

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Г. М. Курунина

**Лабораторный практикум
по физико-химическим методам анализа
материалов**

Электронное учебное пособие



Волжский

2021

УДК 543.2(07)
ББК 24я73
К 938

Р е ц е н з е н т ы:

заведующий лабораториями Регионального Научно-технического центра
Schlumberger Company, к.х.н., доцент

Паришин Г. Ю.;

филиал Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Национальный исследовательский
университет «МЭИ» в г. Волжском, доцент кафедры «Электроэнергетика и
электротехника», к.т.н.

Байдакова Н.В.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Курунина, Г. М.

Лабораторный практикум по физико-химическим методам
анализа материалов [Электронный ресурс] : учебное пособие /
Г.М. Курунина ; Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации, ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО ВолгГТУ. –
Электрон. текстовые дан. (1 файл: 2,1 МБ). – Волжский, 2021. – Режим
доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-4063-4

В представленном учебном пособии приведен теоретический материал по
темам курса, таким как гравиметрический анализ, титриметрический анализ,
кондуктометрический, фотометрический метод анализа, рефрактометрический
метод анализа, метод дифференциально термического анализа, жидкостная
хроматография. После краткого рассмотрения темы приведена лабораторная
работа. Это позволит студенту самостоятельно изучить материал,
сформулировать выводы и ответить на контрольные вопросы. Учебное пособие
предназначено для студентов, изучающих дисциплину «Физико-химические
методы анализа материалов», обучающихся на очной и заочной формах обучения
по направлению подготовки 08.03.01 «Строительство».

Ил. 25, табл. 14, библиограф.: 8 назв.

ISBN 978-5-9948-4063-4

© Волгоградский государственный
технический университет, 2021

© Волжский политехнический
институт, 2021

	Содержание	Стр.
	Введение	4
1	Гравиметрический метод анализа	5
	Лабораторная работа 1. Определение содержания железа в растворе методом осаждения	7
2	Титриметрический метод анализа	11
2.1	Комплексонометрия. Комплексонометрическое титрование	12
2.2	Определение общей жесткости воды комплексонометрическим методом	15
	Лабораторная работа 2. Определение общей жёсткости воды	16
3	Кондуктометрический метод анализа	18
3.1	Удельная электропроводность	18
3.2	Эквивалентная электропроводность	21
3.3	Виды кондуктометрического метода анализа	25
	Лабораторная работа 3. Определение содержания кислот методом кондуктометрического титрования	33
4	Рефрактометрический метод анализа	36
	Лабораторная работа 4. Определение удельной и молярной рефракции растворов	41
5	Фотоколориметрический метод анализа	45
5.1	Основной закон фотоколориметрии	45
5.2	Законы фототока	50
5.3	Разновидности фотоэлементов	56
	Лабораторная работа 5. Проверка закона Бугера-Ламберта-Бера	60
6	Метод дифференциально термического анализа	65
7	Хроматографические методы анализа	69
	Список использованной литературы	75

Введение

Для комплексного изучения строительных материалов применяют физико-химические методы исследования. Использование таких методов позволяет углубленно изучать состав, структуру и свойства строительных материалов и изделий.

В практикуме рассмотрены теоретические сведения об общих методах химического анализа, необходимые для приобретения практических навыков в проведении химического анализа сырья, полупродуктов и готовых изделий.

Предлагаемое учебное пособие посвящено вопросам, связанным с гравиметрическим методом анализа, титриметрическим методом, в частности комплексометрическое титрование. Группа инструментальных методов анализа представлена кондуктометрическим методом, рефрактометрическим методом, фотоколориметрическим методом, методом дифференциально термического анализа, хроматографическими методами анализа. Некоторые темы содержат лабораторные работы и контрольные вопросы к ним. Теоретический материал позволит подготовиться к контрольным вопросам.

Выполнение лабораторных работ обеспечит возможность непосредственно изучить свойства некоторых строительных материалов и особенности их применения.

1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

В гравиметрическом анализе используют прямое измерение массы вещества при помощи взвешивания, поэтому этот метод является абсолютным.

Определяемую составную часть выделяют либо в чистом виде, либо в виде соединения. Основным измерительным прибором являются аналитические весы. Гравиметрический анализ основан на законе сохранения массы вещества, законе постоянства состава и законе эквивалентов.

Гравиметрическое определение зависит от структуры осадка и размера его частиц, которые, в свою очередь, зависят от природы соединения и условий формирования осадка.

Гравиметрический метод обеспечивает высокую точность, не требует сложной аппаратуры и доступен для любой химической лаборатории, но определения требуют больших затрат времени.

Гравиметрические определения делят на три вида:

1. Определяемую составную часть выделяют и взвешивают.
2. Определяемую составную часть удаляют, а остаток взвешивают.
3. Определяемую составную часть превращают в химическое соединение – гравиметрическую форму – и взвешивают.

Третий тип определения является наиболее распространенным.

В ходе гравиметрического анализа определяемое вещество переводят в малорастворимое соединение (используется метод осаждения). Осадок выделяют, высушивают, прокаливают и взвешивают.

В ходе определения можно выделить две формы вещества: осаждаемую и гравиметрическую (весовую):

- соединение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора, называется осаждаемой формой;
- соединение, в виде которого происходит взвешивание, называется гравиметрической формой или весовой.

Вещество в осаждаемой форме должно обладать малой растворимостью, образовывать крупные кристаллы (такой осадок не забивает поры фильтра), мало адсорбировать из раствора посторонние вещества и легко отмывать от различных загрязнений, легко и полностью превращаться в вещество в весовой форме.

Вещество в весовой форме должно точно соответствовать по составу химической формуле, быть достаточно химически устойчивым, содержание определяемого элемента в весовой форме должно быть как можно меньшим.

Гравиметрические методы, связанные с получением осадков, включают следующие операции.

1. Отбор средней пробы. 2. Расчет навески. 3. Взятие навески. 4. Растворение навески. 5. Осаждение. 6. Фильтрование и промывание осадка. 7. Высушивание, озоление и прокаливание осадка. 8. Расчет результатов анализа.

Осадок образуется только тогда, когда концентрация раствора становится выше концентрации насыщенного раствора, т.е. из пересыщенного раствора.

Пересыщенные растворы термодинамически неустойчивы (метастабильны) и самопроизвольно выделяют осадки.

Пересыщенные растворы характеризуются степенью пересыщения P :

$$P = (c - S) / S$$

c – концентрация кристаллизующегося вещества в растворе,

S – растворимость.

Если величина P велика, обычно образуется аморфный осадок, если величина P мала, то при прочих равных условиях, образуется кристаллический осадок.

Соосаждение – выпадение в осадок вместе с осаждаемым соединением каких-либо посторонних веществ, которые в условиях анализа являются растворимыми и применяемым реагентом не осаждаются.

По механизму захвата посторонних веществ различают несколько видов соосаждения: адсорбция, окклюзия и изоморфизм (образование твердого раствора).

Адсорбция – это поглощение примесей из раствора поверхностью осадка.

Окклюзия – это захват посторонних ионов в процессе образования осадка.

Изоморфизм – это образование смешанных кристаллов.

Кристаллические осадки осаждают из горячих разбавленных растворов медленным прибавлением разбавленного раствора реактива–осадителя при постоянном перемешивании. Полученную суспензию оставляют на несколько часов на кипящей водяной бане для созревания осадка и фильтруют.

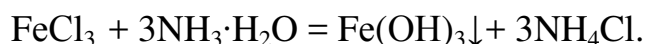
Аморфные осадки осаждают из горячих концентрированных растворов быстрым прибавлением концентрированного раствора реактива–осадителя при постоянном перемешивании. Полученную суспензию разбавляют горячей водой (100-150 мл) и сразу фильтруют.

Лабораторная работа 1

Определение содержания железа в растворе методом осаждения

Необходимые реактивы и посуда: воронка, стеклянные стаканы на 200-250 мл, тигли, фильтровальная бумага, стеклянная палочка, раствор FeCl₃, раствора аммиака 10%-ный, плитка, азотная кислота конц., 2%-ный раствор нитрата аммония, нитрат серебра AgNO₃, эксикатор, сушильный шкаф.

При гравиметрическом определении железа в растворе FeCl₃ его осаждают действием раствора аммиака:



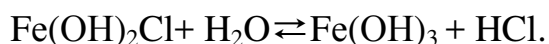
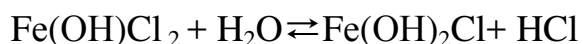
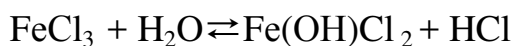
При прокаливании осадка Fe(OH)₃ превращается в оксид железа (III):



Так как полученный гидроксид железа (III) представляет собой типичный аморфный осадок, легко образующий коллоидные растворы, то

осаждение следует вести при нагревании и в присутствии электролита-коагулянта.

При нагревании в растворах соли трехвалентного железа сильно гидролизуются с образованием основных солей, а затем и гидроксида по уравнениям:

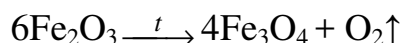


Образующиеся при этом осадки слизистой консистенции, плотно прилипающие к дну и стенкам стакана, очень плохо отфильтровываются и промываются, поэтому необходимо предотвратить их выпадение. Это достигается подкислением раствора перед нагреванием, что приведет к подавлению гидролиза.

В дальнейшем кислота нейтрализуется аммиаком, образующаяся при этом соль аммония играет при осаждении роль электролита-коагулянта.

При промывании осадка особенно тщательно надо удалить ионы Cl^- , т.к. они могут образовывать с ионом Fe^{3+} при прокаливании летучий хлорид железа FeCl_3 ; вследствие чего часть железа будет потеряна.

