядра. Полосы поглощения в области 4000-2500 $см^{-1}$ позволяют однозначно идентифицировать такие функциональные группы, как O–H, N–H, S–H, а также различные типы связей углерод–водород Csp^3–H, Csp^2–H, Csp–H, (O=)C–H (альдегид). Поэтому рекомендуется начинать рассмотрение ИК

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

спектров именно с этих двух областей. При обнаружении в них характеристичных полос валентных колебаний определенных типов связей рекомендуется дополнительно найти полосы соответствующих деформационных колебаний в области 1500-500 $см^{-1}$, например, в случае связей O–H, N–H, C–H.

Коэффициент мольной экстинкции в ИК спектроскопии принимает значение от 0 до 200. Его величина пропорциональна квадрату изменения дипольного момента молекулы, вызываемого данным колебанием. Наиболее интенсивными в ИК спектре являются пики, отвечающие валентным колебаниям.

Из всех свойств органических соединений ИК спектр дает наибольшую информацию о структуре соединения. Как и масс-спектр, инфракрасный спектр характерен для данного органического соединения и используется для установления идентичности двух соединений, определения строения неизвестного соединения. Исследуя колебательные спектры, можно установить пространственное строение молекул, охарактеризовать природу связи (полярность, поляризуемость, кратность).

2 Принцип работы ИК-спектрометра

В основе действия Фурье-спектрометров лежит явление интерференции электромагнитного излучения. Для изготовления этих приборов используют интерферометры нескольких типов. Наибольшее распространение получил интерферометр Майкельсона. В этом приборе поток инфракрасного излучения от источника преобразуется в параллельный пучок и затем разделяется на два луча с помощью светоделителя. Один луч попадает на подвижное зеркало, второй - на неподвижное. Отраженные от зеркал лучи возвращаются тем же оптическим путем на светоделитель. Эти лучи интерферируют благодаря приобретенной разности хода, а следовательно, и разности фаз, создаваемой подвижным зеркалом. В результате интерференции получается сложная интерференционная картина, являющаяся наложением интерферограмм, которые отвечают определенной разности хода и длине волны излучения. Объединенный световой поток проходит через образец и попадает на приемник излучения. Усиленный сигнал поступает на вход компьютера, который осуществляет Фурье-преобразование интерферограммы и получение спектра поглощения исследуемого образца.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

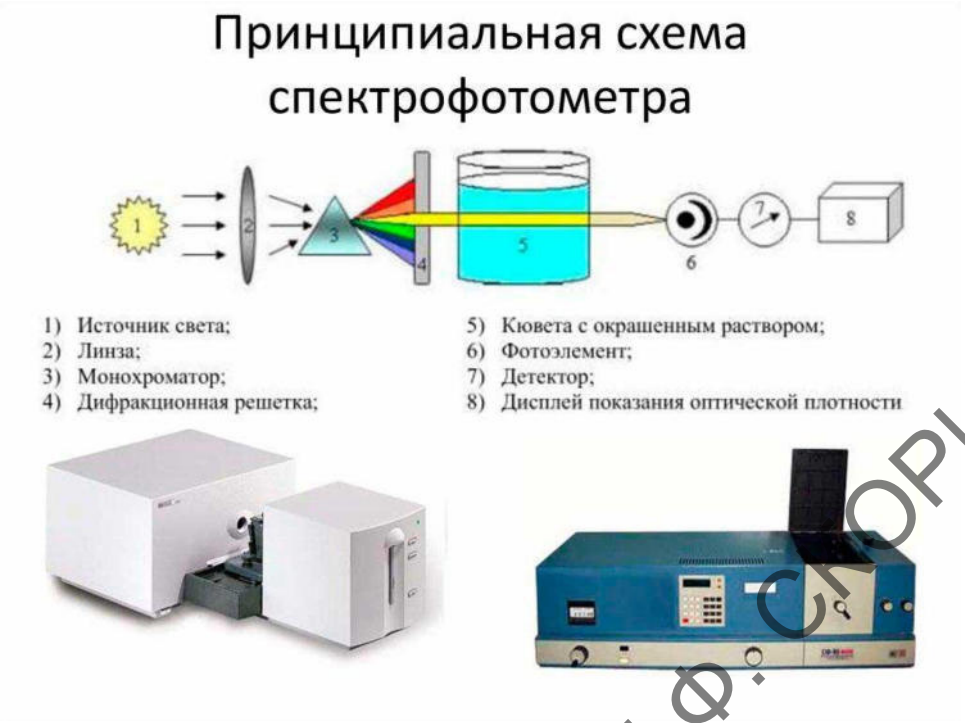


Рисунок 2.1 - Схема спектрофотометра

Фурье-преобразование является сложной вычислительной процедурой, однако интенсивное развитие вычислительной техники привело к созданию небольших по размерам быстродействующих компьютеров, встроенных в спектрометр, которые позволяют за короткое время получить спектр и провести его обработку.

В Фурье-спектроскопии используются в основном три типа интерферометров: Фабри-Перо, Майкельсона и ламеллярный интерферометр.

Регистрируемая интерферограмма представляет зависимость сигнала от разности хода пучков и является функцией энергии источника, видоизмененной поглощением образца. Фурье-преобразование полученной интерферограммы, проводимое по заданной программе мини-ЭВМ, входящей в комплект современных Фурье-спектрометров, дает результирующий спектр поглощения исследуемого образца. Спектральный интервал, который доступен для изучения, определяется используемым светоделителем. Чтобы охватить всю ИК область, необходимо несколько сменных светоделителей, которые выполнены в виде металлических сеток, пленок или диэлектрических покрытий на подложках.

Фурье-спектроскопия имеет ряд существенных достоинств. Два главных преимущества интерферометров перед обычными спектрометрами заключаются в следующем. Во-первых, это выигрыш в энергии за счет того, что при сканировании в каждый момент времени на приемник попадает излучение всего исследуемого спектрального диапазона длин волн, а не узкий его участок, определяемый в монохроматоре обычного прибора диспергирующей системой и щелями. Иными словами, в интерферометре в течение всего времени сканирования получается информация одновременно обо всем исследуемом спектральном диапазоне, а в обычном спектрометре в

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

разные моменты времени получается информация только об узких спектральных полосах исследуемого диапазона. Данное преимущество интерферометров особенно важно в длинноволновой области, где интенсивность излучения источника мала и отношение сигнала к шуму является лимитирующим фактором. Во-вторых, большой выигрыш дает возможность повышения разрешающей силы интерферометра без уменьшения потока лучистой энергии. Разрешающая способность Фурье-спектрометра пропорциональна максимальной разности хода пучков, и чтобы повысить, например, вдвое разрешение спектра, нужно просто удвоить длину перемещения зеркала, а соответственно, и время регистрации.

В интерферометрах проще, чем в дифракционных спектрометрах, осуществляется фильтрация излучения нужного спектрального диапазона, т.е. значительно упрощается проблема устранения паразитного, или рассеянного света.

Указанные преимущества обеспечивают такие достоинства Фурье-спектроскопии, как: очень высокая чувствительность и точность измерений интенсивности, особенно при многократном сканировании и накоплении сигнала; очень высокое разрешение (до 10^{-2} $см^{-1}$) и высокая точность определения волновых чисел; быстродействие, т. е. возможность быстрого исследования широкой спектральной области (время сканирования для интервала в несколько сотен $см^{-1}$ составляет < 1 с).

2.1 Источники ИК излучения

В качестве источников непрерывного ИК излучения используются обычно силитовый стержень— «глобар» (штифт из карбида кремния) или штифт Нернста (из оксидов редкоземельных элементов). Кривая интенсивности излучения этих источников, нагреваемых током до высоких температур, имеет вид кривой излучения абсолютно черного тела. Так, например, у глобара при температуре ~ 1300 °С максимум интенсивности излучения приходится на область ~ 5000 $см^{-1}$ (~ 2 мкм), а в области ~ 600 $см^{1}$ (16,7 мкм) интенсивность падает примерно в 600 раз.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

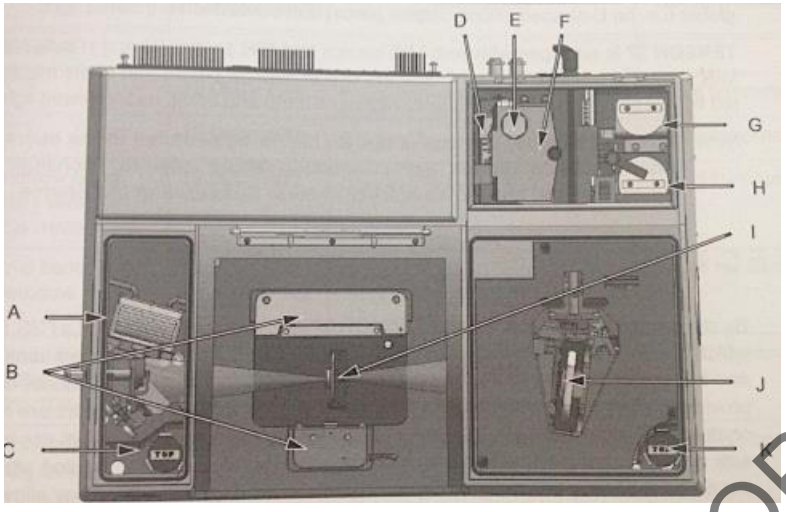


Рисунок 2.2 - Основные компоненты Фурье-ИК спектрометра Tensor 37: A – детектор, B - QuickLock механизм для приставок, C – картридж с осушителем, D- лазер, E – индикатор влажности картриджа с осушителем, F – ящик для хранения светоделителя, G – источник инфракрасного излучения (положение хранения), H – источник инфракрасного излучения (рабочее положение), I – держатель образца, J - светоделитель, K – картридж с осушителем

2.2 Приемники ИК излучения

В качестве приемников излучения в спектрометрах для средней ИК области используются чувствительные термопары («термостолбики») или болометры, построенные по принципу термометров сопротивления.

К тепловым приемникам относится также пневматический или оптико-акустический приемник (ячейка Голея), в котором под действием излучения происходит тепловое расширение газа. Газ помещается в зачерненной камере с гибкой стенкой, имеющей зеркальное внешнее покрытие. Движение отраженного зеркалом светового луча регистрируется фотоэлементом. Этот приемник изготовляется обычно для длинноволновой ИК области, где используется также другая группа приемников - квантовые или фотонные.

Фурье-ИК спектрометр Tensor 37 Bruker является универсальным инструментом исследовательского класса, способным измерять в средней и ближней ИК области спектра. Прибор в основном сконфигурирован для "самостоятельных" нормальных измерений, но также может быть использован для парофазного анализа компонентов с помощью прилагаемой системы TGA-IRNetzsch.

Образцы и кюветы сравнения помещают последовательно в кюветный отсека по мере необходимости. Вы можете использовать различные держатели образцов, находящихся в лаборатории, если они подходят для измерения.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

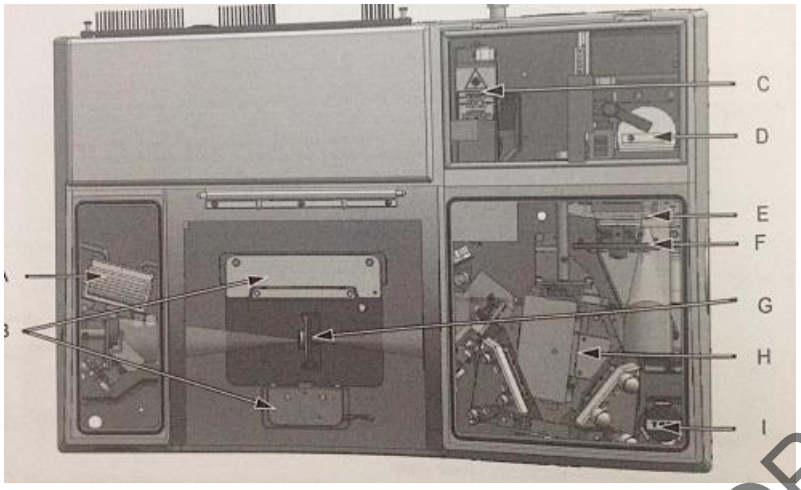


Рисунок 2.3 - Основные компоненты Фурье-ИК спектрометра Tensor 37: A – детектор, B – QuickLock механизм для приставок, C - лазер, D - источник излучения, E – колесо апертуры , F - фильтр, G – держатель образца, H - интерферометр, I – картридж с осушителем

Фурье-ИК спектрометр использует "однолучевые" измерения в любом режиме измерения (пропускание или отражение) для получения спектров пропускания или отражения. Самое простое измерение требует только две однолучевых кривые, одну для сравнения (фон) и одну для образца. В этом случае окончательный спектр пропускания будет просто отношением (деление) файла образца к фоновому файлу. Так как абсорбция (поглощение) – это отрицательный логарифм пропускания, спектры, изначально рассматриваемые как Tr, можно преобразовать к виду Ab (и наоборот) без необходимости повторной записи и фона.

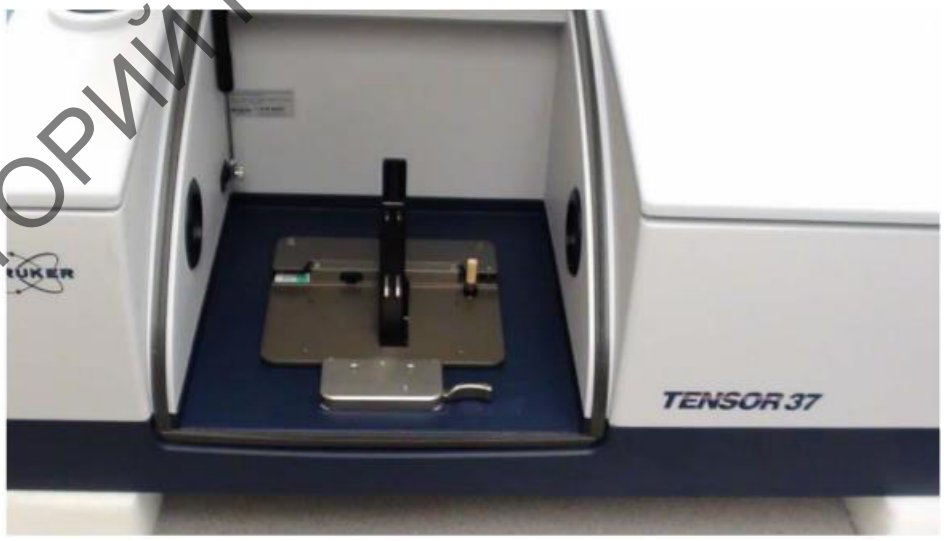


Рисунок 2.4 - Кюветный отсек ИК спектрометра

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

2.3 Пробоподготовка

Качество инфракрасного спектра в значительной степени зависит от подготовки образца. Есть много возможных способов подготовить образец. Этот выбор необходимо сделать на основе характера образца и задачи исследования, которая решается путем получения инфракрасных спектров.

Рисунок 2.5 - Различные держатели образцов

Солевые окна и ИК карты. Один из самых простых способов приготовления образцов является растворение твердого образца в растворителе (кроме воды или ДМСО!). Две капли капают на соляную пластину из KBr. При испарении растворителя на соляной пластине образуется тонкая пленка исследуемого образца. Если образец является вязкой жидкостью или пастой, его можно намазать на пластину и зажать сверху второй пластиной, образовав таким образом тонкий равномерный слой исследуемого образца.

ИК карты состоят из тонкого пластика, установленного в картонной или металлической раме. В качестве пластика, как правило, используют тефлон или полиэтилен. Каплю раствора (или жидкости) помещают непосредственно на пластик. Недостатком такого способа записи спектра является наличие собственных полос поглощения полимеров (колебания CH_2 и CF_2 групп), что создает спектральную мертвую зону в этих областях.