Осадок прокаливают при температуре $800\text{--}900^\circ\text{C}$ около $0,5\text{--}1$ часа. При слишком сильном и длительном прокаливании происходит частичное восстановление оксида железа:



Порядок выполнения работы

Получить у лаборанта стаканчик с анализируемым раствором FeCl_3 . Добавить $1\text{--}1,5 \text{ см}^3$ концентрированной азотной кислоты для подавления гидролиза и окисления ионов железа (II).

Затем раствор нагреть на электроплитке практически до кипения (но не кипятить!). К горячему раствору по каплям добавляют раствор осадителя

(10%-ный раствор аммиака) до появления слабого, но ясного запаха аммиака. После чего содержимое стакана хорошо перемешивают стеклянной палочкой и для уменьшения адсорбции добавляют около 100 мл горячей дистиллированной воды.

Раствор перемешивают и выдерживают 2-3 минуты, затем проводят проверку на полноту осаждения осторожным добавлением 1-2 капель раствора осадителя.

После этого приступают к фильтрованию осадка. Фильтровать следует через фильтр средней плотности (белая лента) или более рыхлый (красная лента). Сложенный фильтр вкладывают в воронку и смачивают несколькими каплями дистиллированной воды.

Прозрачную жидкость над осадком сливают по стеклянной палочке с «носика» стакана на фильтр, заполняя его на три четверти. После сливания жидкости приступают к промыванию осадка декантацией. Для этого в стакан с осадком добавляют 30-40 мл промывной жидкости (горячий 2%-ный раствор нитрата аммония), перемешивают и дают отстояться, затем сливают прозрачную жидкость над осадком по стеклянной палочке на фильтр. Эту операцию повторяют несколько раз.

После окончания декантации осадок перемешивают с небольшим количеством промывной жидкости и переносят на фильтр. Частицы осадка, оставшиеся на дне и стенках стакана, а также на стеклянной палочке, снять кусочком беззольного фильтра и поместить в фильтр, находящийся в воронке. Осадок на фильтре промывают до полного удаления ионов хлора. Для проверки полноты промывания несколько капель фильтрата собирают в пробирку и добавляют 1-2 капли раствора нитрата серебра AgNO_3 . Если раствор мутный, то операцию промывания повторяют. Воронку с фильтром подсушивают в сушильном шкафу и еще слегка влажным вместе с фильтром переносят в прокаленный до постоянной массы предварительно взвешенный тигель. Тигель с осадком переносят в муфельную печь, нагретую до 360–400°C, и проводят озоление фильтра, не допуская его воспламенения. После

озоления тигель прокаливают 30–40 минут при 900–1000°С. После этого тигель вынимают, охлаждают в эксикаторе, а затем взвешивают на аналитических весах. Прокаливание по 10–15 минут повторяют до получения постоянной массы (т.е. разница между двумя последовательными взвешиваниями не должна превышать 0,0001 г).

Массу железа (г), рассчитывают по формуле:

$$m(Fe) = m(Fe_2O_3) \cdot F; \quad (1)$$

где $m(Fe_2O_3)$ – масса, полученного осадка, г;

$$F = \frac{2 \cdot M(Fe)}{M(Fe_2O_3)}. \quad (2)$$

Ошибку определения рассчитывают по формулам:

Абсолютная ошибка: $D = m_{(истин.)} - m_{(найд)}$;

Относительная ошибка: $D_{отн.} = \frac{D \cdot 100 \%}{m_{(ист.)}}$

Результаты измерений и вычислений сводят в таблицу 1.

Таблица 1 – Результаты расчетов лабораторной работы 1

Масса пустого тигля, г	Масса тигля с прокаленным осадком, г	Масса осадка, г	Содержание железа в растворе FeCl ₃ , г	Дабс, г	Дотн, %

Контрольные вопросы

1. Сущность гравиметрического метода анализа.
2. В чем заключается метод осаждения, выделения и отгонки?
3. Какие требования к осадкам предъявляют в гравиметрии?
4. Какие виды соосаждения вы знаете?
5. В чем отличие кристаллических осадков от амфотерных?

6. Что такое гравиметрический фактор, как он рассчитывается?
7. Как правильно промыть осадок?
8. Как рассчитать содержание железа в растворе?
9. Из каких растворов осаждают аморфные растворы?
10. Каким раствором проверяют полноту промывания?

2. Титриметрический метод анализа

Титриметрический анализ основан на точном измерении объемов веществ, вступающих в химическую реакцию. В титриметрии используют реакции всех типов: с переносом протона, электрона, электронной пары, а также процессы осаждения.

Таблица 2 - Классификация титриметрических методов

Метод	Титранты	Тип реакции
1 Нейтрализация, или кислотно-основное титрование	HCl, NaOH, Na ₂ CO ₃	Кислотно-основной $H^+ + OH^- = H_2O$
2 Комплексометрия	Трилон Б (ЭДТУ)	Комплексообразование $M + L = ML$
3 Оксидиметрия, или окислительно- восстановительное титрование	KMnO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , Na ₂ S ₂ O ₃	Окислительно- восстановительный $aOX_1 + bRed_2 =$ $aRed_1 + bOX_2$
4 Осаждение	AgNO ₃ , KSCN	Осаждение труднорастворимых солей: $M + X = MX \downarrow$

В этом методе используют растворы реактивов точно известной концентрации – титранты. Процесс медленного прибавления титранта к раствору определяемого вещества называется титрованием. Момент титрования, когда количество прибавленного титранта становится эквивалентным количеству определяемого вещества, называется

эквивалентной точкой титрования или точкой эквивалентности (ТЭ). Её определяют с помощью индикатора или по изменению физико-химических характеристик титруемого раствора. Метод отличается быстротой и точностью полученных результатов.

Для титриметрического определения необходимо, чтобы раствор титранта был стандартизирован. Под стандартизацией раствора титранта понимают установление его точной концентрации с относительной погрешностью, обычно не превышающей 0,1%. Титрант с известной концентрацией называют стандартным раствором. По способу приготовления различают первичные и вторичные стандартные растворы.

Первичный стандартный раствор готовят растворением точного количества чистого химического вещества известного стехиометрического состава в определенном объеме растворителя. Вторичный стандартный раствор получают следующим образом: готовят раствор с концентрацией, близкой к желаемой, и определяют (стандартизируют) его концентрацию по подходящему первичному стандартному раствору.

Для приготовления многих стандартных растворов можно воспользоваться фиксанами. Фиксанал представляет собой ампулу, в которой запаяно точно известное количество стандартного вещества или раствора. Чтобы получить раствор известной концентрации, нужно разбить ампулу над специальной воронкой с пробивным устройством, перенести содержимое ампулы в мерную колбу подходящего объема и разбавить его водой до метки. Чтобы исключить случайные погрешности, следует стандартизировать даже приготовленный таким образом раствор и периодически повторять стандартизацию (за исключением тех случаев, когда известно, что раствор совершенно устойчив).

2.1. Комплексометрия. Комплексометрическое титрование

Сущность метода комплексометрии состоит в образовании в процессе титрования внутри комплексного соединения определяемого катиона с

молекулой титранта. Метод отличается простотой выполнения, быстротой анализа и высокой точностью полученных результатов.

Для прямого титрования катионов используют специальные индикаторы – органические красители, образующие с катионами окрашенные комплексные соединения, которые менее прочны, чем соединения этих катионов с ЭДТА. Перед титрованием к раствору соли металла добавляют индикатор, при этом образуется определенной окраски комплекс с металлом. Затем раствор титруют трилоном Б, и индикатор вытесняется из его комплекса с катионом. В точке эквивалентности катионы полностью связываются трилоном Б, а индикатор полностью высвобождается. Поскольку свободный индикатор имеет иной цвет, чем в комплексе с катионом, в точке эквивалентности происходит изменение цвета раствора.

При комплексонометрическом титровании используют следующие индикаторы:

- мурексид (пурпурат аммония) – переход окраски от красной к сине-фиолетовой;
- эриохром черный Т – переход окраски от винно-красной к синей.

Эквивалентная точка титрования определяется с помощью металлоиндикаторов.

Металлоиндикатором называют индикатор, изменяющий окраску в зависимости от концентрации иона металла (обычно это органическое соединение).

Металлоиндикаторы делят на две группы.

Первая группа – индикаторы, которые сами не имеют окраску, но образуют с ионами металлов окрашенные комплексы.

Вторая группа – органические соединения, содержащие в своих молекулах хромофорные (окрашенные) группы и образующие с ионами металла внутрикомплексные соединения, по цвету отличающиеся от самих индикаторов. Их называют металлохромными.

Комплексоны представляют собой производные аминополикарбоновых кислот. Распространенным комплексоном является этилендиаминтетрауксусная кислота (комплексон II), но наиболее часто на практике применяют хорошо растворимую её динатриевую соль (синонимы: Трилон Б, Комплексон III, ЭДТА, ЭДТУ). Комплексон I – нитрилотриуксусная кислота $N(CH_2COOH)_3$.

При комплексонометрическом титровании большинство ионов металлов определяют прямым титрованием (≈ 30), но кроме этого используют обратное, вытеснительное и косвенное титрование.

Поскольку многие металлоиндикаторы являются одновременно и рН-индикаторами и изменяют свою окраску при изменении концентрации ионов водорода, перед титрованием в растворе необходимо устанавливать определенное значение рН. Так как во время титрования концентрация ионов водорода повышается, для сохранения постоянного значения рН следует использовать соответствующую буферную смесь. Многие ионы металлов титруют раствором трилона Б в щелочной среде, поэтому перед титрованием в раствор вводят аммиачную буферную смесь (рН = 8–10).

Трилон Б (комплексон III) – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты образует с катионами металлов растворимые в воде внутрикомплексные соединения хелатного типа. Эти комплексы обладают различной прочностью и образуются при определенных значениях рН. Катионы кальция и магния относятся к числу катионов, с которыми трилон Б образует эти комплексы в щелочной среде (рН = 9–10). Если в раствор, содержащий катионы кальция и магния, ввести индикатор, то сначала образуется непрочное соединение индикатора с этими ионами.

Примером использования комплексонометрического метода в анализе воды является определение общей жесткости, ионов кальция, магния, содержания в воде железа.

2.2. Определение общей жесткости воды комплексонометрическим методом

Различают общую, временную и постоянную жесткость воды. Общая жесткость обусловлена присутствием в воде растворимых солей кальция и магния. Временная – обусловлена наличием в воде гидрокарбонатов кальция и магния. Она называется временной, так как устраняется при кипячении. Постоянная (некарбонатная) жесткость вызвана присутствием других растворимых солей кальция и магния. Понятие жесткости отражает содержание разных элементов в растворе, поэтому ее принято выражать в ммоль-экв/л. При жесткости до 4 ммоль-экв/л вода считается мягкой, от 4 до 8 ммоль-экв/л – средней жесткости, от 8 до 12 ммоль-экв/л – жесткой, более 12 – очень жесткой.

При добавлении трилона Б к такому окрашенному раствору все ионы кальция и магния, прежде связанные с индикатором, свяжутся с трилоном Б. В эквивалентной точке произойдет изменение окраски, при определенном значении рН, свидетельствующее о вытеснении индикатора в свободном виде. В качестве индикаторов для определения кальция и магния могут быть взяты эриохром черный Т и хромовый темно-синий.

Общая жесткость варьирует в широких пределах в зависимости от типа породы и почв, слагающих бассейн водосбора, а также от сезона года. От содержания в воде кальция и магния зависят ее вкусовые качества.

Жесткость воды влияет на расход несинтетических моющих средств, например, хозяйственного мыла. Это происходит из-за того, что жирные кислоты вступают в реакцию с ионами кальция и магния и не участвуют в пенообразовании. Поэтому при стирке белья в жесткой воде приходится добавлять больше моющего средства.

При большом значении жесткости в воде легко образуется мутный осадок. Подаваемая в водопроводные трубы, такая вода быстро изнашивает водопроводные краны и трубопроводы.

При кипячении постоянная жесткость не устраняется, но при выпаривании на стенках сосуда образуются в виде накипи малорастворимые осадки типа CaSO_4 .

Соли MgCl_2 , CaCl_2 , MgSO_4 , содержащиеся в воде с постоянной жесткостью, вызывают коррозию стальных конструкций.

В строительной практике необходимо учитывать жесткость воды, контактирующей с бетоном, так как и MgCl_2 , и MgSO_4 вызывают коррозию бетона. Использование жесткой воды для промышленных целей возможно в ряде случаев только после устранения жесткости (т.е. после умягчения воды).

Жесткость воды выражают числом миллимоль эквивалентов кальция и магния в 1 литре воды (ммольэкв./л). Комплексометрическое определение общей жесткости воды основано на способности ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} образовывать в щелочной среде ($\text{pH}=10$) прочные комплексы с ЭДТА. При этом сначала образуется комплекс с ионом Ca^{2+} , а затем с ионом Mg^{2+} , т.к. константы нестойкости этих комплексов соответственно равны $2 \cdot 10^{-11}$ и $2 \cdot 10^{-9}$.

Лабораторная работа 2

Определение общей жесткости воды

Необходимые реактивы и посуда: раствор ЭДТА (трилон Б), аммиачный буферный раствор, индикатор эриохром черный Т, вода, конические колбы на 100 мл, бюретка на 25 мл, воронка.

Порядок выполнения работы

1. В три конические колбы отобрать по 100 мл анализируемой пробы.
2. Добавить в каждую колбу по 10-15 мл аммиачного буферного раствора и сухой индикаторной смеси эриохрома черного Т размером с 1,5 спичечных головки. Хорошо перемешать. Проба окрашивается в интенсивный вишневый цвет.
3. Титровать раствором трилона Б эквивалентной концентрации $C_{\text{Э}} = 0,05$ моль/л медленно по каплям до перехода вишневой окраски в темно-синюю.

Подождать 2 минуты и убедиться, что вишневая окраска не возобновляется. Иначе – добавить еще каплю титранта.

4. Титрование повторяют 3 раза. Для расчетов берут средний объем раствора ЭДТА, затраченный на титрование воды. Жёсткость воды вычисляют по формуле:

$$Ж = \frac{V(\text{ЭДТА}) \cdot C_{\text{н}}(\text{ЭДТА}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}. (3)$$

Ошибку определения рассчитывают по формулам:

Абсолютная ошибка: $D = Ж_{(\text{истин.})} - Ж_{(\text{найд.})}$;

Относительная ошибка: $D_{\text{отн.}} = \frac{D \cdot 100\%}{Ж(\text{ист.})}$

Результаты измерений и вычислений сводят в таблицу 3.

Таблица 3 – Результаты измерения жесткости

Объём воды, взятый для анализа мл	Эквивалентная концентрация раствора ЭДТА, моль/л	Объём раствора ЭДТА, пошедший на каждое титрование, мл	Средний объём раствора ЭДТА, мл	Жёсткость воды (найденная), ммольэкв./л	Жёсткость воды (истинная), ммольэкв./л	Дотн., %
		$V_1 =$ $V_2 =$ $V_3 =$				

Контрольные вопросы

1. Применение реакций комплексообразования в химическом анализе.
2. Комплексометрическое титрование. Сущность и методы.
3. Сущность комплексометрического метода анализа. Понятие о комплексонах.
4. Фиксирование точки конца титрования методом комплексометрии. Металлоиндикаторы. Механизм изменения окраски металлоиндикаторов.
5. Влияние рН раствора на устойчивость комплексов и на металлоиндикаторы.

6. Определение общей жесткости воды. Где используют воду разной жесткости?
7. Что такое карбонатная жесткость.
8. Методы устранения жесткости воды.
9. По каким формулам производят расчет жесткости? Поясните значения жесткости, которую вы получили в результате ваших опытов.
10. Какую воду используют для приготовления строительных смесей?

3. Кондуктометрический метод анализа

3.1. Удельная электропроводность

Все растворы веществ в зависимости от того, проводят они электрический ток или нет, делятся на электролиты (проводят электрический ток) и неэлектролиты (не проводят электрический ток).

Общей электрической проводимостью называют способность вещества пропускать электрический ток под действием напряжения. Общей электропроводностью называется величина, обратная сопротивлению:

$$W = \frac{1}{R}, \quad (4)$$

где W – общая электропроводность;

R – сопротивление.

Известно, что сопротивление однородного линейного проводника зависит от его длины и площади поперечного сечения:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad \Rightarrow \quad \rho = R \cdot \frac{S}{l}, \quad (5)$$

где l – расстояние между электродами;

S – площадь поперечного сечения;

ρ – удельное сопротивление;

χ – удельная электропроводность.

Удельная электропроводность равна обратному удельному сопротивлению:

$$\chi = \frac{1}{\rho}. \quad (6)$$

Уравнение (2) подставляем в уравнение (3) и получаем:

$$\chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}, \quad (7)$$

где l – расстояние между электродами;

S – площадь поперечного сечения;

l/S – постоянная сосуда.

За единицу электрической проводимости взят сименс (См). В системе СИ сименс равен электрической проводимости проводника сопротивлением в 1 Ом. Размерность удельной электропроводности (χ) - [См·м⁻¹] или [Ом⁻¹ м⁻¹] (в системе СИ), [См·см⁻¹] или [Ом⁻¹ см⁻¹] (в системе СГС).

Удельной электропроводностью проводников II рода называют электрическую проводимость 1 м³ раствора, заключенного между платиновыми электродами с поверхностью 1 м², которые находятся друг от друга на расстоянии 1 м. К проводникам II рода относятся электролиты. Удельную электропроводность растворов определяют опытным путем по **схеме Кольрауша** (рис. 1). Установка питается переменным током напряжением 220 В, чтобы избежать процессов электролиза, падения концентрации в приэлектродных слоях, поляризации электродов, что ведет к снижению электропроводности. Частота переменного тока 1000 Гц, ее получают от генератора звуковой частоты. Мост сопротивлений АДВ состоит из известного сопротивления ($R_{изв}$), электролитического сосуда с исследуемым раствором (R_x) и реохордной проволоки АВ строго постоянного сечения, по которой движется подвижный контакт К.

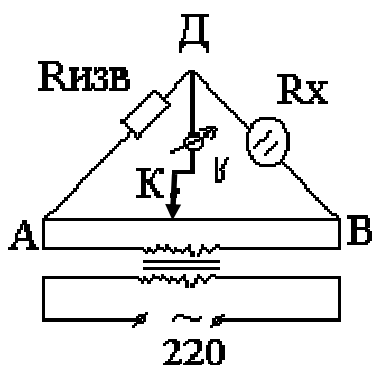


Рисунок 1– Схема Кольрауша для измерения сопротивления растворов электролитов

Передвигая контакт по линейке АВ, находят такое положение, когда гальванометр покажет силу тока, равную нулю ($I=0$). Это будет иметь место при условии:

$$\frac{R_{изв}}{AK} = \frac{R_x}{KB} \quad (8)$$

Отсюда следует, что

$$R_x = R_{изв} \frac{KB}{AK} \quad (9)$$

Перед определением сопротивления раствора с неизвестной концентрацией, определяют постоянную сосуда – ($\frac{l}{S}$). Определяют ее так же, только в ячейку заливают раствор КСl, удельная электропроводность которого известна и является табличной величиной (см. приложение 4). Обычно используется 1н, 0,1н, 0,01н, 0,02н растворы хлорида калия Для нахождения постоянной сосуда пользуются формулой:

$$\frac{l}{S} = R_{КСl} \cdot \chi_{КСl} \quad (10)$$

Измерение электрической проводимости проводят при постоянной температуре, так как с повышением температуры электрическая проводимость увеличивается примерно на 2 % на каждый градус. Это связано с уменьшением вязкости среды с повышением температуры и степени гидратации ионов, в результате чего скорость перемещения ионов к электродам увеличивается, и проводимость раствора растет.