Рисунок 2.6 - ИК карты и солевые окна

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Таблетки KBr. Прессование таблеток с галогенидами щелочных металлов - основной и наиболее универсальный способ пробоподготовки. Он заключается в тщательном перемешивании в агатовой ступке тонкоизмельченного образца с порошком KBr (смесь 1% образца и 99% KBr) и последующем прессовании смеси в пресс-форме (рис. 2.7), в результате чего получается прозрачная или полупрозрачная таблетка. Для получения качественных спектров степень диспергирования вещества должна достигать размера частиц 2-7 мкм (сопоставимо с длиной волны ИК излучения).

Рисунок 2.7 - Агатовая ступка, пресс-форма и ручной пресс для изготовления таблеток из бромида калия

Наилучшие результаты получаются при вакуумировании пресс-формы, что позволяет избавиться от включений воздуха в таблетки. Для таблеток можно использовать бромид калия для спектроскопии или квалификации не ниже химически чистого, но предварительно высушенный от воды. Сушку бромида калия следует проводить при t ~= 150 °C в течение не менее 12 ч и хранить его в эксикаторе с осушителем. Проводить такую тщательную подготовку необходимо, так как в противном случае получаемый спектр будет иметь широкие полосы адсорбированной воды в областях 3450 и 1630 см-1 .

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лекция 10 ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1. История возникновения метода хроматографии
2. Теоретические основы хроматографии
3. Классификация методов хроматографии, их характеристика

1. История возникновения метода хроматографии

Хроматографический метод анализа разработан русским ботаником М. С. Цветом в 1903 г. В первых же работах с помощью этого метода ученый установил, что считавшийся однородным зеленый пигмент растений – хлорофилл – на самом деле состоит из нескольких веществ. При пропускании экстракта зеленого листа через колонку, заполненную порошком мела, и промывании петролейным эфиром, он получил несколько окрашенных зон, что с несомненностью говорило о наличии в экстракте скольких веществ. Этот метод он назвал хроматографией (от греч. *хроматос* – цвет), хотя сам же указал на возможность разделения и бесцветных веществ. Работы М. С. Цвета довольно долгое время оставались забытыми и не привлекали внимания, что в известной степени было связано с отрицательной оценкой его работ, которую дали некоторые авторитеты того времени. Заметное развитие хроматографических методов началось в 30-е гг. XX века. Хроматография продолжает бурно развиваться и в настоящее время, она является одним из перспективных методов анализа. О значимости хроматографии говорит тот факт, что за работы, выполненные с применением хроматографических методов, было присуждено 14 Нобелевских премий.

Рис. 1 – Михаил Семёнович Цвет (1872—1919)
автор метода хроматографии.
(фото около 1900 года)

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Впервые термин «хроматография» появился в двух печатных работах Цвета в 1906 году, опубликованных в немецком журнале Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft. В 1907 году Цвет демонстрирует свой метод Немецкому Ботаническому обществу.

В 1910-1930 годы метод был незаслуженно забыт и практически не развивался.

В 1931 году Р. Кун, А. Винтерштейн и Е. Ледерер при помощи хроматографии выделили из сырого каротина α и β фракции в кристаллическом виде, чем продемонстрировали препаративную ценность метода.

В 1941 году А. Дж. П. Мартин и Р. Л. М. Синг разработали новую разновидность хроматографии, в основу которой легло различие в коэффициентах распределения разделяемых веществ между двумя несмешивающимися жидкостями. Метод получил название «распределительная хроматография».

В 1944 году А. Дж. П. Мартин и Р. Л. М. Синг предложили метод бумажной хроматографии, заменив хроматографическую колонку на фильтровальную бумагу.

В 1947 году Т. Б. Гапон, Е. Н. Гапон и Ф. М. Шемякин разработали метод «ионообменной хроматографии».

В 1952 году Дж. Мартину и Р. Сингу была присуждена Нобелевская премия в области химии за создание метода распределительной хроматографии.

С середины XX века и до наших дней хроматография интенсивно развивалась и стала одним из наиболее широко применяемых аналитических методов. Сегодня хроматография находит применение в самых различных отраслях научной и практической деятельности человека. Так, в аналитической химии это уникальный метод разделения и анализа сложных многокомпонентных смесей. Велика роль хроматографии в контроле окружающей среды. В промышленности она стала не только рутинным методом контроля производства и качества продукции, но и промышленным методом выделения и обогащения ценных продуктов, имеющим во многих случаях преимущество перед традиционно используемыми ректификацией и кристаллизацией.

Согласно рекомендациям ИЮПАК, термин «хроматография» имеет три значения и используется для обозначения специального раздела химической науки, процесса, а также метода.

Хроматография — наука о межмолекулярных взаимодействиях и переносе молекул или частиц в системе несмешивающихся и движущихся друг относительно друга фаз.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Хроматография — процесс дифференцированного многократного перераспределения веществ или частиц между несмешивающимися и движущимися относительно друг друга фазами, приводящий к обособлению концентрационных зон индивидуальных компонентов исходных смесей этих веществ или частиц.

Хроматография — метод разделения смесей веществ или частиц, основанный на различиях в скоростях их перемещения в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз.

Колонка — содержит хроматографический сорбент, выполняет функцию разделения смеси на индивидуальные компоненты.

Элюент — подвижная фаза (растворитель или смесь растворителей): газ, жидкость или (реже) сверхкритический флюид.

Элюирование – пропускание элюента через хроматографическую колонку.

Элюат – фильтрат, вытекающий из хроматографической колонки.

2. Теоретические основы хроматографии

Известно несколько теорий хроматографического процесса. Существенное значение имеют ***метод теоретических тарелок*** и ***кинетическая теория***.

В методе теоретических тарелок Мартина и Синджа хроматографическая колонка мысленно делится на ряд элементарных участков – «тарелок» и предполагается, что на каждой тарелке очень быстро устанавливается равновесие между неподвижной и подвижной фазой. В результате этих процессов хроматографируемое вещество распределяется на нескольких тарелках, причем на средних тарелках его концентрация оказывается максимальной (рис.2).

На рисунке 2 изображено равновесное распределение вещества с К=1 (К- константа распределения) по пяти последовательным ступеням. Эта модель служит основой так называемой «теории тарелок». Однако следует помнить, что это упрощённое представление, т. к. оно исходит из того, что на каждой ступени достигается полное равновесие, что в реальности далеко не так из-за непрерывного движения подвижной фазы через колонку. Модель показывает, что распределение вещества по секциям колонки соответствует нормальному распределению и идеальный пик на хроматограмме имеет форму Гауссовой функции.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

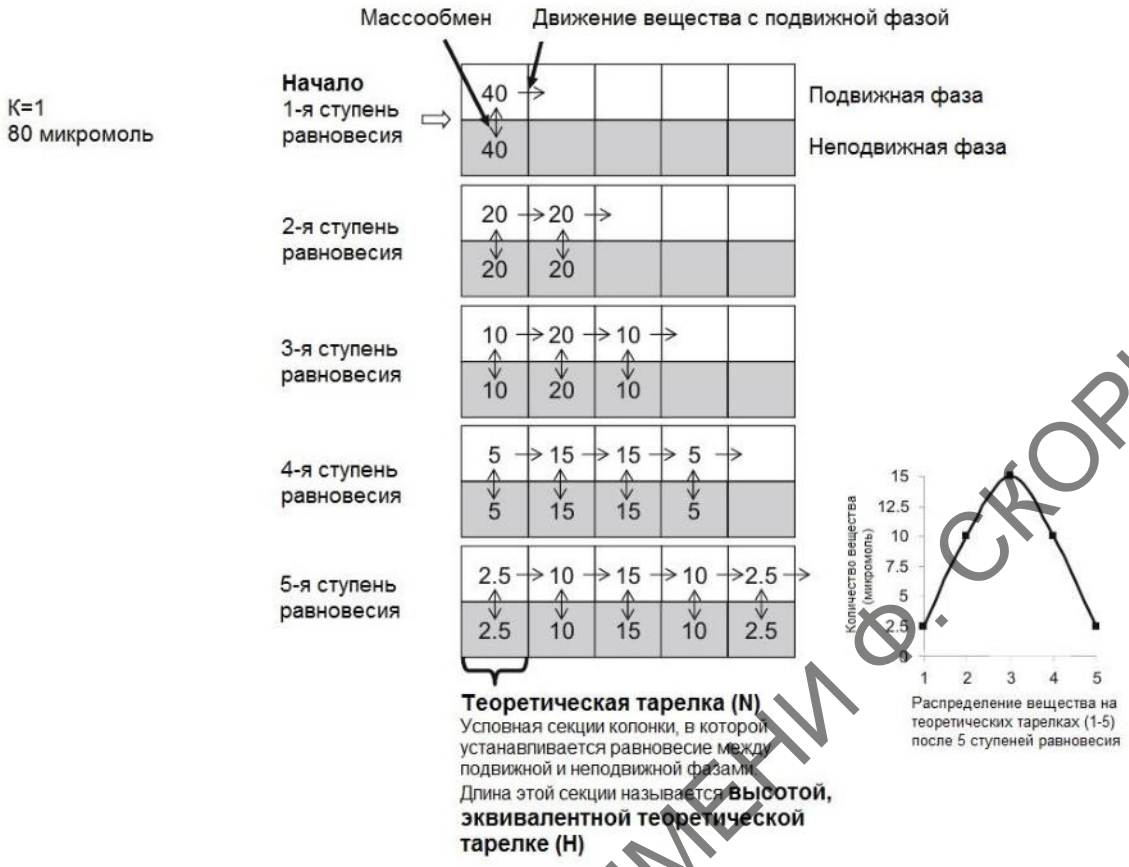


Рисунок 2 - Модель распределения в хроматографической колонке

Таким образом, согласно этой теории, хроматографический процесс является многоступенчатым и состоит из большого числа актов сорбции-десорбции, или растворения-испарения компонентов анализируемого вещества в хроматографической колонке, а сама колонка рассматривается как совокупность многих дискретных ступеней –тарелок, хотя в действительности слой адсорбента или пленка неподвижной жидкой фазы в колонке является непрерывным. Анализируемое вещество вместе с элюентом попадает на первую тарелку. Новая порция элюента, подаваемая на первую тарелку, приводит к новому распределению вещества между подвижной и неподвижной фазами, причем часть вещества с данной тарелки переносится на следующую. На этой тарелке также мгновенно устанавливается равновесие, а часть вещества уносится на следующие тарелки. Вследствие этого с каждой новой порцией элюента концентрация вещества на первой тарелке падает, а на последующих возрастает.

Если длину слоя сорбента в колонке (длину колонки) L, на которой осуществляется разделение смеси веществ и расположено некоторое число n теоретических тарелок, необходимое для разделения анализируемой смеси веществ, разделить на это число n, то получается

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

величина *H*, называемая высотой, эквивалентной одной теоретической тарелке (ВЭТТ):

$$H = \frac{L}{n}$$

Высота эквивалентной теоретической тарелки представляет собой толщину слоя сорбента, необходимую для установления равновесного распределения вещества между подвижной и неподвижной фазами. Таким образом, число теоретических тарелок *n* и высота эквивалентной теоретической тарелки *H* являются величинами, характеризующими эффективность хроматографической колонки. Высота эквивалентной теоретической тарелки выражают в единицах длины, как правило в миллиметрах.

Так как ω = 4σ мм, экспериментально *H* можно определить как дисперсию, приходящуюся на единицу длины колонки *L,* мм, непосредственно из хроматограммы, используя полученное на хроматограмме значение ширины пика ω у его основания для нахождения величины σ:

$$H = \frac{\sigma^2}{L}$$

Так как $n = L / H$, то $n = \frac{L^2}{\sigma^2}$. Приняв время удерживания t_R эквивалентом длины колонки, можно установить, что число теоретических тарелок *n* равно:

$$n = \frac{L^2}{\sigma^2} = \frac{t_R^2}{\sigma^2} = \frac{t_R^2}{(\omega/4)^2} = 16\left(\frac{t_R}{\omega}\right)^2$$

Если ширина пика измерена на середине его высоты, то $\omega_{1/2} = 2{,}35\ \sigma$ и

$$n = 5{,}55\left(\frac{t_R}{\omega_{1/2}}\right)^2$$

Под эффективностью в хроматографии понимают способность системы "предотвращать" (ограничивать) размывание зон разделяемых веществ. Эффективность колонки тем выше, чем уже пик получается при том же времени удерживания, и измеряется числом теоретических тарелок. Хроматографическая колонка считается высокоэффективной, когда размывание полос небольшое, пики узкие, высота *H* составляет 0,3–1 мм. В идеальном случае величина *H* приближается к диаметру d_p зерна сорбента. При уменьшении значения *H* максимумы на хроматограмме становятся более острыми.

Для сравнения эффективности двух хроматографических колонок следует использовать приведенную высоту h тарелки:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

$$h = \frac{H}{d_p}$$

Теория теоретических тарелок позволяет сравнить эффективность различных колонок, оценить качество сорбента и заполнения колонки. Но эта теория не позволяет выявить зависимость эффективности работы хроматографической колонки от скорости подачи подвижной фазы, природы и дисперсности сорбента, не может дать практических рекомендаций, позволяющих минимизировать размывание хроматографических пиков.

Хроматограмма представляет собой зависимость сигнала прибора (ось ординат) от времени (ось абсцисс). Типичная хроматограмма приведена на рис. 3.

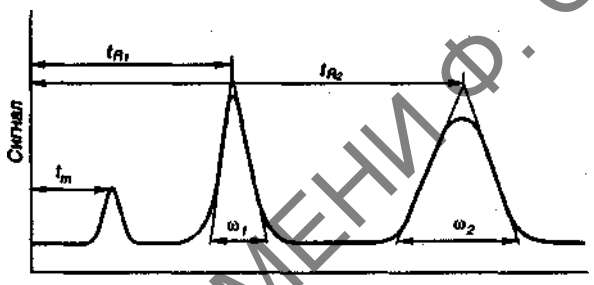


Рис. 3 – Хроматограмма смеси двух веществ

Абсолютные параметры удерживания. Эти параметры могут быть использованы для идентификации соединений (качественный анализ) только при проведении анализа в строго определённых условиях.

Каждый пик на хроматограмме характеризуется тремя **основными параметрами** (рис. 3):

1. Время удерживания (t_R) – это время от момента ввода анализируемой пробы до момента регистрации максимума хроматографического пика. Оно зависит от природы вещества и является качественной характеристикой.
2. Ширина пика у основания (ω) – равна основанию треугольника, образованного касательными к правой и левой ветвям пика.
3. Высота (h) или площадь (S) пика:

$S = ½\ \omega \cdot h$

Высота и площадь пика зависят от количества вещества и являются количественными характеристиками.

Время удерживания складывается из двух составляющих – времени пребывания веществ в подвижной фазе (t_m) и времени пребывания в неподвижной фазе (t_s):

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

$t_R = t_m + t_s$

Значение t_m («мёртвое время») фактически равно времени прохождения через ту же колонку подвижной фазы или несорбируемого вещества.

С параметром t_R связан индекс удерживания R:

$R = t_m/t_R$

Для характеристики хроматографического пика используют также удерживаемый объём (V_R) – объём газа-носителя, вышедшего из колонки за время удерживания данного компонента:

$V_R = F\ t_R$,

где F – объёмная скорость потока подвижной фазы ($см^3$/с или мл/мин).

Приведённые параметры удерживания. Для сопоставления хроматографических данных с литературными или данными, полученными в других условиях, на практике обычно используют приведённое время удерживания ($t`_R$):

$t`_R = t_R - t_m$

Приведённый объём удерживания ($V`_R$) учитывает время прохождения через колонку подвижной фазы или несорбируемого компонента:

$V`_R = V_R - V_m$

Оценка эффективности хроматографического разделения. Разделение двух соседних пиков характеризуется разрешением (R_s). Полнота разрешения и правильность определения зависят от того, насколько пики отделены друг от друга. Пики не должны перекрываться, в то же время расстояние между ними не должно быть большим, так как это неоправданно замедляет анализ.