По мере разбавления концентрированных растворов электрическая проводимость их вначале растет, при некоторой концентрации достигает max значения, а затем начинает падать (рис. 2). Объясняется это тем, что вначале разбавления ослабляются межмолекулярные электрические взаимодействия и увеличивается скорость движения ионов. Падение вызвано общим уменьшением концентрации электролита в единице объема.

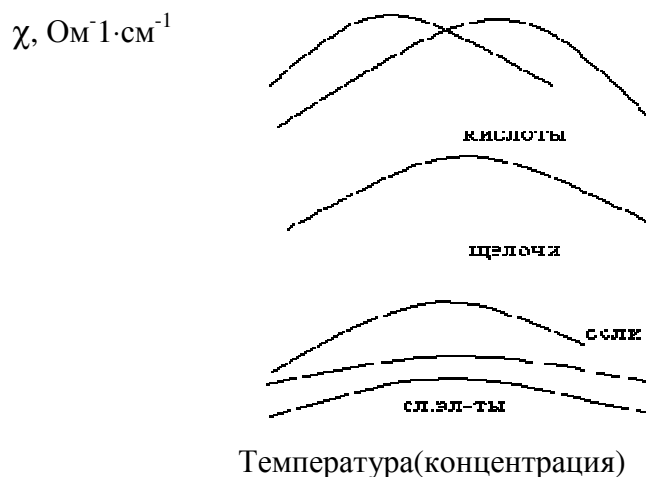


Рисунок 2 - Зависимость удельной электропроводности растворов электролитов от температуры (концентрации)

3.2. Эквивалентная электропроводность

Удельная электропроводность зависит от многих факторов. Это не позволяет получать сопоставимые и воспроизводимые результаты. Поэтому лучше пользоваться эквивалентной электропроводностью, отнесенной к 1 кг-экв вещества. Найдем связь между удельной (χ) и эквивалентной электропроводностью (λ).

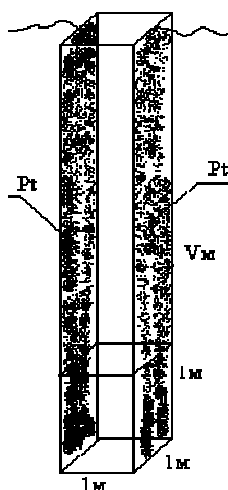


Рисунок 3 – Электрохимическая ячейка для измерения эквивалентной электропроводности растворов электролитов

Представим себе высокий призматический сосуд с квадратным основанием площадью 1 м^2 , две стенки которого представляют собой платиновые (Pt) электроды, а две стенки – стеклянные (рис. 3). Если в сосуд налить электролит на высоту 1 м, то при этом общая электропроводность будет равна удельной.

$$W_1 = \chi.$$

Увеличивая объем раствора, получим:

$$W_2 = 2\chi; W_3 = 3\chi; \text{и, наконец, } W_v = V \cdot \chi,$$

где V – объем раствора, в котором содержится 1 кг-экв электролита.

В этом случае общая электропроводность равна эквивалентной электропроводности: $W = \lambda_v$. И тогда:

$$\lambda_v = V \cdot \chi. \quad (11)$$

Эквивалентной электропроводностью называется проводимость столба раствора, содержащего 1 кг-экв электролита, заключенного между электродами, находящимися друг от друга на расстоянии в 1 м.

Число м^3 раствора, в котором содержится 1 кг-экв растворенного вещества, называется **разведением раствора**.

Размерность эквивалентной электропроводности (λ_v):

$$\begin{aligned} & [\text{См} \cdot \text{м}^2 \text{ кг-ЭКВ}^{-1}], & [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \text{ кг-ЭКВ}^{-1}], \\ & [\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-ЭКВ}^{-1}], & [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-ЭКВ}^{-1}]. \end{aligned}$$

Разведение – величина обратная концентрации:

$$V = \frac{1}{C} \quad (12)$$

Учитывая это, можно записать:

$$\text{В системе СИ: [См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг-экв}^{-1}] \quad \lambda_v = \frac{\chi}{C} \quad (13)$$

$$\text{В системе СГС: [См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}] \quad \lambda_v = \frac{1000 \cdot \chi}{C} \quad (14)$$

При разбавлении раствора эквивалентная электропроводность может только возрастать, т. к. при разбавлении увеличивается степень диссоциации, а при достижении $\alpha = 1$, дальнейшее разбавление уже не может увеличить диссоциацию и эквивалентная электропроводность остается величиной постоянной, то есть она стремится к предельному значению λ_∞ (см. рис. 4).

Предельное значение эквивалентной электропроводности при степени диссоциации $\alpha = 1$ называется **эквивалентной электропроводностью при бесконечном разбавлении**.

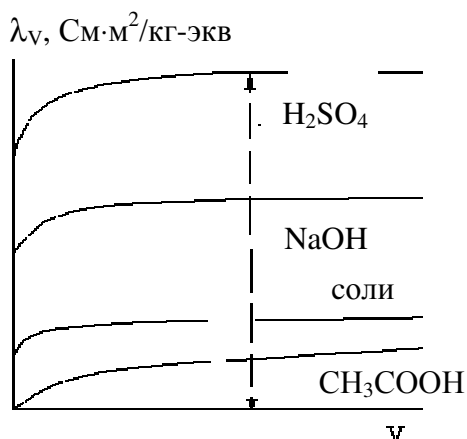


Рисунок 4 – Зависимость эквивалентной электропроводности растворов электролитов от разведения

Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении (λ_∞) рассчитывается по закону Кольрауша:

$$\lambda_\infty = \lambda_\infty^+ + \lambda_\infty^- \quad (15)$$

Эквивалентная электропроводность ионов при бесконечном разбавлении является табличной величиной. Отношение $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ определяет долю продиссоциировавших молекул. Для сильных электролитов эта величина называется **коэффициентом электрической проводимости** и определяется по формуле:

$$f = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}, \quad (16)$$

а для слабых электролитов – **степенью диссоциации** и рассчитывается по аналогичной формуле:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}. \quad (17)$$

Для раствора сильного электролита λ_∞ находят по графику (рис. 4) методом экстраполяции при большом разведении.

Благодаря электростатическому влиянию ионов друг на друга эффективная концентрация в растворе меньше расчетной и мерой отклонения является степень диссоциации или коэффициент электрической проводимости.

Диссоциация слабых электролитов – это обратимый процесс. При любой температуре в растворе слабого электролита находятся катионы, анионы и молекулы.

Рассмотрим диссоциацию слабого электролита на примере уксусной кислоты: $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$.

Определяем константу диссоциации по формуле:

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Допустим, что в V мл раствора содержится a моль вещества уксусной кислоты (CH_3COOH), тогда исходная концентрация уксусной кислоты равна:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{a}{V}$$

Обозначим через X – число моль CH_3COOH , распавшихся на ионы, тогда концентрация ионов будет равна:

$$\frac{X}{V} = [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-].$$

Концентрация непродиссоциировавших молекул определится как:

$$\frac{a-x}{V} = [\text{CH}_3\text{COOH}],$$

отсюда константа равновесия равна: $K = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{(a-x)}{V}} = \frac{x^2}{V \cdot (a-x)}$.

Обозначим « X » через степень диссоциации « α ». $x = \alpha \cdot a$, тогда:

$$K_D = \frac{\alpha^2 a}{V \cdot (1-\alpha)}. \quad (18)$$

Учитывая, что $\frac{a}{V} = c$ получаем уравнение, которое называется **законом разведения Оствальда**:

$$K_D = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}. \quad (19)$$

Для слабых электролитов $\alpha \ll 1$, тогда знаменатель приблизительно равен 1, и упрощенная форма закона разведения Оствальда будет иметь вид:

$$K_D = \alpha^2 \cdot C. \quad (20)$$

Находим отсюда степень диссоциации:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C}}. \quad (21)$$

Степень диссоциации изменяется обратно пропорционально корню квадратному из концентрации. Так при уменьшении концентрации в 100 раз, степень диссоциации возрастет в 10 раз.

3.3. Виды кондуктометрического метода анализа

Кондуктометрический анализ проводится в 2-х вариантах:

1. Прямая кондуктометрия.

2. Кондуктометрическое титрование.

3.3.1. Прямая кондуктометрия

Прямой кондуктометрический метод анализа основан на зависимости удельной электропроводности (χ) от концентрации (C). Для анализов используется кондуктометр, в который встроена схема Кольрауша. Для этого готовят ряд стандартных растворов электролита, строят градуированный график в координатах $\chi = f(C)$. Затем определяют электропроводность анализируемого раствора по графику и находят его концентрацию (рис. 5).