Разрешение рассчитывают по параметрам хроматографических пиков, используя выражение:

$$R_s=(t_{R1} - t_{R2})^2/(\omega_1 + \omega_2)$$

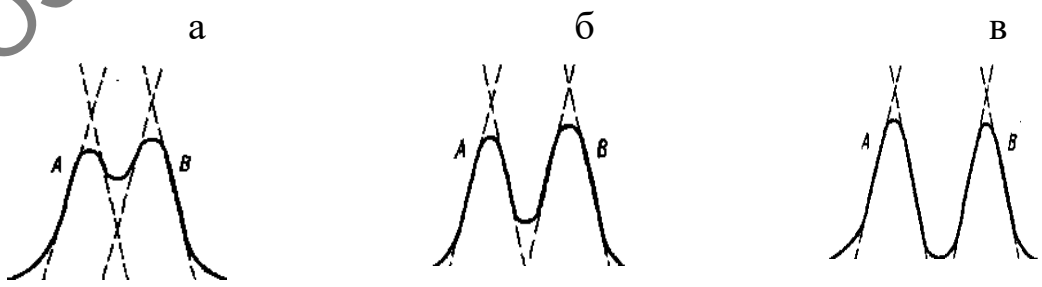


Рис. 4 – Схема разрешения двух пиков

На рис. 4 приведены пики веществ А и В при разном разрешении:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

- при R_s = 0,75 (рис. 4а) разделение практически не произошло;
- при R_s=1,0 (рис. 4б) произошло частичное разделение;
- при R_s=1,5 (рис. 4в) можно считать, что оба вещества разделены полностью.

Значение R_s=1,5 является оптимальным только для симметричных пиков. Если пики асимметричны (имеют фронт или хвост), то оптимальное значение R_s будет больше.

По хроматограмме можно оценить также эффективность хроматографической колонки. Количественно она выражается числом теоретических тарелок (N) или высотой, эквивалентной теоретической тарелке (H).

3. Классификация методов хроматографии, их характеристика

В основу классификации многочисленных хроматографических методов положены следующие признаки:

1) агрегатное состояние фаз;
2) механизм взаимодействия сорбент – сорбат;
3) способы проведения хроматографического анализа;
4) аппаратурное оформление (техника выполнения) процесса;
5) цель хроматографирования.

По агрегатному состоянию фаз хроматографию разделяют на газовую и жидкостную. Газовая хроматография включает газожидкостную и газотвердофазную, жидкостная – жидкостно-жидкостную и жидкостно-твердофазную. Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе – неподвижной.

По механизму взаимодействия сорбента и сорбата можно выделить несколько видов хроматографии: *адсорбционная* основана на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом; *распределительная* основана на различной растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газожидкостная хроматография) или на различной растворимости веществ в подвижной и неподвижной фазах (жидкостная хроматография); *ионообменная хроматография* – на разной способности веществ к ионному обмену; *эксклюзионная хроматография* – на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ; *аффинная хроматография* – на специфических взаимодействиях, характерных для некоторых биологических и биохимических процессов (например, антитело и антиген, гормон и рецептор и др.). Существует *осадочная хроматография,* основанная на образовании отличающихся

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом, *адсорбционно-комплексообразовательная,* основанная на образовании координационных соединений разной устойчивости в фазе или на поверхности сорбента, и др. Следует помнить, что классификация по механизму взаимодействия весьма условна: ее используют в том случае, если известен доминирующий механизм; часто процесс разделения протекает сразу по нескольким механизмам.

По технике выполнения выделяют *колоночную* хроматографию, когда разделение проводится в специальных колонках, и *плоскостную* хроматографию, когда разделение проводится на специальной бумаге (*бумажная* хроматография) или в тонком слое сорбента (*тонкослойная* хроматография). В колоночной хроматографии используют насадочные или капиллярные колонки. Насадочную колонку заполняют сорбентом (насадкой), а внутреннюю стенку капиллярной колонки покрывают пленкой жидкости или пылью адсорбента.

В зависимости от **цели проведения** хроматографического процесса различают *аналитическую* хроматографию (качественный и количественный анализ); *препаративную* хроматографию (для получения веществ в чистом виде, для концентрирования и выделения микропримесей); *промышленную* (производственную) хроматографию для автоматического управления процессом (при этом целевой продукт из колонки поступает в датчик). Хроматографию часто используют для исследовательских целей при изучении растворов, каталитических процессов, кинетики химических процессов и т.п.

Классификация **по способам проведения анализа** подразделяет хроматографию на три вида: 1) фронтальный, 2) проявительный, 3) вытеснительный.

Фронтальный метод наиболее прост по выполнению. Через хроматографическую колонку с сорбентом непрерывным потоком пропускают раствор или газовую смесь исследуемых веществ, сорбируемость которых увеличивается в ряду A < B < C. Соответственно этому компоненты располагаются в колонке. Однако они разделяются не полностью. В чистом виде может быть выделен лишь первый, наиболее слабо сорбирующийся компонент, который движется вдоль слоя сорбента впереди остальных. За зоной первого компонента следует в непосредственном контакте зона, содержащая первый и второй компоненты. Третья зона содержит смесь первого, второго и третьего компонентов. В некоторый момент времени сорбент насыщается, и наступает «проскок», т.е. из колонки начинают выходить компоненты в соответствии с их сорбируемостью. Если пропускать жидкость или газ, выходящие из колонки, через детектор концентраций и наносить

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

показания его в течение всего опыта на график, то полученная выходная кривая будет иметь форму ступенчатой кривой (рис.5).

Фронтальный метод не нашел широкого применения в анализе, т.к. не дает полного разделения компонентов анализируемой смеси. Однако этот метод весьма эффективен для препаративного выделения чистого вещества из технического образца при условии, что это вещество удерживается в колонке слабее всех других компонентов объекта анализа.

Типичные примеры применения фронтального анализа: очистка и умягчение воды ионообменными материалами; очистка воздуха активированными углями от отравляющих веществ в противогазах и вентиляционных фильтрах химических предприятий; концентрирование ценных веществ из сточных промышленных вод металлургических предприятий; очистка лекарственных препаратов и пищевых продуктов с помощью ионообменников и т.д.

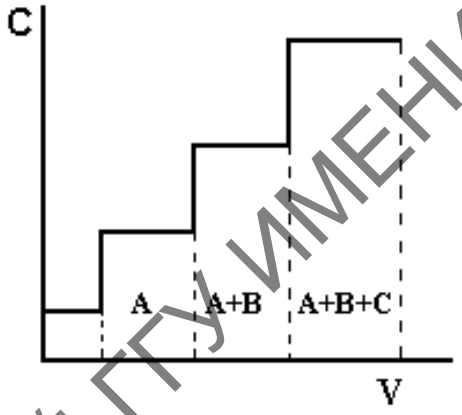


Рис.5 – Выходная кривая фронтального анализа
A, B, C – разделяемые вещества

Проявительный (элюентный) метод выгодно отличается от фронтального тем, что он позволяет полностью разделить много-компонентную смесь. Хроматографическую колонку промывают растворителем или газом-носителем (элюентом), обладающим меньшей сорбируемостью, чем любое из разделяемых веществ. Затем в колонку вводят исследуемую смесь в виде порции раствора или газа, а не непрерывно, и продолжают пропускать элюент. При этом разделяемые вещества перемещаются вдоль колонки с разными скоростями в соответствии с их сорбируемостью. На выходе из колонки детектор фиксирует непрерывно концентрацию компонентов, а связанный с ним регистрирующий прибор записывает выходную кривую в виде ряда пиков, число которых соответствует числу разделенных компонентов (рис.1.2).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Проявительный метод анализа получил широкое применение как в жидкостной, так и в газовой хроматографии. Это объясняется тем, что при правильном выборе условий разделения компоненты смеси выходят из колонки в чистом виде, и их можно выделить для исследования другими методами анализа. Кроме того, качественный и количественный состав анализируемой смеси можно определить простым измерением объемов удерживания и площадей пиков соответствующих компонентов на полученной хроматограмме.

Вытеснительный метод отличается от фронтального и проявительного тем, что после введения пробы исследуемой смеси колонку промывают растворителем или газом-носителем, к которым добавляют раствор вещества (вытеснитель), обладающего большей сорбируемостью, чем любое из разделяемых веществ.

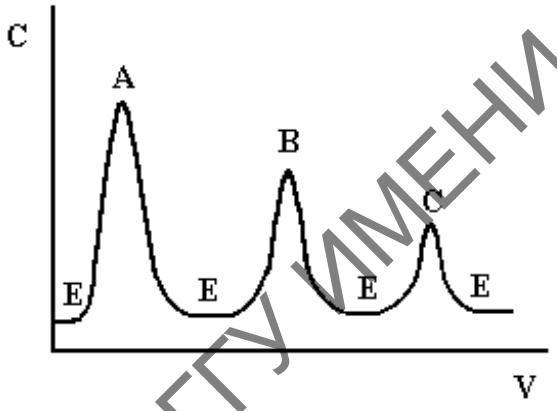


Рис. 6 – Выходная кривая проявительного анализа
A, B, C – разделяемые вещества, E – растворитель (элюент)

По мере продвижения по колонке элюент вытесняет вещество *C*, которое в свою очередь вытесняет вещество *B* и т.д. В результате вытесняемая смесь перемещается впереди фронта вытеснителя и скорость движения вещества равна скорости движения вытеснителя. Разделяемые вещества и на колонке, и в элюате располагаются последовательно друг за другом. Каждый из компонентов выделяется в чистом виде, но не количественно, так как зоны компонентов не разделены промежутками чистого сорбента (рис. 6).

Невозможность получения на выходе из колонки достаточно чистых компонентов разделяемой смеси, а также длительность процесса разделения затрудняют использование этого метода в аналитических целях. Однако для препаративных целей метод не потерял значения, так как возможность применения таких высокоактивных и доступных адсорбентов, как активированные угли, позволяет достигнуть высокой

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

производительности. Достоинством метода является также то, что зоны не размываются в отличие от проявительного анализа.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лекция 12 ВОЛЬТАМПЕРОМЕТИЯ, ПОЛЯРОГРАФИЯ

1. Общая характеристика метода
2. Полярографической волна. Стадии восстановления ионов
3. Полярографическая ячейка и процессы, протекающие в ней; полярографический фон
4. Количественный и качественный полярографический анализ

1 Общая характеристика метода

Полярография — физико-химический метод анализа, основанный на получении вольтамперных кривых (подпрограмм, поляризационных кривых), выражающих зависимость величины тока от напряжения в цепи, состоящей из исследуемого раствора и двух погруженных в него электродов, один из которых должен быть сильно поляризующимся.

Полярографический метод характеризуется большой чувствительностью. Для выполнения анализа обычно достаточно 3—5 мл исследуемого раствора. Анализ при помощи авторегистрирующего полярографа длится всего около 10 минут. Полярографию используют для определения в объектах биологического происхождения содержания ядовитых веществ (например, соединений ртути, свинца, таллия и др.), для определения степени насыщения крови кислородом, исследования состава выдыхаемого воздуха, вредных веществ в воздухе промышленных предприятий. При ряде заболеваний (злокачественные опухоли, лучевая болезнь и др.) полярограммы сыворотки крови и ее безбелкового фильтрата заметно изменяются, что позволяет использовать их при постановке диагноза.

Полярография основана на получении кривых зависимости величины тока от напряжения в цепи, состоящей из исследуемого раствора и погруженных в него электродов, один из которых сильно поляризующийся, а другой практически неполяризующийся. Получение таких кривых — полярограмм — производят при помощи полярографов.

Схема простейшего полярографа дана на рис. 1. От потенциометра 2, соединенного с аккумулятором 1, подают постепенно возрастающее напряжение на поляризующийся, обычно капельный ртутный электрод 3 и неполяризующийся электрод 4 — слой ртути с относительно большой поверхностью. Величину тока, проходящего при этом через анализируемый раствор 5, измеряют гальванометром 6.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

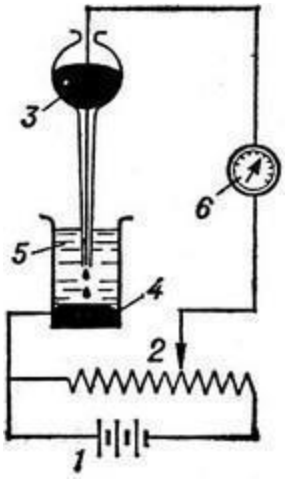


Рис. 1. Схема полярографа

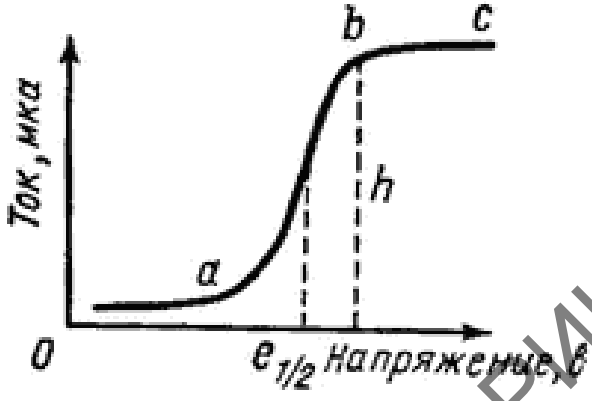


Рис. 2. Полярограмма

При определении восстанавливающихся веществ поляризующийся электрод соединяют с отрицательным полюсом внешнего источника тока, при определении окисляющихся веществ — с положительным полюсом. На основании полученных данных вычерчивают полярограмму. В авторегистрирующих полярографах кривая вычерчивается автоматически. При наличии в растворе одного определяемого вещества полярограмма имеет вид, показанный на рис. 2. Кривую ab называют полярографической волной. Высота h этой волны пропорциональна концентрации анализируемого вещества в растворе. Напряжение $E_{1/2}$, соответствующее половине высоты волны и называемое потенциалом полуволны, зависит от природы анализируемого вещества. Если в растворе содержится несколько веществ, способных восстанавливаться или окисляться на поляризующемся электроде, полярограмма состоит из нескольких волн. При этом природа каждого вещества определяется по величинам $E_{1/2}$, а их концентрации в растворе — по высотам h соответствующих волн.

В качестве поляризующегося электрода обычно используют капельный ртутный электрод, который может служить как катодом (при определении электровосстанавливающихся веществ), так и анодом (если определяемые вещества способны к электроокислению). Вторым вспомогательным электродом служит практически не поляризующийся ртутный электрод с большой поверхностью. Можно использовать также твердые электроды, например платиновые, причем поверхность поляризующегося электрода должна быть в тысячи раз меньше поверхности вспомогательного электрода.