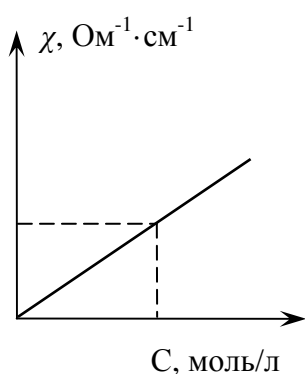


Рисунок 5 – Зависимость удельной электропроводности от концентрации

Несмотря на высокую точность и простоту, кондуктометрический метод анализа не нашел большого распространения в аналитической практике. Это связано с тем, что кондуктометрический метод анализа не является специфичным, то есть его электропроводность определяется суммой электропроводностей всех ионов, находящихся в растворе:

$$\chi = \sum \chi_i.$$

Поэтому даже наличие малейших примесей искажает результаты. И тем не менее методом прямого кондуктометрического метода анализа можно измерять χ , а затем вычислять:

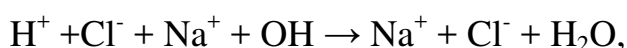
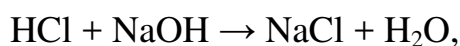
1. Константу диссоциации ($K_{\text{дисс}}$) слабого электролита.
2. Произведение растворимости (ПР) малорастворимых соединений.
3. Константу нестойкости ($K_{\text{нест}}$) комплексных соединений.
4. Электрохимические показатели растворов (χ , λ , α).
5. pH растворов кислот и оснований.

Несомненным достоинством метода является возможность его использования для целей автоматизации контроля в различных непрерывных химических производствах.

3.3.2. Кондуктометрическое титрование

При сливании 2-х растворов в результате протекающей химической реакции изменяется ионный состав раствора и, следовательно, его электропроводность. Измеряя электропроводность раствора при титровании, можно найти эквивалентную точку. Посторонние ионы в этом случае являются фоном и не оказывают влияния на результат анализа. Точка эквивалентности будет выглядеть тем отчетливее, чем заметнее разница между электропроводностями титруемого раствора и титранта. Рассмотрим несколько случаев.

Титрование сильной кислоты сильным основанием. В качестве сильной кислоты возьмем соляную кислоту, а в качестве сильного основания – гидроксид натрия. Реакция протекает по уравнению:



Группы OH^- связывают ионы H^+ в малодиссоциируемую молекулу воды (H_2O). Ионы хлора будут безучастными свидетелями протекающей реакции. Согласно реакции в ходе титрования ионы H^+ меняются на ионы Na^+ . При 25 °С численные значения эквивалентных электропроводностей ионов при бесконечном разведении равны:

$$\lambda(\text{H}^+) = 36,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 / \text{кг-экв} \qquad \lambda(\text{Na}^+) = 3,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 / \text{кг-экв}.$$

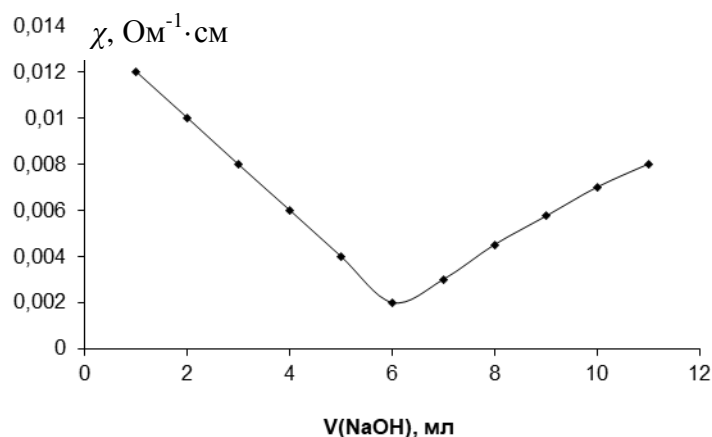


Рисунок 6 – Титрование сильной кислоты сильным основанием

Таким образом, до точки эквивалентности электропроводность раствора при титровании уменьшается (рис. 6). После точки эквивалентности в растворе начинается накопление ионов OH^- , значение эквивалентной электропроводности ионов OH^- при бесконечном разведении равно:

$$\lambda_{\text{OH}^-} = -205 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 / \text{кг-экв.}$$

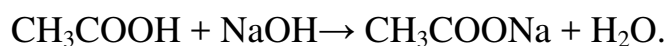
Так как эквивалентная электропроводность ионов OH^- при бесконечном разведении велика, то электропроводность раствора начинает резко увеличиваться. Точка эквивалентности не всегда может быть выражена столь ярко, как на рисунке, она может быть размыта, в этом случае к кривой титрования следует провести касательные, их пересечение и даст точку эквивалентности. Расчет проводят по закону эквивалентов:

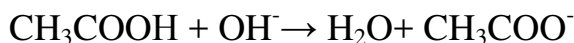
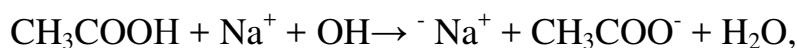
$$V_1 N_1 = N_2 V_2, \quad (22)$$

где V_1, V_2 – объемы титруемого вещества и титранта;

N_1, N_2 – эквивалентные концентрации титруемого вещества и титранта.

Титрование слабой кислоты сильным основанием. Титрование слабой кислоты сильным основанием рассмотрим на примере титрования уксусной кислоты гидроксидом натрия (рис.7), при этом протекают реакции:





В результате титрования образуется ацетат натрия, то есть соль, которая подвержена гидролизу в растворе и сдвигающая рН раствора в сторону щелочной среды.

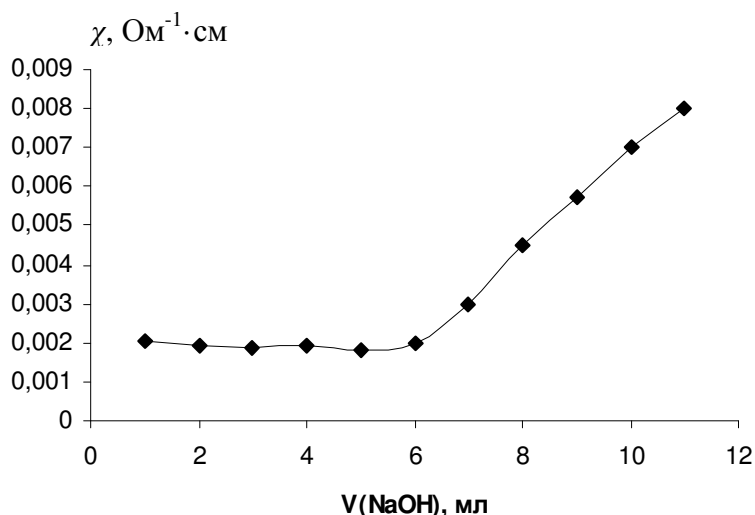
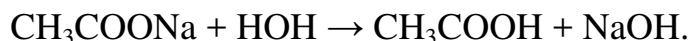
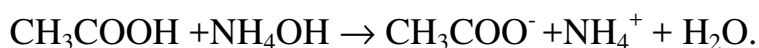
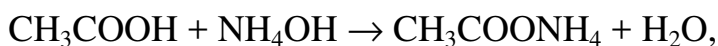


Рисунок 7 – Титрование слабой кислоты сильным основанием

Кроме того, присутствие CH_3COONa в растворе способствует уменьшению диссоциации слабой кислоты (буферное действие). Эти противоположные эффекты дают кривые с минимумом, положение которого зависит как от концентрации, так и от силы кислоты.

Титрование слабой кислоты слабым основанием. Титрование слабой кислоты сильным основанием (рис. 8) рассмотрим на примере титрования уксусной кислоты раствором гидроксида аммония:



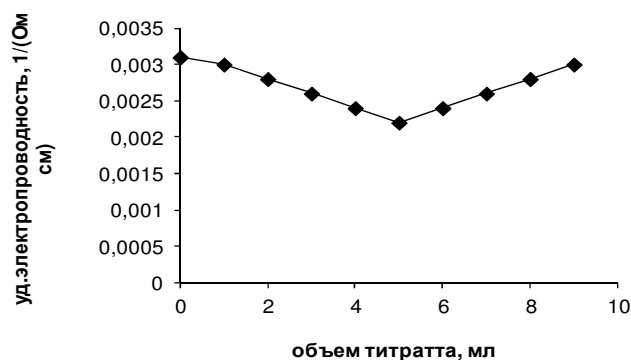
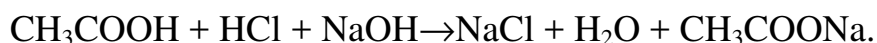


Рисунок 8 – Титрование слабой кислоты слабым основанием

Так как концентрация ионов водорода очень мала, то наклон будет небольшой до точки эквивалентности. Также мала концентрация ионов гидроксида вследствие малой диссоциации раствора NH_4OH . Поэтому после точки эквивалентности резкого возрастания кривой наблюдаться не будет. Этот случай практически не используется из-за размытости точки эквивалентности.

Титрование смеси сильной и слабой кислот сильным основанием. В качестве сильной кислоты выступает соляная кислота, а слабой является уксусная. Титрование проводится раствором щелочи. Реакция протекает по уравнению:



Результаты титрования представлены на рисунке 9.