Получение вольтамперных кривых производят при помощи полярографов, простых, с визуальным отсчетом величины тока и напряжения (рис. 1) и более сложных, с автоматической регистрацией поляризационных кривых. При помощи аккумулятора 6 и потенциометра 5 на капельный ртутный электрод 2 и вспомогательный электрод 3 полярографа можно подавать любое определенное напряжение. При этом через

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

электролитическую ячейку 1, содержащую исследуемый раствор, проходит ток, величину которого измеряют чувствительным гальванометром 4. Исследуемый раствор, помимо анализируемого вещества, содержит избыток индифферентного электролита, ноны которого в условиях эксперимента не разряжаются на электродах. Добавление этого электролита (так называемый фон) обеспечивает высокую электропроводность раствора и создание условий, при которых изменение приложенного извне напряжения равно изменению потенциала капельного ртутного электрода. Последний (рис. 1, 2) является катодом и служит для определения электровосстанавливающихся веществ. При постепенном увеличении внешнего напряжения вначале весь ток идет на заряжение электрода, и величина тока в цепи остается исчезающе малой (так называемый остаточный ток — рис. 2, участок Oa кривой), что указывает на отсутствие электрохимической реакции. При достижении напряжения, соответствующего точке a, происходит резкое увеличение тока, свидетельствующее о начале восстановления определяемых ионов на капельном ртутном катоде. При дальнейшем росте напряжения концентрация восстанавливающихся ионов у поверхности катода падает до нуля, а скорость диффузии их в прикатодное пространство становится максимальной и постоянной, вследствие чего величина тока в цепи достигает предельного значения (точка b), которое не изменяется с дальнейшим увеличением напряжения. Такой ток называют предельным диффузионным током (участок bc кривой). Получаемая при этом кривая Oabc называется полярографической волной. Высота h этой волны, определяемая ординатой точки b, пропорциональна концентрации восстанавливающихся ионов в растворе. Это позволяет использовать полярографию для количественного определения веществ в растворе. Потенциал E½ , при котором ток достигает половины предельного диффузионного тока, называют потенциалом полуволны. Величина потенциала полуволны определяется природой разряжающихся на поляризующемся электроде ионов. Таким образом, определение потенциалов полуволны дает возможность судить о качественном составе анализируемого раствора. Если в растворе находится несколько ионов, которые способны восстанавливаться (или окисляться) на поляризующемся электроде, то полярограмма состоит из нескольких волн. Восстановлению (или окислению) каждого вида ионов соответствует определенная волна (рис. 3). Это позволяет определять одновременно несколько веществ в одной пробе. При этом природа ионов устанавливается по величинам потенциалов полуволн E½, а их концентрация — по высотам соответствующих волн.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

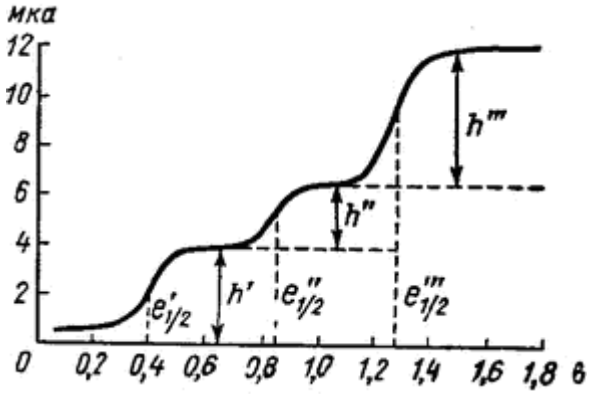


Рис. 3. Полярограмма смеси трех веществ

Полярография широко используется в медико-биологических исследованиях для качественного и количественного определения в биологических объектах и лекарственных препаратах неорганических и органических электролитов, белков, гормонов, витаминов и других веществ, для определения степени насыщения крови кислородом, состава выдыхаемого воздуха, для определения вредных веществ в воздухе промышленных предприятий. При ряде заболеваний (злокачественные опухоли, лучевая болезнь и др.) высота полярографической волны сыворотки крови и ее безбелкового фильтрата претерпевает заметные изменения, что может быть использовано для разработки новых методов диагностики и для определения эффективности лечения.

2. Полярографической волна. Стадии восстановления ионов

В ячейку поместим $1*10^{-3}M$ раствор $CdCl_2$ в 0,1 M растворе KCl и тщательно удалим растворенный кислород, продувая через раствор азот. Если затем с помощью полярографической установки запишем зависимость тока, протекающего через ячейку, от потенциала капающего ртутного электрода, то получим полярограмму, подобную представленной на рис.6. Характерная форма полярограммы (полярографическая волна) позволяет получить информацию о том, что происходит на электроде при изменении потенциала. Характеристиками полярограммы, связанными с природой восстанавливающегося на электроде вещества и его концентрацией, являются соответственно потенциал полуволны ($E_{1/2}$) и ток ($I_д$).

На рис.6 показано, что полярограмма имеет три характерных участка. С момента замыкания цепи (точка А) до потенциала в точке Б через ячейку протекает небольшой ток, называемый остаточным. Наличие остаточного тока (участок полярограммы АБ) обусловлено двумя причинами. Прежде всего

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

могут восстанавливаться более легко восстанавливающиеся, чем ион кадмия (2), примеси. Наиболее обычной примесью, способной восстанавливаться даже при небольших отрицательных потенциалах ртутного электрода, являются следы плохо удалённого кислорода. Но даже если анализируемый раствор тщательно очистить от растворенного кислорода и других легко восстанавливающихся примесей, на участке АБ через ячейку будет протекать остаточный ток. Другая причина его возникновения – образование двойного электрического слоя (молекулярного конденсатора). Одной обкладкой конденсатора служит заряженная поверхность ртутной капли, другой – плоскость, проходящая через центры ближайших к ней противоположно заряженных ионов в растворе. Этот конденсатор формируется и заряжается на каждой вытекающей из капилляра капле, поэтому даже в отсутствие электроактивных веществ через ячейку протекает ток, называемый конденсаторным или ёмкостным.

При достижении потенциала, отмеченной точкой Б, на полярограмме наблюдается резкое увеличение тока. Потенциал в точке Б называют потенциалом выделения. Он соответствует началу электрохимической реакции восстановления ионов кадмия (2) на электроде с образованием раствора металлического кадмия в ртути (амальгамы):

$$Cd^{2+} + 2e^- + Hg \longrightarrow Cd(Hg)$$

С этого момента рост потенциала электрода как бы отстает от роста налагаемого внешнего напряжения – электрод деполяризуется. Вещество, участвующее в электрохимической реакции и вызывающее деполяризацию электрода, называют деполяризатором. На участке БВ то растёт, а потом достигает некоторой постоянной величины, называемой предельным током (участок ВГ).

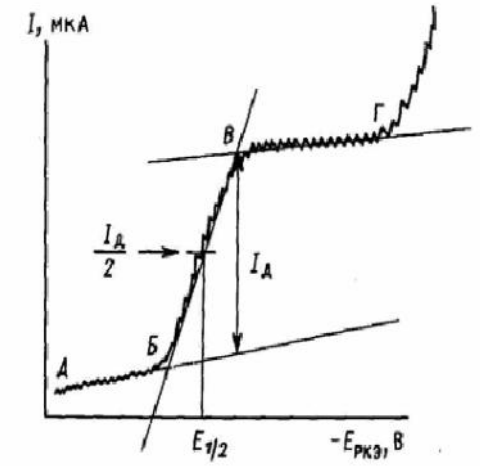


Рис. 4. Полярограмма и её характеристики. Флуктуация тока (осцилляция) обусловлены периодическим ростом и падением капель ртути.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

На этом участке ток практически не зависит от потенциала электрода. В этот момент электрод обладает энергией, достаточной для восстановления всех находящихся вблизи поверхностей ионов кадмия.

Различные виды полярографии позволяют работать еще при более низких концентрациях деполяризаторов. При правильном выборе среды (фоновый электролит, pH, комплексообразующие агенты) с РКЭ можно определять ионы почти всех металлов, даже щелочно-земельных и щелочных. В вольтамперометрии с успехом применяют также твердые микроэлектроды, изготовленные из благородных металлов (Pt, Au и т.д.) или графита. Основным достоинством твердых электродов является возможность работы в более положительной области потенциалов (до 1,3 В), чем с РКЭ (от 0,3-2,0 В) и их нетоксичность. Однако стационарные твердые электроды не нашли широкого применения из-за медленности установления предельного тока, невысокой чувствительности и других недостатков. Большее применение имеют вращающиеся и вибрирующие платиновые микроэлектроды, у которых предельный ток устанавливается быстро за счет непрерывного перемешивания раствора. Благодаря этому ионы к поверхности электрода доставляются не только за счет диффузии, но и перемешивания. Это в 10-20 раз увеличивает предельный ток по сравнению с диффузионным.

Любая электрохимическая реакция состоит из ряда последовательных стадий. Участники реакции должны доставляться к поверхности электродов – стадия массопереноса или диффузии, затем они могут претерпевать химическое превращение, переводящее их в более реакционноспособную форму – стадия предшествующей химической реакции. После этого происходит присоединение или освобождение одного или нескольких электронов (восстановление или окисление), которое может протекать в одну или несколько стадий - в целом это стадия разряда-ионизации или стадия переноса электрона. После собственно электрохимической стадии должно происходить удаление продуктов реакции.

При стационарном протекании электрохимической реакции скорости всех стадий одинаковы, но скорость суммарной реакции определяется скоростью самой медленной стадии, которая называется лимитирующей.

При замедленной стадии массопереноса реакция является обратимой, при замедленной стадии разряда-ионизации реакция является необратимой.

Ток в цепи полярографической установки между рабочим и вспомогательным электродами начинает течь, когда при изменении напряжения величина потенциала капельного электрода достигает потенциала начала разряда ионов, находящихся в растворе. Сначала с ростом отрицательного потенциала электрода сила тока увеличивается, но при этом уменьшается концентрация электрохимически активного иона – деполяризатора у поверхности электрода, вследствие замедленности стадии подвода ионов деполяризатора из объема раствора к поверхности электрода

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

конвективной диффузией. Когда концентрация уменьшается до нуля, ток достигает постоянной величины, которая зависит от скорости переноса деполяризатора к поверхности электрода. Этот ток называется предельным диффузионным.

Практическому применению твердых электродов в качестве катодов мешает восстановление водорода, которое на твердых электродах происходит при значительно меньших потенциалах, чем на РКЭ. Например, из кислых растворов на платине водород выделяется при - 0,1 В, а на РКЭ при - 2,0 В.

Капающий ртутный анод пригоден для определения некоторых анионов, например:

$$2\ Hg + 2\ Br^- = Hg_2Br_2 + 2\ e^-$$
$$Hg + 4\ CN^- = [Hg(CN)_4]^{2-} + 2\ e^-$$

Органические вещества восстанавливаются и окисляются на РКЭ, как правило, необратимо, часто ступенчато. Несмотря на это, разработаны методы определения многих органических веществ - галогенопроизводных альдегидов, кетонов, тиолов, нитрилов, хинонов, нитро- и азосоединений и т.д.

Основное условие правильного проведения полярографического анализа - подавление миграционного и конвективного токов. Эти токи возникают вследствие того, что кроме диффузии доставка деполяризатора к РКЭ может осуществляться миграцией, обусловленной действием электрического поля, и конвекцией при механическом перемешивании раствора или вследствие различий в плотности внутри раствора, вызванных перепадами концентрации или температуры. Поэтому в общем случае предельный ток складывается из диффузионного, миграционного и конвекционного токов. Но миграционный и конвекционный токи, в отличие от диффузионного, не связаны с концентрацией деполяризатора. Миграция и конвекция мешают диффузии ионов к РКЭ, следовательно, мешают полярографированию. Поэтому чтобы получить простую функциональную зависимость тока от концентрации, миграционную и конвекционную составляющую тока устраняют. Для этого в раствор добавляют приблизительно стократный избыток посторонних индиферентных (т.е. электрохимически неактивных) ионов сильного электролита, называемого *фоном*. В присутствии избытка ионов фона электрод будет экранизирован этими ионами, и доля миграционного тока будет ничтожно мала. Если в процессе регистрации полярограммы раствор не перемешивать и поддерживать постоянной его температуру, то практически исчезнет механическая и тепловая конвекция.

В качестве фона применяют различные соли, кислоты, основания или буферные смеси, ионы которых имеют более отрицательные потенциалы выделения, чем определяемые ионы. Особенно часто применяют растворы солей щелочных и щелочно-земельных металлов (KCl, KCNS, NH_4Cl,

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Na_2SO_4 и т.д.). Иногда в качестве фона применяют комплексообразующие реагенты (NH_4OH, цитраты, тартраты и т.д.), которые не только подавляют миграционный ток, но и изменяют потенциалы полуволны анализируемых ионов, позволяя определять ионы с близкими значениями $E_{1/2}$.

3. Полярографическая ячейка и процессы, протекающие в ней; полярографический фон

Электролитическая ячейка состоит из рабочего поляризуемого электрода с малой поверхностью и неполяризуемого электрода сравнения. В качестве материала рабочего электрода могут использоваться вещества, для которых в водном растворе характерна поляризация. Это ртуть, графит, платина, золото. В качестве электрода сравнения используются неполяризуемые электроды, например хлоридсеребряный. На электролитическую ячейку подают плавно возрастающее напряжение от внешнего источника и регистрируют протекающий в ней ток.

Требования к рабочему электроду:

- площадь рабочего электрода должна быть небольшой;
- электрод должен быть поляризован в как можно более широкой области потенциалов;
- желательно, чтобы поверхность электрода постоянно обновлялась.

Если первое требование легко выполняется за счёт конструкции электрода, то второе целиком зависит от материала. Ртутный электрод поляризован в области потенциалов от +0,2 до -2,0 В. Катодный ток в области отрицательных потенциалов обусловлен восстановлением ионов водорода. В положительной области потенциалов анодный ток вызван растворением ртути в результате электрохимической реакции. Большая величина поляризации в области отрицательных потенциалов делает возможным определение при использовании ртутного электрода большинства катионов. Напротив, в положительной области потенциалов возможности ртутного электрода весьма ограничены.

Электроды из благородных металлов (платины, золота) и графита поляризованы в области потенциалов от +1,3 до -1,0 В. Катодный ток связан с восстановлением ионов водорода, а анодный с выделением кислорода. Эти электроды имеют преимущество в анодной области потенциалов. В катодной области их использование ограничено.

Обновление поверхности электрода проще всего осуществляется при использовании ртутного электрода. Рабочий электрод представляет собой капилляр, через который непрерывно поступающая ртуть в виде капель капает на дно сосуда.

Электроды из благородных металлов обычно делают вращающимися или вибрирующими. При работе таких электродов перенос ионов происходит не

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

только за счет диффузии, но и за счет конвекции, что существенно (в 10-20 раз) увеличивает рабочий ток.

Полярографический метод, предложенный Я. Гейровским, основан на изучении так называемых полярограмм, т.е. кривых зависимости силы тока от напряжения. Первоначально использовался только ртутно – капельный электрод, но позднее в ряде случаев стали применять другие электроды: ртутный струйчатый, с висящей ртутной каплей, вращающиеся твёрдые электроды (платиновый, графитовый и др.).

Изучению подвергаются как процессы восстановления, так и процессы окисления. Полярография даёт возможность проводить качественный и количественный анализ исследуемого раствора электролита, а также позволяет изучать кинетику и механизм электродных процессов.

При прохождении тока через электролитическую ячейку происходит поляризация обоих электродов и наблюдается омическое падение потенциала *ir* между электродами; суммарная разность потенциалов будет равна:

$$E = \varphi_A - \varphi_K + ir$$

В полярографии один из электродов (тот, на котором изучают процесс, например катод) очень мал, а площадь второго электрода в сотни раз больше площади первого; помимо того, через раствор пропускают токи порядка 10^{-4}-10^{-7} А. Таким образом, плотность тока на большем электроде будет ничтожно малой и, следовательно, потенциал его – практически постоянным. Полярографические измерения проводят в растворах с достаточно большой электропроводностью, вводя избыток индифферентного электролита (фона), ионы которого разряжаются при более отрицательных потенциалах, чем ионы исследуемых веществ. Благодаря достаточно большой электропроводности раствора величина омического падения потенциала *ir* будет ничтожно малой.

Для процессов, протекающих на небольшой поверхности ртутно – капельного катода, уравнение $E = \varphi_A - \varphi_K + ir$ можно записать в виде:

$$\Delta E \approx -\Delta\varphi_K,$$

Т.е. по показанием вольтметра можно практически судить о поляризации электрода, имеющего небольшую поверхность в данном случае – катода.

Значения потенциалов окисления или восстановления веществ (потенциалы полуволны) имеются в справочниках и базе данных прибора. Сравнивая полученные значения с имеющимися данными, определяют состав

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

электролита. Модель измерения концентрации (уравнение связи средней величины диффузионного тока и концентрации) описывается уравнением Ильковича:

$$I_{dcp} = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot \mathbf{C}, \text{ мкА},$$

где n – число электронов, участвующих в электродной реакции;

D – коэффициент диффузии ионов деполяризатора;

m – масса ртути (мг), вытекающей из капилляра за одну секунду;

τ – промежуток времени между двумя каплями, с.

Дальнейшее увеличение напряжения не вызывает роста тока - достигается предельный диффузионный ток. Он зависит от концентрации деполяризатора в растворе:

$$I_d = КС.$$

Для обратимого восстановления деполяризатора Гейровским-Ильковичем было выведено уравнение полярографической волны:

$$E = E_{1/2} - \frac{0{,}059}{z} \lg\left(\frac{I}{I_д - I}\right)$$

Когда сила тока равна половине предельного диффузионного тока ($I = 1/2I_Д$), получают $E = E_{1/2}$. Следовательно, половине высоты волны всегда соответствует одно и то же напряжение, независимо от концентрации деполяризатора. Оно называется потенциалом полуволны.