$\chi, \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$

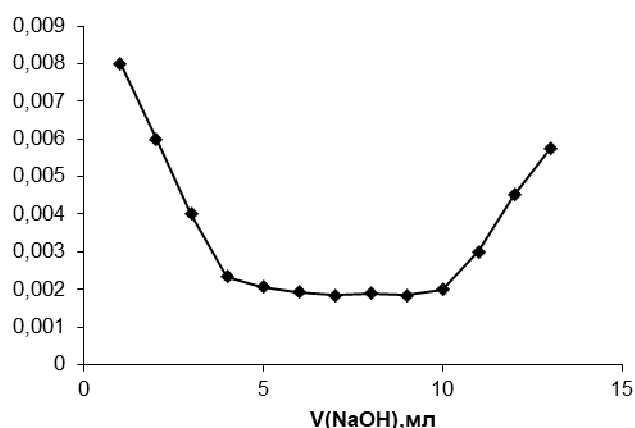
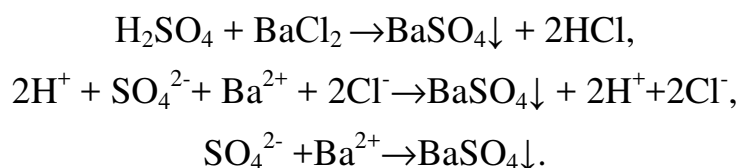


Рисунок 9 – Титрование смеси сильной и слабой кислоты сильным основанием

В этом случае ход кривой изменяется, и на кривой титрования наблюдается 2 точки эквивалентности: первая точка будет соответствовать титрованию сильной кислоты (соляной), вторая – совместному титрованию сильной кислоты (соляной) и слабой (уксусной). Объем, пошедший на титрование слабой кислоты, определяется по формуле:

$$V(\text{CH}_3\text{COOH}) = V_2 - V_1(\text{HCl}). \quad (23)$$

Титрование соли солью, сопровождающееся образованием осадка. Проведем титрование серной кислоты раствором хлорида бария, при этом в осадок выпадет сульфат бария. Реакция протекает по уравнению:



Подвижности ионов водорода и бария составляют:

$$\lambda(\text{H}^+) = 35,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв};$$

$$\lambda(\text{Ba}^{2+}) = 4,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв}.$$

На рисунке 10 представлен график титрования по реакции, когда в ходе реакции образуется осадок.

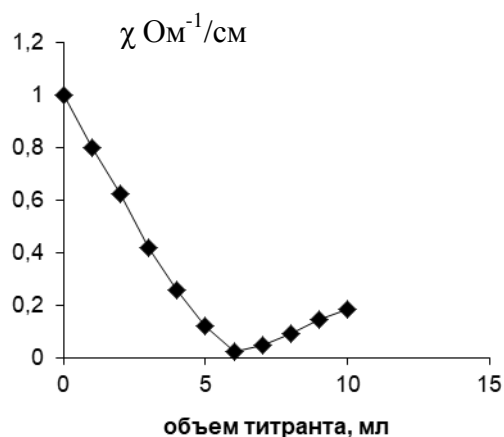
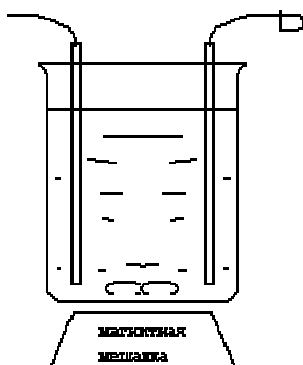


Рисунок 10 – Титрование, сопровождающееся образованием осадка

Можно титровать соль солью. В этом случае эквивалентные электропроводности ионов не сильно отличаются друг от друга, и точка эквивалентности будет размыта.

Титрование находит широкое применение при анализе кислот, оснований их смесей, солей по методу осаждения, комплексообразования. Кондуктометрическое титрование тоже использует схему Кольрауша, только вместо ячейки используется стакан (рис.11), в него наливают титруемое вещество и опускают жестко закрепленные Pt электроды, чтобы в течение опыта не изменялось сопротивление электродов, а, следовательно, оставалась постоянной величина l/S .



Характеристика метода:

- 1) точен;
- 2) объективен;
- 3) можно титровать мутные растворы;
- 4) можно определять одновременно несколько веществ;
- 5) можно титровать в автоматическом режиме

Рисунок 11 – Установка для кондуктометрического титрования

При титровании раствор должен перемешиваться, поэтому используют магнитную мешалку. Кондуктометрическое титрование используют тогда, когда невозможно пользоваться индикатором.

Лабораторная работа 3

Определение содержания кислот методом кондуктометрического титрования

Цель работы:

1. Изучение сущности кондуктометрического метода анализа.
2. Экспериментальное определение содержания сильных и слабых кислот отдельно и при их совместном присутствии.

Оборудование, посуда и реактивы:

- 1) кондуктометр – мультитест КСЛ; магнитная мешалка; пипетка – 2 шт; бюретка для титрования – 1 шт; воронка – 1 шт; стакан химический – 3 шт;
- 2) растворы: дистиллированная вода; 0,01н HCl; 0,02н CH₃COOH; 0,01 н NaOH.

Порядок выполнения работы

Определение массы кислот производится методом кондуктометрического титрования, методом измерения электропроводности раствора после каждой порции титранта – гидроксида натрия. Для этой цели используется прибор – мультитест КСЛ.

1. Для выполнения работы следует поместить в стаканы три исследуемых раствора, содержащих:

- а) сильный электролит (**0,01н HCl**) – 20 мл;
- б) слабый электролит (**0,02 н CH₃COOH**) – 20 мл;
- в) смесь слабого и сильного электролитов (**0,01н HCl и 0,02н CH₃COOH**) – 20 мл +20 мл.

2. В стакан с исследуемым раствором опустить электрод, добавить дистиллированной воды столько, чтобы пластинки электродов находились в растворе.

3. Включить прибор, магнитную мешалку и приступить к измерению электропроводности, фиксируя показания прибора после каждой порции титранта. **При титровании добавлять по 0,2 мл. титранта.**

Необходимым условием получения достоверных результатов является обязательное перешивание раствора в области электродов. Последовательно провести титрование соляной, уксусной и смеси соляной и уксусной кислот. Все результаты измерений следует занести в таблицу 4.

Таблица 4 – Результаты эксперимента и расчетов

№ п/п	Объем NaOH, мл	Удельная электропроводность, мСм/см		
		HCl	CH ₃ COOH	HCl + CH ₃ COOH
1	0			
2	0,2			
3	0,4			
4	0,6			
5	0,8.....			
титровать до		3,0 мл	5,6 мл	7,6 мл

Обработка полученных данных:

1. Постройте график в координатах: $\chi = f(V_{\text{титр}})$.
2. Найдите точку эквивалентности. Обратите внимание на то, как находятся точки эквивалентности (V_{NaOH}) для смеси кислот.
3. По ниже приведенным формулам рассчитать:
 - а) нормальную концентрацию кислот (соляной и уксусной):

$$N_{\text{кисл}} = N_{\text{щел}} \frac{V_{\text{щел}}}{V_{\text{кисл}}}, \quad (24)$$

где $N_{\text{щел}}$ – нормальная концентрация раствора щелочи (титранта);

$V_{\text{щел}}$ – объем щелочи, пошедший на титрование;

$V_{\text{кисл}}$ – объем кислоты, взятый для титрования.

- б) массу кислот (соляной и уксусной):

$$G_{\text{КИСЛ}} = \frac{N_{\text{ЩЕЛ}} \cdot V_{\text{ЩЕЛ}} \cdot M_{\text{Э}}}{1000}, \quad (25)$$

где $M_{\text{Э}}$ – эквивалентная масса анализируемых кислот.

$M_{\text{Э}}(\text{HCl}) = 36,5$ моль/экв, $M_{\text{Э}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60$ моль/экв.

Истинное значение массы кислот:

$G_{\text{ИСТ}}(\text{HCl}) = 0,0073$ г, $G_{\text{ИСТ}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,024$ г.

4. Вычислите абсолютную ошибку:

$$D = G_{\text{ИСТ}} - G_{\text{РАСЧ}} \quad (26)$$

и относительную ошибку:

$$D = \frac{G_{\text{ИСТ}} - G_{\text{РАСЧ}}}{G_{\text{ИСТ}}} \cdot 100\% . \quad (27)$$

Контрольные вопросы

1. Дайте определения следующим понятиям: электролит, неэлектролит, общая, удельная и эквивалентная электропроводность, кондуктометрия, коэффициент активности, степень диссоциации, разведение.
2. Схема Кольрауша, принцип работы.
3. Закон Кольрауша. Расчет λ_{∞} для растворов электролитов.
4. Что называется постоянной сосуда? Как она определяется?
5. Чем прямой кондуктометрический анализ отличается от кондуктометрического титрования?
6. Какое свойство растворов лежит в основе кондуктометрического метода анализа? Прямая кондуктометрия: области применения, достоинства и недостатки.
7. Какие величины можно определить методом прямого кондуктометрического анализа? Характеристика метода.
8. Высокочастотное титрование, типы ячеек, характеристика метода.
9. Приведите схему кондуктометрического титрования. Достоинства и недостатки метода.

10. Каким образом определяется точка эквивалентности в методе кондуктометрического титрования и каким образом рассчитывается искомая концентрация раствора?
11. Как выглядит кривая кондуктометрического титрования для различных случаев?
12. Порядок выполнения и расчета работы. Установка для высокочастотного титрования. Достоинства и недостатки метода.

4. Рефрактометрический метод анализа

Явление преломления (отклонения) световых лучей от первоначального направления на границе раздела двух сред связано с различием в скорости распространения света в различных средах. Преломление света оценивается *абсолютным* и *относительным показателями преломления света*.

Если на пути светового пучка, распространяющегося в прозрачной однородной среде (например, в воздухе), встречается другая прозрачная однородная среда (например, стекло), то на границе раздела сред пучок света разделяется на два луча, из которых один луч входит в новую среду, изменяя своё направление (преломляется), а другой, отражаясь от поверхности раздела и изменяя своё направление, продолжает распространяться в первой среде.

Луч при распространении в однородных средах, изменяя свою однонаправленность, сохраняет прямолинейность распространения и до, и после границы раздела (рис.12).

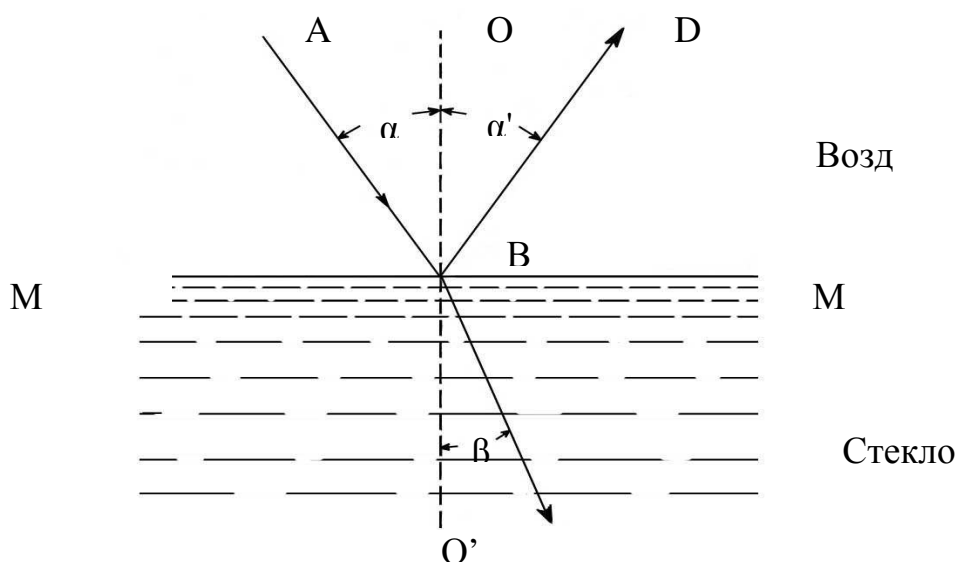


Рисунок 12 – Поведение луча на поверхности раздела

Таким образом, преломление и отражение не противоречат прямолинейности распространения света в однородных средах.

Линия MM на рисунке 12 изображает поверхность (границу) раздела между воздухом и стеклом. Падающий луч монохроматического света (света, условно одной длины волны) составляет с нормалью OO' к поверхности раздела сред угол ABO = α . Этот угол называется углом падения луча. В другой среде луч составляет с нормалью угол преломления O'BC = β .

Если изменять угол падения луча α , то будет изменяться и угол преломления луча β , но при этом всегда будет сохраняться неизменным отношение синуса угла падения луча к синусу угла преломления:

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = n = \text{const} \quad (28)$$

Если заменять стекло на другие однородные прозрачные среды (например, воду, другой сорт стекла), то в любом случае n будет оставаться величиной постоянной, но значения её будут другими. *Причём, чем больше значение n , тем больше оптическая плотность второй среды.*

Если луч входит в какую-либо однородную прозрачную среду не из другой прозрачной среды, а из вакуума, то такой показатель преломления называется **абсолютным показателем преломления среды (N)**.

Абсолютным показателем преломления света (N) для данного прозрачного вещества называют отношение скоростей света в вакууме ($v_{\text{вак}}$) и в данной среде (v_c):

$$N = \frac{v_{\text{вак}}}{v_c} \quad (29)$$

Так как скорость света в вакууме является предельной и всегда больше скорости света в любой другой среде, то N всегда больше единицы.

$$N = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

Очевидно, при переходе из более плотной среды (стекло, рис. 12) в менее плотную (воздух) луч удалится от нормали, а показатель преломления примет обратное соотношение:

$$\frac{\sin \beta}{\sin \alpha} = \frac{1}{n} \quad (30)$$

Показатель преломления как постоянная величина является характеристикой вещества (подобно температуре плавления).

Относительный показатель преломления определённой среды n_c – это отношение скорости света в воздухе ($v_{\text{воз}}$) к скорости света в исследуемой среде (v_c):

$$n = \frac{v_{\text{воз}}}{v_c} \quad (31)$$

Абсолютный и относительный показатели преломления воздуха связаны между собой соотношением:

$$n_c = \frac{N_{\text{в}}}{1,00027}. \quad (32)$$

В практике работы с твёрдыми и жидкими средами относительные показатели преломления устанавливают по отношению к воздуху и называют их показателями преломления (n), а для газов – относительно вакуума.

Основные факторы, влияющие на величину показателя преломления вещества:

а) физико-химические свойства вещества:

– *плотность ρ* (чем больше плотность вещества, тем больше его показатель преломления);

– *диэлектрическая постоянная ϵ среды*. Величина ϵ показывает, во сколько раз в данной среде сила взаимодействия между зарядами меньше по сравнению с вакуумом, где эта характеристика, называемая электрической постоянной ϵ_0 , равна $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Показатель преломления среды связан с ее диэлектрической постоянной ϵ уравнением:

$$n = \sqrt{\epsilon}$$

– *поляризуемость α* , которая характеризует способность молекулы (атома) под воздействием внешнего поля (в данном случае электромагнитного поля, создаваемого световой волной) деформировать электронные оболочки с возникновением индуцированного дипольного момента молекулы (индуцированного диполя), величина которого пропорциональна напряженности поля.

б) условия измерения:

– температура;

– давление (для газов);

– длина волны λ монохроматического светового луча. Для большинства газов, жидкостей и растворов чем больше λ , тем ниже значение n .

В то время как для любого монохроматического луча углы падения равны углам отражения, показатель преломления в одной и той же среде разный для каждой длины волны λ . Поэтому если на поверхность раздела сред будет падать не монохроматический, а «белый» свет, то после преломления отдельные его составляющие будут отклоняться по-разному и иметь разные углы преломления при одном и том же угле падения. Наибольшее отклонение происходит у самых коротковолновых (фиолетовых)

лучей, а наименьшее – у самых длинноволновых (красных) лучей, т.е. «белый» свет, переходя в более плотную прозрачную однородную среду, рассеивается или диспергирует.

Причиной дисперсии света является неодинаковая скорость распространения электромагнитного излучения различных длин волн в прозрачной однородной среде. Мерой дисперсии света служит разность между значениями показателя преломления, измеренным при различных длинах волн (например, Δn_{FC} ; табл.5).

Показатель преломления в зависимости от условий его определения дополняется латинской буквой n с подстрочным и надстрочным индексами (например, n_D^{20}, n_{589}^{20}). Верхний индекс показывает температуру (в $^{\circ}C$), а нижний индекс – линии или длину волны (в нм), при которых производилось измерение. Обычно n определяют при указанных в таблице 5 длинах волн.

Таблица 5 – Обозначение показателя преломления от условий его определения

Линия спектра водорода	Индекс линии	λ , нм	Обозначение показателя преломления
жёлтая	D	589,3	n_D
красная	C	656,3	n_C
синяя	F	486,1	n_F
фиолетовая	G	434,0	n_G

В рефрактометрии часто используется показатель n_{∞} , значение которого определяют экстраполяцией зависимости $n = f(\lambda)$ до бесконечно больших длин волн. Такая экстраполяция осуществляется обычно по формуле Коши:

$$n = n_{\infty} + b/\lambda. \quad (33)$$

Константы n_{∞} и b определяют, измерив n при разных λ (например, λ_F и λ_C – линий спектра водорода). В большинстве случаев определяют не n_{∞} , а n_D желтой линии спектра натрия (D–линии).

Зависимость показателя преломления среды от длины волны светового луча называется дисперсией показателя преломления (рефракции).

На практике используются три способа выражения дисперсии света.

1. Средняя дисперсия:

$$\Delta n_{FC} = (n_F - n_C) \cdot 10^4. \quad (34)$$

2. Коэффициент дисперсии или число Аббе:

$$\sigma_{FC} = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}. \quad (35)$$

3. Удельная дисперсия:

$$\delta = \frac{n_F - n_C}{\rho} \cdot 10^4, \quad (36)$$

где ρ – плотность вещества.

Наиболее часто используемыми длинами волн являются H_α -линии при 653,3 нм, H_β -линия при 486,1 нм и D-линия натрия на 589,3, и значения R вполне чётко зависят от того, какая линия выбрана.

Если нужно определить молекулярную рефракцию твёрдого вещества, то прибегают к модифицированному уравнению, учитывающему изменение показателя преломления с концентрацией раствора.

Лабораторная работа 4

Определение удельной и молярной рефракции растворов

Цель работы:

1. Освоить работу на рефрактометре ИРФ-454 Б2М, научившись определять показатель преломления жидкости.
2. Рассчитать молярную рефракцию ряда растворов (этилового спирта или глицерина).

Порядок выполнения работы

Производим измерение с помощью рефрактометра ИРФ-454 Б2М. Откройте призмный блок, протрите его фильтровальной бумагой и на нижнюю призму поместите 1-2 капли исследуемого раствора. Закройте

призменный блок. После нанесения исследуемого образца на измерительной призме наведите окуляр на отчетливую видимость перекрестия. Поворотом зеркала 7 добейтесь наилучшей освещенности шкалы. Вращением маховика 2 (рисунок 13) границу светотени введите в поле зрения окуляра. Вращайте маховик 5 до исчезновения окраски граничной линии. Наблюдая в окуляр, маховиком 2 наведите границу светотени точно на перекрестие и по шкале показателей преломления произведите отсчет. Индексом для отсчета служит неподвижный вертикальный штрих призмы 9. Целые, десятые, сотые и тысячные доли отсчитываются по шкале, десятитысячные доли оцениваются на глаз.



Рисунок 13 – Рефрактометр ИРФ-454Б2М

Измерьте показатель преломления растворов этилового спирта (глицерина) в воде следующего состава: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100% и раствора с неизвестной концентрацией (задача).