5 Количественный и качественный полярографический анализ

Для ***количественных определений*** уравнение Ильковича, как правило, не используют, поскольку определение численных значений всех его параметров - слишком трудоемкая работа. На практике чаще всего для целей количественного анализа пользуются высотой полярографической волны h, выраженной в мм. В количественном полярографическом анализе могут быть использованы все приемы определения концентрации: сравнение с эталоном, метод стандартных серий, метод добавок.

Качественный анализ проводят по потенциалам полуволн деполяризаторов. При этом необходимо иметь в виду, что на значение этой величины оказывают влияние фоновый электролит, pH раствора, присутствие комплексообразующих агентов. Определив в процессе полярографирования потенциалы полуволн ионов, находящихся в растворе, и сравнив их величины с табличными данными, можно установить, какие именно ионы находятся в растворе. Уравнение обратимой полярографической волны дает удобный

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

графический способ нахождения важной качественной характеристики полярограммы - потенциала полуволны $E_{1/2}$. Построенная в координатах “ lgX - [I/($I_д$ - I)] - E” полярограмма будет выглядеть в виде прямой, точка пересечения которой с осью абсцисс - соответствует потенциалу, когда ток равен ½$I_д$ (рис. 5).

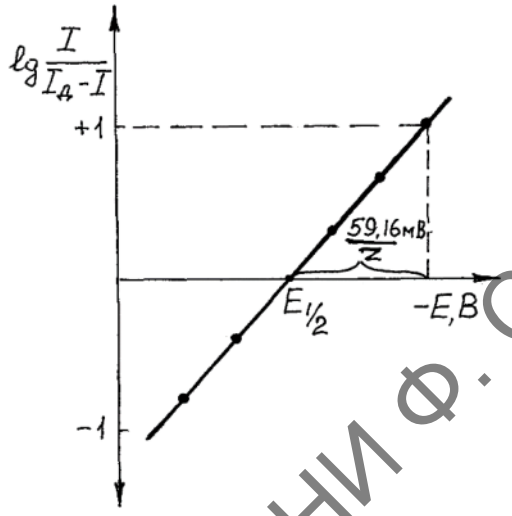


Рисунок 5 – Графический способ определения потенциала полуволны $E_{1/2}$ по уравнению полярографической волны

По этому же графику можно определить число электронов z, участвующих в электрохимической реакции. Сделать это можно, найдя котангенс (мВ) и сравнив его с теоретическим значением. Из уравнения полярографической волны следует, что теоретические величины равны соответственно: 59,16 мВ для n = 1; 29,58 мВ для n = 2; 19,7 мВ для n = 3. Если же число электронов, участвующих в электрохимической реакции известно, то по этому критерию можно установить, обратимо ли протекает данная реакция на электроде. При совпадении экспериментальной величины наклона с теоретической можно полагать, что электрохимическая реакция протекает обратимо.

В основе качественного полярографического анализа лежит величина потенциала полуволны, характеризующая природу деполяризатора. Его числовое значение показывает, насколько легко восстанавливается на электроде данное вещество: чем менее отрицателен $E_{1/2}$, тем легче протекает восстановление. Потенциал полуволны непосредственно связан со стандартным потенциалом данной окислительно-восстановительной системы, поэтому $E_{1/2}$ для одного и того же деполяризатора будет зависеть от состава фонового электролита. Это видно из данных табл.1, в которой приведены $E_{1/2}$ для ряда важных в анализе почв элементов в различных фоновых электролитах. Изменение $E_{1/2}$ при переходе от одного фонового электролита к

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

другому обусловлено изменением окислительно-восстановительных свойств деполяризатора за счёт образования комплексных соединений различной устойчивости. Наименее выраженной склонностью к комплексообразованию обладает ион таллия, поэтому потенциал полуволны таллия практически не зависит от состава фонового электролита.

Таблица 1 - Величина $E_{1/2}$ для ионов, важных в анализе почв

Ион	Фоновый электролит				
	0,1 М КС1	0,1 М НС1	1М NH_3, 1М NH_4C1	0,1 М CH_3COONa, 0,1 М CH_3COOH	0,1 М NaOH
Ti	-0,46	-0,46	-0,46	-0,46	-0,49
Pb^{2+}	-о,39	-о,45	-0,67	-0,48	-0,9
Cu^{2+}	-0,11	-	-0,25	-	-
			-0,54		
Cd^{2+}	-0,6	-0,64	-0,81	-0,56	-
Ni^{2+}	-1,1	-	-1,13	-1,0	-
Co^{2+}	-1,2	-	-132	-1,2	-
Zn^{2+}	-1	-	-1,33		-1,38
Zn^{2+}	-1	-	-1,33		-1,38
Mn^{2+}	-1,48	-	-1,65	-	-
Cr^{3+}	-0,84	-	-1,42	-	-
	-1,50		-1,70		

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

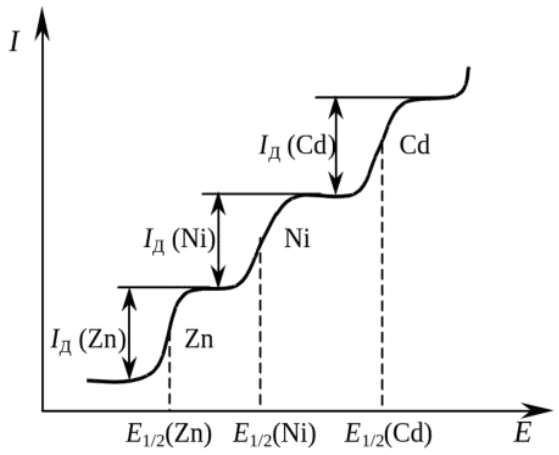


Рисунок 6 – Полярограмма раствора, содержащего цинк, никель и кадмий

Если в растворе присутствуют несколько деполяризаторов с достаточно большой разностью потенциалов полуволн (не менее 0,2...0,3 В), например, кадмий, никель, цинк, полярографическая волна каждого элемента возникнет последовательно друг за другом и высота волны каждого элемента не зависит от присутствия других элементов (рисунок 6). Концентрация определяемого деполяризатора может быть в пределах 10^{-2}...10^{-6} моль/л. Различные виды полярографии позволяют работать еще при более низких концентрациях деполяризаторов. При правильном выборе среды (фоновый электролит, pH, комплексообразующие агенты) с РКЭ можно определять ионы почти всех металлов, даже щелочноземельных и щелочных. В вольтамперометрии с успехом применяют также твердые микроэлектроды, изготовленные из благородных металлов (Pt, Au и т.д.) или графита. Основным достоинством твердых электродов является возможность работы в более положительной области потенциалов (до 1,3 В), чем с РКЭ (от 0,3... -2,0 В) и их нетоксичность. Однако стационарные твердые электроды не нашли широкого применения из-за медленности установления предельного тока, невысокой чувствительности и других недостатков. Большее применение имеют вращающиеся и вибрирующие платиновые микроэлектроды, у которых предельный ток устанавливается быстро за счет непрерывного перемешивания раствора. Благодаря этому ионы к поверхности электрода доставляются не только за счет диффузии, но и перемешивания. Это в 10...20 раз увеличивает предельный ток по сравнению с диффузионным.

Практическому применению твердых электродов в качестве катодов мешает восстановление водорода, которое на твердых электродах происходит при значительно меньших потенциалах, чем на РКЭ. Например, из кислых растворов на платине водород выделяется при - 0,1 В, а на РКЭ при - 2,0 В.

Капающий ртутный анод пригоден для определения некоторых анионов, например,

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

$$2Hg + 2Br^- \rightarrow Hg_2Br_2 + 2\bar{e}$$
$$Hg + 4CN^- \rightarrow [Hg(CN)_4]^{2-} + 2\bar{e}$$

Органические вещества восстанавливаются и окисляются на РКЭ, как правило, необратимо, часто ступенчато. Несмотря на это, разработаны методы определения многих органических веществ - галогенопроизводных альдегидов, кетонов, тиолов, нитрилов, хинонов, нитро- и азосоединений и т.д.

Дифференциальная импульсная полярография и инверсионная вольтамперометрия могут использоваться ***для определения концентрации микроэлементов в различных клинических образцах, включая кровь, мочу и ткани.*** Например, определение содержания свинца в крови представляет значительный интерес. Однако анализ осложняется наличием белков, которые могут адсорбироваться на ртутном электроде, ингибируя либо осаждение, либо удаление свинца. Кроме того, белки могут предотвращать электроосаждение свинца посредством образования стабильных нелабильных комплексов. Переваривание и озоление образца крови сводит эту проблему к минимуму.

Дифференциальная импульсная полярография полезна для рутинного количественного анализа лекарств в биологических жидкостях в концентрациях менее 10^{-6} М. Амперометрические датчики, использующие ферментные катализаторы, также имеют много клинических применений, некоторые примеры которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Типичные амперометрические биосенсоры

Аналит	Фермент	Обнаруженные соединения
холин	холиноксидаза	H_2O_2
этиловый спирт	алкогольоксидаза	H_2O_2
формальдегид	формальдегиддегидрогеназа	NADH
глюкоза	глюкозооксидаза	H_2O_2
глутамин	глутаминаза, глутаматоксидаза	H_2O_2
глицерин	глицеролдегидрогеназа	NADH, O_2
лактат	лактатоксидаза	H_2O_2

Определение уровня глюкозы в биологических текучих средах, таких как кровь, является важным для индивидуумов, страдающих диабетом,

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

которые должны часто проверять свой уровень глюкозы в крови для подбора своей диеты и/или лекарственных средств.

Для таких целей используются электрохимические способы. Электрохимический биосенсор может использовать фермент, специфичный к анализируемому веществу, такой как глюкоза оксидаза или глюкоза дегидрогеназа, для катализа окисления глюкозы в образце цельной крови. Во время каталитического окисления под действием фермента окислительно-восстановительный центр фермента принимает электроны от анализируемого вещества.

Этот окислительно-восстановительный центр может представлять собой флавин-адениновый динуклеотид (FAD) глюкозы оксидазы или кофактор фермента, такой как пирролохинолин хинон (PQQ), для глюкозы дегидрогеназы. Электроны, приобретенные ферментом, могут затем перемещаться к электроду с помощью медиатора, который преобразуется в восстановленную форму во время окисления фермента. Наконец, восстановленная форма медиатора, такая как частицы ферроцианида окислительно-восстановительной пары феррицианид/ферроцианид, окисляется на электроде, с генерированием измеряемого тока.

Этот процесс может быть представлен следующими уравнениями:

$$(1)\quad \text{Глюкоза} + E_{Ox} == E_{Red} + \text{Продукт}$$

$$(2)\quad E_{Red} + nMed_{Ox} == nMed_{Red} + E_{Ox}$$

$$(3)\quad Med_{Red} == Med_{Ox} + ne^{-},$$

где E_{Ox} и E_{Red} представляют собой окисленную и восстановленную форму окислительно-восстановительного центра фермента, Med_{Ox} и Med_{Red} представляют собой окисленную и восстановленную формы медиатора, соответственно. Продукт ферментативной реакции может представлять собой глюконовую кислоту или глюконолактон.

Портативные системы контроля уровня глюкозы в крови – глюкометры – применяются больными сахарным диабетом широко используются в амбулаторных и стационарных медицинских учреждениях. Первые разработки глюкометра появляются в 1960 г. Концентрация глюкозы определялась по изменению потребляемого кислорода в результате ферментативной реакции глюкозы с кислородом, продуктами которой являются глюконовая кислота и пероксид водорода. Аналитическим элементом глюкометра служит тест-полоска, а измерительным сам глюкометр. В нем находятся порт для полоски, оптическое или электрическое измерительное устройство, кнопки управления, дисплей, источник питания и процессор с измерительной программой. Эта программа контролирует

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

процессы в тест-полоске обрабатывает сигнал и преобразует его в цифры на дисплее (миллимоли на литр).

В ***электрохимических глюкометрах*** на электроды тест-полоски подается напряжение, под действием разности потенциалов медиатор теряет захваченные электроны, и между электродами возникает ток, величина которого пропорциональна концентрации глюкозы. Ток проходит по контактным выступам полоски и измеряется фотометром или микроамперметром, находящимся в глюкометре. Сигналы обрабатываются измерительной программой.

Кровь наносится на полоску и попадает в реакционную зону, где находится дегидрогеназа или глюкозоксидаза (см. рисунок 6). Ферментный сенсор ***амперометрическим методом*** по количеству окисленного пероксида водорода определяет содержание глюкозы в крови. В ***кулонометрическом*** методе измеряют количество электронов. При окислении от молекулы глюкозы отрываются электроны, которые захватываются веществом-медиатором. Количество этих электронов прямо пропорционально концентрации глюкозы в крови.

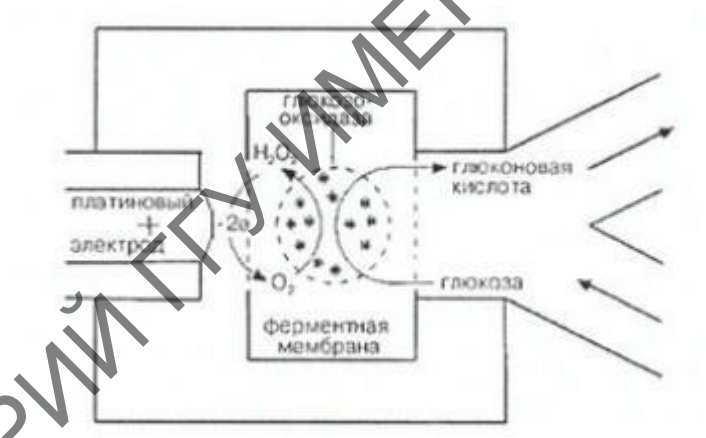


Рисунок 6 - Схема работы глюкометра

В тест-полосках фотометрических глюкометров медиатор передает электроны хромогенному веществу, при этом реакционная зона окрашивается. Интенсивность окрашивания, пропорциональная концентрации глюкозы, измеряется фотометром, находящимся в самом глюкометре.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Электрохимический датчик «модуль ЕМ-04»

Порядок работы:

1. Подготовка анализатора к использованию

Установка анализаторов, электрохимический датчик «модуль ЕМ-04» и ПК на столе в помещении с минимальными вибрациями, вдали от источников сильных электромагнитных полей (силовые трансформаторы, электродвигатели, электропечи).

Розетки питания должны иметь заземляющий контакт. Проверьте надежность заземления.

Подключите «Модуль ЕМ-04» к микропроцессорному блоку посредством кабеля к соответствующему разъему на задней панели анализатора вольтамперометрического АВС-1.1.

Подключите анализатор к ПК при помощи нуль-модемного кабеля, входящего в комплект поставки анализатора, используя свободный разъем последовательного порта компьютера.

Включите анализатор и ПК в сеть питания.

2.Подготовка электродов к использованию

2.1 Подготовка электрода сравнения ЭВЛ-1М4

Перед использования электрод должен быть подготовлен следующим образом:

- Сдвиньте вниз резиновое кольцо;
- Промойте полость электрода бидистиллированной водой;

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

- Через отверстие для заливки с помощью пипетки заполните полость электрода насыщенным раствором хлористого калия;
- Выдержите электрод в насыщенном растворе хлористого калия в течение 48 часов;

Перед проведением измерений рабочую часть электрода промывают бидистиллированной водой.

Между измерениями рабочую часть электрода следует промыть бидистиллированнной водой. Хранят электрод сравнения в насыщенном растворе хлористого калия.

При прекращении истечения электрод следует промыть бидистиллированной водой, заполнить насыщенным раствором хлористого калия и прокипятить нижнюю часть электрода в бидистиллированной воде в течение 20 минут.

2.2 Подготовка измерительного (рабочего) электрода

Перед использованием рабочую поверхность измерительного электрода следует протереть этиловым спиртом и промыть бидистиллированной водой, избегая попадания влаги в резьбовое отверстие.

По окончанию работы измерительную поверхность электрода необходимо тщательно промыть бидистиллированной водой и протереть фильтровальной бумагой.

2.3 Подготовка электрода вспомогательного (стеклоуглеродного)

Перед эксплуатацией индикаторную часть электрода обезжирить (спиртом), тщательно промыть дистиллированной водой и осушить фильтровальной бумагой, после чего электрод опускается в контролируемый раствор.

После проведения анализа индикаторную часть электрода обработать разбавленной азотной кислотой (1:1), затем промыть водопроводной водой и многократно ополоснуть бидистиллированной водой.

3. Общие указания по работе с анализатором

Включите питания ПК и анализатора. Запустите программу «AVS2» (программа должна быть установлена на компьютере, порядок установки описан в пункте «Установка программы»).

Соберите ЭХЯ на блоке «модуля ЕМ-04». Для этого вставьте в гнездо электрод сравнения ЭВЛ-1М4, подготовленный к работе по п.4.2.1, вспомогательный углеситалловый электрод и подключите клемму электрода сравнения и клемму вспомогательного электрод. Накрутите на ось вращения рабочий электрод, подготовленный к работе по п.4.2.2, поместите стеклянный стаканчик с анализируемым раствором или с раствором фонового электролита в подставку для электрохимической ячейки и приведите в действие микролифт нажатием кнопки «Управления» на лицевой панели электрохимического датчика «модуль ЕМ-04».

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лабораторное занятие 1

Приготовление растворов точной концентрации и их стандартизация

Цель занятия: Сформировать умения и навыки по проведению расчетов в титриметрическом анализе, по приготовлению и стандартизации растворов кислоты и щелочей, по выполнению аналитических задач.

Основные вопросы темы:

1. Способы выражения состава растворов: массовая доля вещества; молярная концентрация, моляльная концентрация; молярная концентрация эквивалента; титр; мольная доля.
2. Классификация титриметрических методов анализа.
3. Основные понятия титриметрического анализа.
4. Расчеты в титриметрическом анализе. Решение типовых задач.
5. Выбор индикаторов в кислотно-основном титровании. Расчет индикаторных ошибок титрования.

Теоретические основы метода: В основе метода кислотно-основного титрования лежат реакции нейтрализации:

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O.$$

По этому методу выполняют количественное определение щелочей, кислот, некоторых солей, имеющих, подобно Na_2CO_3 и $Na_2B_4O_7$, сильнощелочную реакцию вследствие гидролиза и потому титрующихся кислотами и др.

Основными титрантами в методе нейтрализации являются растворы кислот (HCl или H_2SO_4) и растворы щелочей (NaOH или KOH).

В качестве стандартных веществ при установке титров кислот чаще всего применяют декагидрат натрия тетрабората $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ или декагидрат натрия карбоната $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Для установки титра растворов щелочей чаще всего пользуются щавелевой кислотой или ее дигидратом $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, а также янтарной кислотой $H_2C_4H_4O_4$.

Реакции между кислотами и основаниями не сопровождаются, как правило, какими-либо внешними эффектами, поэтому для фиксирования точки эквивалентности приходится использовать индикаторы. В аналитической практике при титровании сильной кислоты сильным основанием чаще других применяют метилоранж и фенолфталеин; при титровании слабого основания сильной кислотой – метилоранж; при титровании сильным основанием – фенолфталеин. При наличии в растворе двух кислот, двух оснований или двух гидролизующихся солей фиксируют две точки эквивалентности, используя два индикатора.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Кислотно-основные индикаторы

Название индикатора	Интервал перехода окраски при pH	Окраска индикатора		
		в нейтральной среде	в кислой среде	в щелочной среде
Метилоранж	3,1 – 4,4	оранжевая	розовая	Желтая
Лакмус	5,0 – 8,0	фиолетовая	красная	синяя
Фенолфталеин	8,0 – 10,0	бесцветная	бесцветная	малиновая

Оборудование: бюретка, пипетки на 10 мл, мерный цилиндр, пипетки Пастера, колбы для титрования, воронки, мерные колбы на 50 мл.

Реактивы: стандартный раствор $Na_2B_4O_7$, рабочий раствор HC1, NaOH, Na_2CO_3, индикаторы метилоранж и фенолфталеин.

Лабораторная работа 1

Установление титра и нормальности рабочего раствора соляной кислоты по стандартному раствору натрия тетрабората

При растворении в воде бура подвергается гидролизу по аниону с образованием слабой борной кислоты:

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \leftrightarrow 2\ NaOH + H_3BO_3.$$

При титровании соляной кислотой равновесие гидролиза смещается практически нацело вправо, т.к. щелочь, выделяющаяся при гидролизе, нейтрализуется кислотой:

$$NaOH + HCI = NaOH + H_2O.$$

Суммируя эти два уравнения, получаем:

$$Na_2B_4O_7 + 2\ HCI + 5\ H_2O = 2NaCI + 4H_3BO_3.$$

Выбор индикатора: раствор в точке эквивалентности содержит NaCI и свободную H_3BO_3, которая обуславливает слабокислотную реакцию среды. Поэтому титрование необходимо выполнять в присутствии метилоранжа.

Ход работы:

1. Выливают из бюретки дистиллированную воду, ополаскивают ее изнутри приготовленным раствором HC1 и заполняют до нулевой отметки. Следят за тем, чтобы в носике бюретки не было пузырьков воздуха. Бюретку устанавливают в штативе строго вертикально. Перед началом титрования

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

целесообразно установить объем одной капли, так как результаты титрования повторных проб не должны различаться более чем на 0,05 мл.

2. Из общей лабораторной склянки в чистую сухую колбу переносят около 50 мл раствора тетрабората натрия. Для ополаскивания аналитической пипетки ее заполняют раствором, который затем сливают. Подготовленной таким образом пипеткой переносят по 10 мл раствора в каждую из трех конических колб для титрования. В каждую колбу добавляют по 1-2 капли метилоранжа. Отмечают исходную окраску индикатора в растворе соли и характер среды.

3. Титруют раствор натрия тетрабората раствором HC1 из бюретки. Первое титрование носит ориентировочный характер. Добавляя небольшими порциями из бюретки титрант, постоянно перемешивают содержимое колбы. Титрование заканчивают, когда от 1 капли титранта произойдет изменение окраски из желтой в оранжевую. Второе и последующие титрования проводят более точно. Титрование повторяют до тех пор, пока не будет получено три сходящихся, т.е. отличающихся друг от друга не более чем на 0,05 мл результата. Все результаты заносят в таблицу.

Объем раствора $Na_2B_4O_7$,	Объем раствора HCI, мл	Сн (HCI), моль/л	Т (HCI), г/мл
10,0 10,0 10,0			

4. Объем раствора HCI, пошедший на титрование, находят как среднее арифметическое из 3-х результатов, различающихся более чем на 0,05 мл. Далее вычисляют нормальность и титр раствора с использованием закона эквивалентов.

Лабораторная работа 2

Определение массы NaOH в исследуемом растворе

Ход работы:

Получите у лаборанта навеску NaOH в мерной колбе на 50 мл. Доведите объем в колбе до метки, приливая дистиллированную воду; перемешайте раствор, закрыв колбу пробкой. Используя аналитическую пипетку, перенесите в каждую колбу для титрования по 10 мл исследуемого раствора и добавьте по 1-2 капли фенолфталеина. Титрование исследуемого раствора выполняется рабочим раствором соляной кислоты. Результаты титрования занесите в таблицу.

Массу NaOH в исследуемом растворе рассчитывают по формуле:

$$m(NaOH) = T(NaOH) \cdot V(NaOH)$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Объем раствора NaOH, мл	Объем раствора HC1, мл	Сн (NaOH), моль/л	Т (NaOH), г/мл	m (NaOH), г
10,0 10,0 10,0				

Сопоставьте результаты Вашего определения с исходными навесками вещества. Результаты опыта статистически обработайте. Определите ошибку титрования.

Лабораторная работа 3

Определение массы натрия гидроксида и натрия карбоната при их совместном присутствии в растворе

Растворы щелочей почти всегда содержат карбонаты в виде примесей. Эти вещества могут быть определены при совместном присутствии в растворе титрованием кислотой. Карбонат-ион представляет собой слабое двухкислотное основание и поэтому последовательно присоединяет два иона водорода:

$$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^- \quad \text{и} \quad HCO_3^- + H^+ = H_2CO_3$$

Точке эквивалентности первой реакции соответствует pH 8,34. При этом получается раствор гидрокарбоната. Если в растворе одновременно присутствовала щелочь, то при данном значении pH она также почти полностью вступает в реакцию. Таким образом, титруя исходный раствор кислотой до pH 8,34, одновременно нейтрализуют щелочь и карбонат превращают в гидрокарбонат. Индикатором в этом титровании может служить фенолфталеин.

Дальнейшее добавление кислоты приводит к превращению гидрокарбоната в угольную кислоту. Точке эквивалентности соответствует pH 4. При этом титрование следует вести с индикатором метиловым оранжевым. На основании изложенного можно заключить, что анализ смеси щелочи и карбоната сводится к последовательному титрованию исследуемого раствора кислотой до обесцвечивания фенолфталеина, а затем до перехода желтой окраски метилового оранжевого в розовую.

Ход работы:

Получите у лаборанта исследуемый раствор в мерной колбе на 50 мл и доведите объем до метки дистиллированной водой. При помощи аналитической пипетки отберите по 10 мл раствора в колбы для титрования. Добавьте в каждую колбу по 1-2 капли фенолфталеина и титруйте исследуемый раствор рабочим раствором соляной кислоты до исчезновения окраски (розовое окрашивание не должно появляться вновь в течение 30

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

секунд). Запишите первое показание бюретки V_1 в таблицу. Добавьте в колбу по 1-2 капли метилового оранжевого и продолжайте титрование до перехода желтой окраски раствора в розовую. Запишите второе показание бюретки V_2. После этого вновь заполните бюретку кислотой и титруйте следующие пробы до получения воспроизводимых результатов. Результаты всех титрований запишите в таблицу.

Объем исследуемого раствора	Объем титранта HCl, мл		Масса NaOH, г	Масса Na_2CO_3 , г
	с фенолфталеином	с метиловым оранжевым		
10,0 10,0 10,0				

Объем раствора кислоты, затраченный на первое титрование (V_1), эквивалентен содержащейся в растворе щелочи, а также затрачивается на перевод карбонат-иона CO_3^{2-} в гидрокарбонат.

Объем кислоты, затраченный на второе титрование ($V_2 - V_1$), эквивалентен количеству HCO_3^- , который присоединяет второй протон и превращается в слабую угольную кислоту.

Таким образом, на реакцию с карбонатом на каждой стадии затрачиваются равные объемы кислоты. Поэтому всего на титрование карбоната идет объем кислоты $V_3 = 2\cdot(V_2 - V_1)$ мл. На нейтрализацию щелочи затрагивается объем кислоты $V_4 = V_2 - V_3$.

Рассчитайте V_3 и V_4 по найденным объемам затраченной кислоты, рассчитайте концентрацию анализируемого раствора по каждому веществу. Сопоставьте результаты Вашего определения с исходными навесками вещества.

Вопросы для самоконтроля усвоения темы

1. На чем основана классификация титриметрических методов анализа?
2. Какой закон лежит в основе титриметрических методов анализа?
3. Какие способы титрования Вам известны? Приведите математическое выражение закона эквивалентов, применимые к данным способам титрования.
4. Перечислите основные требования к первичным стандартам и требования к реакциям в титриметрическом анализе.
5. Какие вещества чаще всего используются для стандартизации растворов кислот, щелочей, некоторых солей?
6. На чем основан выбор индикаторов в кислотно-основном титровании? Что такое ΔpH и pT индикаторов?
7. Приведите примеры расчётов индикаторных ошибок титрования. Обоснуйте правомочность выбора индикатора по величине индикаторной ошибки титрования.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лабораторное занятие 2

Перекристаллизация веществ из водных растворов

Цель занятия: Приобрести навыки выполнения работы по очистке веществ путем перекристаллизации, познакомиться с применяемым лабораторным оборудованием; научиться выбирать условия проведения процесса в зависимости от индивидуальных свойств очищаемых веществ.

Теоретические основы метода

Перекристаллизация - это процесс, при котором растворенное в определенном растворителе вещество выделяют из раствора в виде кристаллов.

Метод перекристаллизации основан на различной зависимости растворимости вещества и загрязняющих его примесей от температуры. Вследствие понижения уровня растворимости при соответствующем изменении температуры основная часть очищаемого вещества выпадает в осадок, растворимые примеси остаются в растворе, так как раствор относительно их ненасыщен. Если же часть примесей все-таки осаждается вместе с основным веществом, кристаллизацию проводят повторно.

Вещество, подвергаемое очистке методом перекристаллизации, растворяют при нагревании в таком количестве растворителя, чтобы получить концентрированный или насыщенный при данной температуре раствор. Растворитель, используемый для перекристаллизации, должен обладать следующими свойствами:

а) быть химически инертным по отношению к очищаемому веществу не зависимо от его температуры;

6) должен хорошо растворять очищаемое вещество при нагревании до кипения и плохо при комнатной или пониженной температуре;

в) должен, либо хорошо растворять примеси, даже при пониженной температуре, либо практически не растворять их при кипении;

г) растворенное вещество при охлаждении должно выделяться из раствора в виде хорошо образованных кристаллов;

д) растворитель должен легко удаляться с поверхности кристаллов либо при промывании, либо при высушивании.

Конкретные условия проведения перекристаллизации подбирают с учетом термической устойчивости вещества, его растворимости и зависимости растворимости от температуры. Учитывая эти факторы, можно выделить несколько типичных вариантов проведения перекристаллизации:

1. *Вещество термически устойчиво в растворе и растворимость его сильно зависит от температуры*. Охлаждение концентрированного при температуре (60-70 °С) раствора вещества до 0 °С обеспечивает достаточно высокий выход.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

2. *Вещество термически устойчиво в растворе, но растворимость его мало зависит от температуры.* В этом случае при охлаждении насыщенного при более высокой температуре раствора в осадок выпадает лишь незначительная часть вещества. Поэтому в ходе перекристаллизации таких веществ после отделения нерастворимых примесей от раствора предусматривается частичное удаление растворителя путем упаривания раствора, что приводит при последующем охлаждении к выпадению в осадок значительно большей части очищаемого вещества.

3. *Вещество неустойчиво в растворе при повышенной температуре, и выделение из раствора твердой фазы достигается в результате частичного испарения растворителя при комнатной температуре*. Обычно это достигается при выдерживании раствора при пониженном давлении в вакуум-эксикаторе либо в присутствии водоотнимающих веществ.

Во всех случаях растворитель удалят до появления на поверхности раствора кристаллической пленки. Чрезмерно сильное упаривание может привести к насыщению раствора не только относительно очищаемого вещества, но и относительно примесей, в результате чего они могут выпадать в осадок вместе с основным веществом. Нельзя очень сильно упаривать растворы веществ, обладающих высокой растворимостью и склонных к образованию кристаллогидратов с большим содержанием кристаллизационной воды, так как при очень высокой концентрации такой раствор после охлаждения способен закристаллизоваться в сплошную массу, включающую в себя все содержащиеся примеси. Кроме того, при высокой концентрации некоторых веществ, способных к образованию в растворе полимерных продуктов, раствор после охлаждения приобретает сиропообразную консистенцию, что затрудняет выделение кристаллов.

Горячий раствор очищают от нерастворимых примесей фильтрованием. Эту операцию проделывают быстро, чтобы предупредить кристаллизацию на фильтре. Для этого операцию проводят на воронках для горячего фильтрования. Для предотвращения преждевременной кристаллизации вещества при фильтровании в колбу-приемник наливают небольшое количество горячего растворителя, пары которого будут обогревать фильтр. Во время фильтрования воронку следует закрывать часовым стеклом для замедления охлаждения фильтра.

Очистку от окрашенных примесей осуществляют в присутствии адсорбента: раствор кипятят в течение нескольких минут с активированным углем до обесцвечивания, а затем отфильтровывают от него и оставляют кристаллизоваться. В случае растворов неполярных растворителей очистку от окрашенных примесей можно вести фильтрованием через слой безводного оксида алюминия. Следует учитывать, что при использовании различных адсорбентов возможны большие потери основного вещества вследствие адсорбции. Поэтому поглощающего вещества обычно берут до 2 % от количества кристаллизуемого продукта.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Если раствор совершенно прозрачен и не содержит механических примесей, фильтрование проводить не следует, так как оно связано с потерей некоторого количества вещества на фильтре.

Очищенный от механических примесей горячий раствор охлаждают. При этом растворенное вещество выделяется в виде кристаллов, а растворимые примеси остаются в растворе. При перекристаллизации стараются получить кристаллы среднего размера, так как крупные кристаллы обычно содержат включения маточного раствора с находящимися в нем примесями, а между мелкими кристаллами может удерживаться маточный раствор, отмыть который без значительной потери вещества не удается. Размер кристаллов, выделяющихся при перекристаллизации, зависит от скорости охлаждения растворов. Если раствор охлаждается медленно, кристаллы растут постепенно и могут достигнуть большого размера; при быстром охлаждении образуются мелкие кристаллы. Для быстрого охлаждения раствора кристаллизатор или другой приемник помещают в холодную воду, снег или лед. Чем ниже температура, до которой охлаждают раствор, тем большее количество кристаллов выпадает в осадок. Если вещество при перекристаллизации дает очень мелкие кристаллы, которые образуют густую кашу, прочно удерживающую маточный раствор, а с ним и растворенные примеси, после фильтрования процесс охлаждения замедляют (для этого колбу-приемник с горячим раствором оборачивают полотенцем) и оставляют стоять при комнатной температуре для вызревания образующихся кристаллов.

Для более полного выделения осадка из охлажденных ненасыщенных растворов рекомендуется создать центры кристаллизации, внеся в раствор небольшой кристаллик осаждаемого вещества. Центрами кристаллизации могут послужить твердые кусочки, стираемые с поверхности стеклянной палочки или стенки сосуда при трении о стенку сосуда. Выделение кристаллов хорошо растворимого вещества может быть достигнуто также при связывании воды в растворе путем добавления к нему безводного этилового спирта (очищаемое веществ не должно растворяться в спирте), однако большие порции добавляемого спирта могут привести к осаждению примесей.

После окончания кристаллизации выпавший продукт отделяют от маточного раствора. В том случае, когда необходимо ускорить процесс фильтрования, его проводят при пониженном давлении, используя прибор, состоящий из фарфоровой воронки Бюхнера и колбы Бунзена (рисунок 1). Если пониженное давление создается с помощью водоструйного насоса, то между последним и колбой Бунзена помещают склянку, которая предохраняет фильтрат от попадания в него воды. При отсасывании осадков с использованием вакуума колбу Бунзена обертывают плотной тканью, полотенцем или помещают в специальный ящик.

Помещенный на дно воронки фильтр слегка смачивают растворителем и следят, чтобы при включении насоса он плотно прилегал ко дну воронки. Если фильтр положен хорошо, то слышится спокойный шумящий звук, в

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

противном случае звук свистящий. Затем, не выключая насоса, в воронку до половины ее высоты наливают фильтруемую жидкость. В колбе Бунзена создается разрежение, и жидкость из воронки перетекает в колбу. В воронку добавляют новые порции жидкости и продолжают отсасывание до тех пор, пока с конца воронки не перестанет капать жидкость.

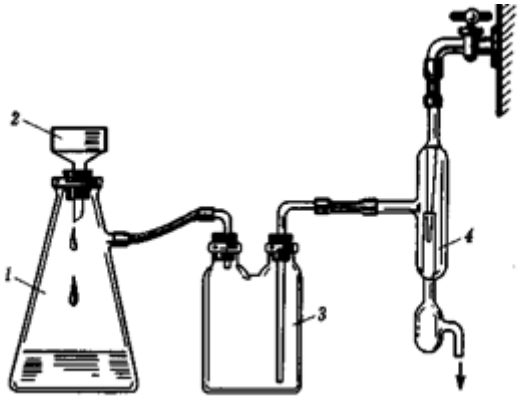


Рисунок 1 – Фильтрование при пониженном давлении:
1 – колба Бунзена; 2 – воронха Бюхнера; 3 – предохранительная склянка;
4 – водоструйный насос

Кристаллы тщательно промывают на фильтре небольшими порциями холодного чистого растворителя. Назначение промывки – отделение маточного раствора и удаление адсорбированных на поверхности кристаллов примесей. Для охлаждения промывной жидкости используют лёд, снег или охлаждающие смеси.

После выключения насоса вещество вместе с фильтром переносят на фильтровальную бумагу и подсушивают.

Не рекомендуется использовать эту установку для высушивания осадка взрывчатых и взрывоопасных веществ (например, $KClO_3$).

Для отделения осадка также используют бумажные фильтры или фильтры Шотта (рисунок 2) с пластинками из прессованного мелкораздробленного стекла с разным размером пор в зависимости от размеров кристаллов вещества.

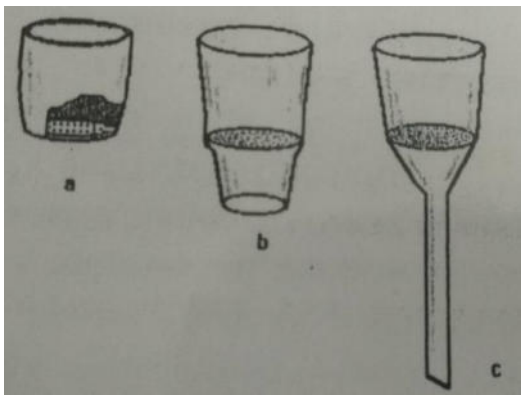


Рисунок 2 – Приспособления для фильтрования:
a – тигель Гуча; b – тигель Шотта; c – воронка Шотта

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Выделенный кристаллический продукт после фильтрования и промывки подвергают сушке. Способ высушивания определяется в первую очередь свойствами вещества. Многие негигроскопичные вещества можно сушить на воздухе при комнатной температуре, распределяя их тонким слоем на пористой подложке. Для защиты от пыли и механических загрязнений сохнущее вещество рекомендуется накрыть листом фильтровальной бумаги.

Значительно ускоряется процесс сушки при нагревании вещества в сушильном шкафу. При выборе температурного режима сушки следует учитывать возможность возгонки, разложения или окисления вещества при повышенной температуре. Например, при нагревании кристаллогидратов можно получать модификации с меньшим содержанием кристаллизационной воды, а некоторые гидратированные оксиды – частично обезвоживать. ***Максимальная температура высушивания должна быть на 30-40 °С ниже температуры плавления или разложения вещества.***

Вещество в сушильный шкаф помещают в фарфоровых чашках или стеклянных чашках Петри. Чтобы предотвратить образование на поверхности вещества корки, в процессе сушки вещество следует неоднократно перемешивать. Сушить на бумаге в сушильном шкафу не рекомендуется, т.к. бумага может пропитаться солью и тогда при высыхании образуется неотделимая от нее корка соли.

Сильно гигроскопичные и неустойчивые к нагреванию вещества сушат в эксикаторах над осушителями, в качестве которых можно использовать H_2SO_4, NaOH, $CaCl_2$, CaO, силикагель, или в вакуум-эксикаторах.

Вещества, легко теряющие свою кристаллизационную воду, иногда сушат между листами фильтровальной бумаги. С этой целью вещество помещают между двумя листами фильтровальной бумаги, с двух сторон накладывают сухие листы фильтровальной бумаги и отжимают, периодически меняя внешние листы, пока они не перестанут впитывать воду.

Обычный метод контроля окончания сушки – сушка до постоянной массы.

Необходимо помнить, что после отделения осадка оставшийся маточный раствор все еще будет насыщенным при данной температуре. Для уменьшения потерь при перекристаллизации из этого раствора можно дополнительно выделить некоторое количество растворенного вещества или путем более сильного охлаждения или путем упаривания с последующим отделением кристаллов. Для более тщательной очистки вещества перекристаллизацию проводят несколько раз.

Если в растворе находятся два или несколько веществ в сравниваемых количествах, то они могут быть разделены дробной кристаллизацией. Возможность такого разделения веществ объясняется неодинаковой растворимостью их при различных температурах.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лабораторная работа 1

Перекристаллизация веществ из водных растворов

Цель работы: отработать технику очистки веществ перекристаллизацией их из водного раствора.

Оборудование и материалы: Весы технические, электроплитка, холодная водяная баня или кристаллизатор с кусками колотого льда или снегом, вакуумный водоструйный насос, колба Бунзена, воронка Бюхнера, чашка Петри, сушильный шкаф, прогретый до температуры 100-150 ^{0}C, конические колбы из термостойкого стекла емкостью 100 мл, воронка (d = 70 мм), мерный цилиндр емкостью 25 или 50 мл, часовое стекло, стеклянная палочка, фильтровальная бумага, ножницы, бумажный фильтр «синяя лента», калий хлористый, концентрированная соляная кислота (плотность 1,19 г/мл), дихромат калия, хлорид аммония, декагидрат тетрабората натрия, декагидрат карбоната натрия, пентагидрат сульфата меди (II).

Индивидуальные задания

1. Перекристаллизация хлорида калия из водного раствора

Ход работы. Работа проводится в несколько этапов. При оформлении работы дайте название этапам и кратко опишите манипуляции и наблюдения за происходящим в растворе изменениями.

I этап. В двух конических колбах емкостью 100 мл приготовьте одним из известных вам способов по 50 мл насыщенного при 80-90 °C раствора соли хлористого калия.

Растворимость хлорида калия (в г/100 г воды) при температуре:

Температура растворителя	10^0	20^0	30^0	40^0	50^0	60^0	70^0	80^0	90^0
Масса KCl	31,0	34,0	37,0	40,0	42,6	45,5	48,1	51,1	54,0

II этап. Соблюдая соответствующие правила, горячий раствор профильтруйте через бумажный фильтр «синяя лента» в другую коническую колбу. Если маточный раствор быстро остывает, периодически подогревайте его на плитке, не допуская кипения. Воронку во время фильтрования прикрывайте часовым стеклом.

III этап. Проведите насыщение раствора ионами хлора: маточный раствор хлористого калия разбавьте $HCl_{конц}$ в отношении 1:1

IV этап. ***После насыщения соляной кислотой все этапы работы проводить в вытяжном шкафу!!!*** Одну из колб оставляем остывать при

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

комнатной температуре, другую – помещаем в холодную водяную баню. Отмечаем наблюдение по форме, размерам и количеству образовавшихся кристаллов.

V этап. Выпавшие кристаллы хлорида калия отделите от маточного раствора фильтрованием под вакуумом (для этого соберите прибор для фильтрования, как указано на рисунке 1). Включите насос и сразу начинайте переносить раствор на фильтр. После окончания фильтрования кристаллы на фильтре осторожно промойте малыми порциями холодного растворителя. Если нет возможности работать под вакуумом, отделите кристаллы фильтрованием через бумажный фильтр.

VI этап. Перенесите очищенное вещество в чашку Петри, которую необходимо заранее взвесить. Хлористый калий можно сушить в сушильном шкафу, разогретом до температуры 100 - 150 °С. Высушивать кристаллы необходимо до постоянной массы.

VII этап. Завершающим этапом перекристаллизации хлористого калия является его прокаливание в муфельной печи до начала красного каления. В данной работе этот этап выполняется условно.

2. Перекристаллизация дихромата калия, хлорида аммония, декагидрата тетрабората натрия (буры), декагидрата карбоната натрия (кристаллической соды).

На основании справочных данных о зависимости растворимости этих веществ от температуры обоснуйте выбор для их очистки следующей схемы:

- приготовление насыщенного при повышенной температуре раствора;
- быстрое фильтрование раствора, его охлаждение;
- отделение образовавшихся кристаллов от маточного раствора;
- промывание;
- сушка.

Ход работы. Для проведения перекристаллизации по этой схеме определите массу воды, требуемую для приготовления насыщенного при 60 °С раствора, исходя из заданной массы очищаемой соли. Проведите фильтрование горячего раствора небольшими порциями на воронке для горячего фильтрования, не допуская его охлаждения и выделения кристаллов на фильтре. Если кристаллы все же выделяются, переведите их в раствор, растворяя небольшими порциями горячей воды. Позже эту воду следует испарить, так как иначе снижается выход чистого вещества. При отсутствии воронки для горячего фильтрования используйте стеклянную воронку, заранее подогретую и фильтруйте раствор малыми порциями, не допуская его кристаллизации на воронке.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

После отделения механических примесей охладите горячий раствор до 0 °С; проведите фильтрование при пониженном давлении; промойте вещество малыми порциями охлажденной до 0 °С воды. Количественно перенесите его в фарфоровую чашку или чашку Петри и сушите дихромат калия при 100-105°С, хлорид аммония и буру – при комнатной температуре, причем буру – в течение 2-3 дней, соду – отжимая между листами фильтровальной бумаги. Высушенное вещество соберите в сухую, заранее взвешенную пробирку с подобранной пробкой и взвесьте. Вычислите выход продукта в процентах от теоретически возможного. Очищенное вещество проверьте на наличие предполагаемых примесей, проведя соответствующие качественные реакции.

3. Перекристаллизация пентагидрата сульфата меди (II)

Учитывая справочные данные о характере зависимости растворимости веществ от температуры, обоснуйте использование для очистки следующей схемы:

– приготовление насыщенного при повышенной температуре раствора загрязненного вещества;
– его фильтрование;
– упаривание и охлаждение:
– отделение образовавшихся кристаллов от маточного раствора;
– промывание;
– сушка.

Ход работы. Для проведения перекристаллизации по данной схеме вычислите массу воды, требуемую для приготовления насыщенного при 60 °С раствора исходя из массы загрязненной соли, подлежащей очистке. Проведите фильтрование этого раствора, не допуская охлаждения: перенесите в фарфоровую чашку и упарьте на водяной бане до появления пленки на поверхности. Затем раствор охладите до 0 °С, выдерживая его на льду. Образовавшиеся кристаллы отделите на воронке Бюнхера, промойте малыми порциями заранее охлажденной до 0 °С воды, количественно перенесите в фарфоровую чашку пли чашку Петри и сушите отжимая между листами фильтровальной бумаги или в эксикаторе. Высушенный препарат перенесите в сухую, заранее взвешенную пробирку и взвесьте. Вычислите выход продукта в процентах от теоретически возможного. Проверьте очищенное вещество на наличие возможных примесей.

Лабораторная работа 2
Очистка маточного раствора от окрашенных примесей

Цель работы: освоить метод очистки водных растворов веществ от окрашивающих примесей с помощью адсорбента.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Оборудование и материалы: весы технические, кипящая водяная баня, цилиндр мерный емкостью 25 мл, 2 конические колбы емкостью 100 мл, бумажный фильтр «синяя лента», окрашенный водный раствор вещества А (в 250 мл дистиллированной воды растворить несколько кристаллов бриллиантового зеленого или метилового фиолетового до получения средней интенсивности окрашивания), порошок или таблетки активированного угля.

Задача: условно вами получен загрязненный окрашенными примесями водный раствор вещества А, подлежащего очистке перекристаллизацией. Удалите растворенные окрашенные примеси с помощью адсорбента, в качестве которого используйте активированный уголь.

Ход работы. В коническую колбу емкостью 100 мл отберите мерным цилиндром 25 мл загрязненного окрашенными примесями водного раствора вещества А. На технических весах отберите навеску 2 г порошка активированного угля и внесите ее в колбу с раствором (масса адсорбента должна составлять не более 2% от массы очищаемого раствора). Содержимое колбы осторожно перемешайте. Раствор поместите в кипящую водяную баню, кипятите в течение 5 минут, профильтруйте через бумажный фильтр «синяя лента».

При оформлении работы опишите проделанные вами манипуляции и изменения, произошедшие с раствором.

Вопросы для самоконтроля усвоения темы

1. Какие специальные наименования («марки») применяются для реактивов, вырабатываемых химической промышленностью? В чем их различие?
2. На каком явлении основан метод перекристаллизации? Дайте понятие простой и дробной перекристаллизации, метода высаливания.
3. Почему для проведения перекристаллизации многих солей рекомендуется готовить насыщенный раствор при температуре 60-70 °С, а не при комнатной температуре или температуре 90-95 °С?
4. Для какой цели насыщенные при определенной температуре растворы нагревают почти до кипения, а лишь затем фильтруют? Почему при горячем фильтровании рекомендуется пользоваться складчатым фильтром?
5. Почему при охлаждении необходимо перемешивать раствор? Как размер кристаллов влияет на чистоту препарата? До какой температуры следует охлаждать раствор? Что содержится в маточном растворе?
6. Зачем проводят вторичную перекристаллизацию? Может ли препарат содержать примеси после вторичной перекристаллизации?
7. Все ли соли можно очищать методом перекристаллизации? В чем заключается метод дробной кристаллизации? При очистке каких веществ он применяется?

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

8. В каком температурном интервале должно плавиться химически чистое вещество?

9. Какие вещества можно использовать в качестве осушителей в эксикаторах?

10. Какие требования предъявляются к растворителю, используемому для перекристаллизации веществ?

11. Каким образом проводится очистка растворов от окрашенных примесей?

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

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

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

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:

$$A = \varepsilon c l.$$

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).

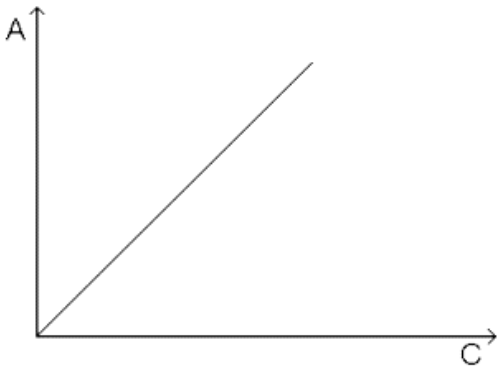


Рисунок 2.1 – Зависимость оптической плотности вещества A от концентрации C при соблюдении основного закона светопоглощения

Выбор оптимальных условий проведения фотометрических измерений. Для проведения фотометрической реакции определяемый

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

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.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

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

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

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:

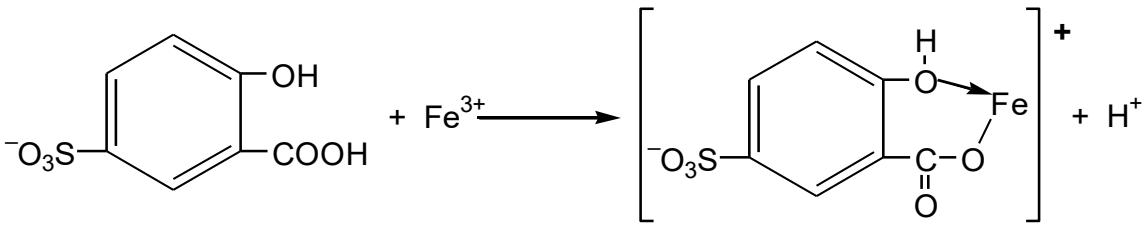
1. Сульфосалициловая кислота, 20 %-ный раствор.
2. Аммиак, 10 %-ный раствор.
3. Соляная кислота, раствор 3:2.
4. Железо-аммонийные квасцы.

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 $[Fe(SSal)_2]^-$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

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:

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

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

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 $\lambda = 510$ 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 фото-метрируемом объеме. Содержание железа (III) в пробе рассчитать по формуле:

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

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.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Контрольные вопросы

1. В чем суть колориметрических, фотометрических и спектрофотометрических методов анализа?
2. Что называют оптической плотностью раствора?
3. Приведите уравнение, связывающее коэффициент пропускания Т и оптическую плотность А.
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?

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

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:

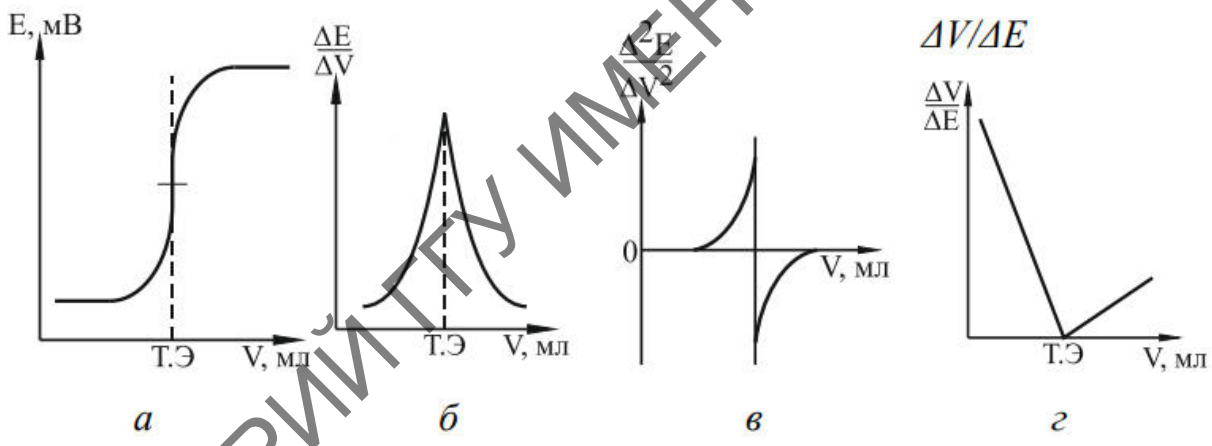
а) строя зависимость изменения потенциала от объема прибавленного титранта (интегральную кривую титрования) и находя среднюю точку участка, соответствующую вертикальному подъему кривой (рисунок 3.1, кривая а);

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

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

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

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	…

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

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:

$$m_{HCl} = 36{,}5V_1C_{NaOH}$$

$$m_{CH_3COOH} = 60(V_2 - V_1)C_{NaOH}$$

1. Сделать вывод по лабораторной работе.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Задания для закрепления материала по теме
«Растворы: классификация, способы выражения концентрации растворов»

Выберите один правильный вариант ответа

1. Массовая доля (в %) растворенного вещества в растворе, полученном при растворении 40 г нитрата серебра в 200 г воды, равна

а) 8,35
б) 10,0
в) 16,7
г) 20,0

2. Масса соли, которую необходимо растворить в 50 мл воды для приготовления 20%-ного раствора:

а) 10 г
б) 12,5 г
в) 20,0 г
г) 25,0 г

3. Из 200 г 15% - ного раствора сахарозы выпарили 50 г воды. Определите массовую долю сахарозы в оставшемся растворе (в %):

а) 11,25
б) 12
в) 20
г) 25

4. При охлаждении 150 г 40% - ного раствора вещества в осадок выпало 15 г безводного вещества. Осадок отфильтровали. Определите концентрацию полученного раствора (в %):

а) 33,3
б) 30
в) 36
г) 44,4

5. При ожогах щелочами пораженный участок кожи в течение 10-15 минут обмывают водой, а затем нейтрализуют раствором с массовой долей уксусной кислоты 2 %. Какой объем уксусной эссенции с массовой долей кислоты 60 % и плотностью 1,64 г/см^3 необходим для приготовления 500 см^3 2 %-ного раствора, если его плотность 1,05 г/см^3?

6. Сколько граммов кристаллогидрата $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ надо растворить в 800 см^3 воды, чтобы получить 10%-ный раствор Na_2SO_4? Рассчитайте титр, нормальность и молярность полученного раствора, если его плотность равна 1,1 г/ см^3.

7. Определить массовую долю $CuSO_4$ в растворе, полученном при растворении 50 г медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 450г воды. Рассчитайте титр, нормальность и молярность полученного раствора, если его плотность равна 1,2 г/см^3.

8. Навеску $KMnO_4$ массой 1,8750 г растворили в воде в мерной колбе объемом 500 мл. Вычислите нормальную концентрацию раствора для

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

окислительно-восстановительной реакции протекающей: а) в кислой среде; б) в щелочной среде.

9. Навеску вещества, массой 125 г растворили в 200 г воды при температуре 40° С с образованием насыщенного раствора. Рассчитайте растворимость вещества при данных условиях. После охлаждения до 20° С из раствора выпал осадок вещества массой 25 г. Рассчитайте массовую долю вещества в полученном при 20° С растворе.

Задачи, рекомендуемые для самоконтроля усвоения темы «Правила и техника приготовления, разбавления и смешивания растворов»

1. Как приготовить 250 г раствора NaCl 6%-ной концентрации?
2. Сколько граммов Na_2CO_3 требуется для приготовления 1 л 1н раствора?
3. До какого объема надо разбавить 50 мл 2 н раствора HCl, чтобы превратить его в 0,3 н раствор?
4. До какого объема следует разбавить 700 мл 0,2464 н раствора, чтобы получить 0,2000 н раствор? Сколько воды следует добавить при этом?
5. Вычислить молярную концентрацию 10%-ного раствора аммиака плотностью 0,958 г/см^3.
6. Сколько граммов $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ требуется для приготовления 1 л 1 М раствора?
7. Из 2,5 г Na_2CO_3 приготовлено 500 мл раствора. Рассчитать для этого раствора молярность, нормальность, титр.
8. Какова концентрация раствора по ионам NO_3^-, если концентрация $Cu(NO_3)_2$ в растворе составляет 0,1моль/дм^3 ?
9. Какова концентрация раствора ионов калия и сульфат-ионов, если концентрация K_2SO_4 в растворе составляет 0,2 моль/дм^3?

Расчетные задачи для контроля усвоения темы «Приготовление и стандартизация растворов»

Задача 1. Вычислите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, (для условия полной нейтрализации) и моляльность раствора серной кислоты, где $w(H_2SO_4)$ = 20 % и плотность раствора 1,14 г / см^3.

Задача 2. Какой объем раствора H_2SO_4 с массовой долей 30 % (р = 1219 кг/ м^3) можно приготовить из 12 кг раствора H_2SO_4 с массовой долей серной кислоты 60 % (задачу решить двумя способами).

Задача 3. Какой объем HCI с массовой долей 38% (р =1,19 г / мл) нужно взять для приготовления 1 л 2 н. раствора? Определите титр раствора.

Задача 4. Для определения содержания бария гидроксида анализируемый раствор перенесли в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

довели дистиллированной водой до метки. На титрование 5 $см^3$ полученного раствора было затрачено 14,33 $см^3$ раствора HCl молярной концентрацией 0,105 моль/л. Вычислите массу бария гидроксида в анализируемом растворе.

Задача 5. Сколько граммов H_3PO_4 содержится в растворе, если на титрование его с фенолфталеином затрачено 25,50 мл 0,2000 н раствора NaOH?

Задача 6. Для определения общей кислотности желудочного сока 5 мл сока оттитровали раствором NaOH с концентрацией 0,095 моль/л в присутствии фенолфталеина. На титрование израсходовано 2,8 мл раствора щёлочи. Рассчитайте кислотность анализируемого сока в ммоль/л.

Задача 7. Сколько граммов KOH и K_2CO_3 содержит навеска препарата технического едкого калия, если на титрование её раствора в произвольном объеме воды с фенолфталеином израсходовано 22,40 мл, а с метиловым оранжевым 25,80 мл 0,09500 н раствора HCI.

Задача 8. При титровании 25,00 мл раствора, содержащего смесь Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ с фенолфталеином израсходовано 9,46 мл, а с метиловым оранжевым 24,86 мл 0,1200 н раствора H_2SO_4. Сколько граммов Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ содержится в 250 мл раствора?

Задача 9. Какую массу дигидрата щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ нужно взять, чтобы на её титрование расходовалось 20 мл 0,1 М раствора NaOH? ($M(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)$ = 126 г/моль).

Задача 10. 9,777 г концентрированного раствора HNO_3 разбавили водой до объема 1 л в мерной колбе. На титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовано 3,40 мл 0,1040 М раствора NaOH. Определите массовую долю азотной кислоты в её концентрированном растворе.

Задача 11. На титрование 20,0 мл раствора HCl с титром, равным 0,001825 г/мл, израсходовано 23,04 мл раствора NaOH. Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора NaOH.

Задача 12. На титрование 0,2860 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ в присутствии метилового оранжевого израсходовано 24,10 мл раствора HCI. Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора HCI.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Вопросы к зачету:

1. Химические реактивы: классификация по степени воздействия на организм, по чистоте. Общие правила хранения и обращения с химреактивами.
2. Классификация лабораторной посуды по назначению (общего и спецназначения, мерная посуда) и материалу (из простого и спецстекла, кварца, фосфора). Основные правила обращения со стеклом.
3. Способы мытья химпосуды: мытьё водой, слабощелочными растворами, паром, органическими растворителями, хромовой смесью, трилоном Б. Способы холодной и горячей сушки химической посуды
4. Классификация весов: весы для грубого и точного взвешивания. Правила их установки и техника взвешивания.
5. Классификация растворов по характеру растворителя и точности выражения концентрации. Растворимость веществ, насыщенные и разбавленные растворы. Способы выражения концентрации растворов: процентные растворы (массовые, объёмные), молярные и нормальные растворы.
6. Основные требования к веществам, используемым для приготовления титрованных растворов. Стандартные (образцовые растворы).Правила приготовления растворов (насыщенных, процентных, молярных, нормальных).
7. Классификация титриметрических методов: кислотно-основной, комплексообразующий, метод осаждения, окислительно-восстановительное титрование. Способы титрования: прямое, заместительное, титрование остатка. Основные расчёты в титриметрии.
8. Выбор индикатора. Расчёт ошибки титрования.
9. Лабораторное оборудование для определения величины pH и техника его эксплуатации.
10. Нагревание, нагревательные приборы (электрические, газовые, жидкостные). Прокаливание как один из видов нагревания. Основные правила и техника нагревания и прокаливание.
11. Выпаривание и упаривание, техника операций. Современное оборудование для озоления.
12. Высушивание: вакуум-сушка, при низкой температуре, при помощи инфракрасных ламп, органических растворителей, высушивание нагреванием.
13. Средства и приборы для охлаждения, охладительные смеси.
14. Основные понятия и физические основы процессов разделения и очистки веществ. Фильтрование: основные фильтрующие материалы (сыпучие и пористые), техника фильтрования.
15. Декантация. Центрифугирование. Лабораторные центрифуги и правила их эксплуатации.
16. Перегонка: простая при атмосферном давлении, дробная, в вакууме, с водяным паром.
17. Возгонка: при атмосферном давлении, в вакууме, в токе инертного газа? С водяным паром.
18. Экстракция: основные понятия, правила подбора экстрагентов, виды экстракции.
19. Кристаллизация: техника проведения основных этапов кристаллизации, выбор растворителей. Отделение и очистка кристаллов.
20. Обзор физико-химических методов.
21. Спектроскопические методы, взаимодействие излучения с веществом
22. Основные законы фотометрии
23. Техника проведения анализа, устройство приборов, работающих в видимой области спектра
24. Основные фотометрические методики определения концентрации вещества
25. Фотометрическое титрование
26. Анализ смеси веществ. Закон аддитивности
27. Причины отклонения от закона БЛБ
28. Нефелометрия и турбидиметрия
29. Типы молекулярных орбиталей. Энергия электронных переходов
30. Качественный анализ в УФ-спектроскопии.
31. Количественный анализ в УФ-спектроскопии
32. Правила Вудворда-Физера, применение
33. Краткая теория инфракрасной спектроскопии. Молекулярные колебания
34. Источники и приемники ИК излучения, пробоподготовка

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

35. История возникновения метода хроматографии
36. Теоретические основы хроматографии
37. Классификация методов хроматографии, их характеристика
38. Электрохимические методы анализа, их классификация.
39. Потенциометрия.
40. Виды электродов. Измерение pH
41. Потенциометрическое титрование
42. Общая характеристика метода вольтамперметрии
43. Полярографической волна. Стадии восстановления ионов
44. Количественный и качественный полярографический анализ
45. Основные понятия и законы кондуктометрии
46. Теория Дебая – Хюккеля и электропроводность растворов
47. Измерение электропроводности растворов электролитов

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