Таким образом измеряют показатели преломления всех исследуемых растворов, каждый раз протирая призму фильтровальной бумагой.

Закончив работу, уберите остатки жидкости с призм и положите фильтровальную бумагу между призмами.

Постройте график в координатах $n = f(\omega)$, определите по нему концентрацию раствора задачи и произведите необходимые расчёты. Полученные результаты занесите в таблицу 6.

Порядок расчетов

1. Рассчитайте число молей спирта (глицерина) и воды:

$$V_{СП} = \frac{m_{СП}}{M_{СП}} V_{ВОДЫ} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}$$

Таблица 6 – Результаты лабораторных испытаний

№ п/п	ω, %ма сс.	пД	υ _{раств} в-ва, МОЛЬ	υ _{ВОДЫ} , МОЛЬ	N _{раств} в-ва	N _{ВОДЫ}	M _{ср} , Г/МОЛ Ь	ρ _{ср} , Г/МЛ	г	R
1	0									
2	10									
3	20									
4	30									
5	40									
6	50									
7	60									
8	70									
9	80									
10	90									
11	100									
12	Зада ча									

2. Рассчитайте молярные доли растворенного вещества и растворителя в растворе:

$$N_{cn} = \frac{v_{cn}}{v_{cn} + v_{H_2O}} N_{H_2O} = \frac{v_{H_2O}}{v_{cn} + v_{H_2O}}$$

3. Рассчитайте среднюю молярную массу растворов:

$$M_{ср} = M_{cn} \cdot N_{cn} + M_{H_2O} \cdot N_{H_2O}$$

4. Рассчитайте среднюю плотность раствора:

$$\rho_{ср} = \rho_{cn} \cdot N_{cn} + \rho_{H_2O} \cdot N_{H_2O}$$

5. Рассчитайте удельную рефракцию раствора по уравнению Лоренца - Лорентса:

$$r_{(p-pa)} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$$

5. Рассчитайте молярную рефракцию растворов:

$$R_{(p-pa)} = M \cdot r$$

6. Рассчитайте молярные рефракции воды и спирта по правилу аддитивности атомных рефракций.

7. Рассчитайте молярные рефракции воды и спирта по сумме связевых рефракций.

8. Сравните полученные результаты.

Контрольные вопросы

1. Сущность рефрактометрического метода анализа.
2. Двойственный характер световых явлений.
3. Основные положения лучевой оптики.
4. Абсолютный и относительный показатель преломления.
5. Законы преломления света.
4. Дисперсия света. Способы выражения дисперсии.
7. Полное внутреннее отражение.
8. Виды поляризуемости.
9. Молярная поляризуемость и её зависимость от различных факторов.
10. Удельная и молярная рефракция. Уравнения Клаузиуса – Моссоги и Лоренца – Лорентса.
11. Расчёт молярной рефракции по сумме атомных рефракций и рефракций связей.
12. Области применения рефрактометрии.
13. Рефрактометрия бинарных систем.
14. Анализ трехкомпонентных систем.
15. Схема, устройство и принцип действия рефрактометров типа Аббе.

5. Фотоколориметрический метод анализа

5.1. Основной закон фотоколориметрии

Метод анализа, основанный на сравнении изменения световых потоков при их прохождении через исследуемый и стандартный раствор, называется **колориметрическим или адсорбционным спектральным анализом**. В основе метода лежит явление поглощения света веществом. Еще Ньютон сказал, что свет – это совокупность лучей разного цвета. Свет представляет собой электромагнитное излучение с определённым диапазоном длин волн.

Метод анализа, основанный на сравнении интенсивности входящего и выходящего светового потока при прохождении его через исследуемый раствор, называется **колориметрическим методом**.

Метод основан на явлении поглощения света раствором.

Колориметрические методы по признаку приема сигнала делятся на:

1. **Колориметрические.** В этих методах интенсивность окраски определяется человеческим глазом;
2. **Фотоколориметрические.** Прием сигнала осуществляется с помощью особого устройства - фотоэлемента.

Фотоколориметрические в свою очередь подразделяются на:

1. **Фотометрические.** Этот метод использует видимую часть света. Выбор световой волны осуществляется шириной от 30 до 60 нм цветным стеклом.
2. **Спектрометрические методы анализа.** Используется в диапазоне длин волн 200-1000 нм (УФ, видимая, ИК).

Отличительной особенностью спектрофотометров является узкая ширина выбираемых длин волн от 1 до 5 нм. Такую ширину спектра можно получить с помощью призмы или дифракционной решетки.

Свет представляет собой электромагнитное излучение с определённым диапазоном длин волн (рис.14). Весь набор электромагнитных колебаний простирается от радиоволн до рентгеновских и γ -лучей с диапазонами:

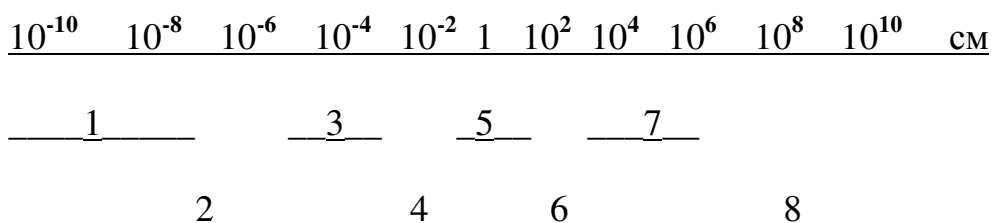


Рисунок 14 – Спектр электромагнитного излучения. 1 – γ – излучение, 2 – рентгеновские лучи, 3 – ультрафиолетовое излучение, 4 – видимая область, 5 – инфракрасное излучение, 6 – микроволны, 7 – коротковолновое излучение, 8 – радиоволны

Человеческий глаз способен воспринимать электромагнитные колебания в очень узком интервале (частично ультрафиолетовая, видимая и часть инфракрасной).

Для фотометрического анализа наиболее важное значение имеет электромагнитное излучение с интервалами длин волн (λ), представленных в таблице 7.

Таблица 7 – Используемые в спектроскопии длины волн

Длина волны (λ , нм)			
200-300	300-400	400-700	Выше 700
Ультрафиолетовая		Видимая	Инфракрасная
"дальний" ультрафиолет	"ближний" ультрафиолет		

Длины волн измеряются по системе СИ в нанометрах (нм) или, что то же самое, в миллимикронах (ммк). Единицы эти численно равны:

$$1 \text{ ммк} = 0,001 \text{ мк} \text{ или } 10^{-9} \text{ м} \text{ и } 1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10^{-7} \text{ см.}$$

Граница видимости фиолетовой части спектра несколько изменяется в зависимости от индивидуальности зрения того или иного человека. Большинство людей не способно воспринимать лучи света короче 400 нм. Границей видимости красной части спектра считается свет с длиной волны 750 нм. В видимой области спектра с изменением длины волны электромагнитного излучения изменяется и его цветовой тон. Цвет вещества, воспринимаемый человеком, является дополнительным к тому цвету (то есть

к тем длинам волн), который поглощает вещество. В таблице 8 приведены «цвета» поглощаемого света и цвета веществ, в который они кажутся окрашенными.

Таблица 8 – Зависимость цветового тона от длины волны электронного излучения

Длина волны, λ , нм	Энергия, Е, кДж/моль	Цвет поглощенного света	Цвет вещества
400-435	299-275	Фиолетовый	Жёлто-зелёный
435-480	274-249	Голубой	Жёлтый
480-490	249-244	Зеленовато-голубой	Оранжевый
490-500	244-238	Голубовато-	Красный
500-560	238-214	Зелёный	Пурпурный
560-580	214-206	Жёлто-зелёный	Фиолетовый
580-595	206-200	Жёлтый	Голубой
595-605	200-198	Оранжевый	Зеленовато-голубой
605-750	198-149	Красный	Голубовато-зелёный

Основным законом фотокolorиметрии является закон Бугера-Ламберта-Бера. Закон Бугера–Ламберта-Бера связывает уменьшение интенсивности света, прошедшего через слой светопоглощающего вещества, с концентрацией этого вещества и толщиной слоя.

Чтобы учесть потери света на отражение и рассеяние, сравнивают интенсивность света, прошедшего через раствор исследуемого вещества и растворитель (рис. 15).

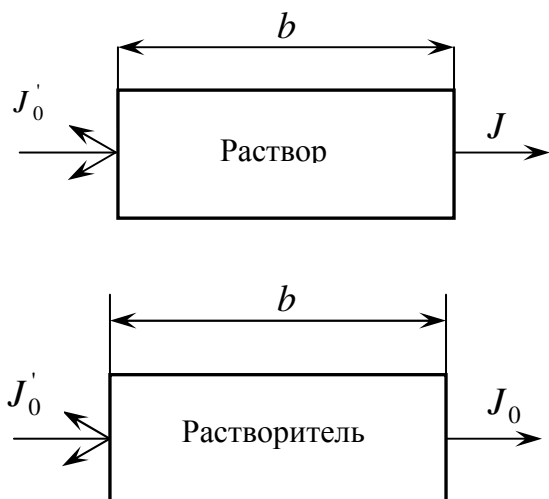


Рисунок 15 – Прохождение света через кюветы с раствором и растворителем

При одинаковой толщине кювет, изготовленных из одинакового материала и содержащих один и тот же растворитель, потери на отражение и рассеяние света будут примерно одинаковы в обоих пучках, и уменьшение интенсивности света будет зависеть практически только от концентрации вещества. Уменьшение интенсивности света, прошедшего через раствор, характеризуется коэффициентом пропускания (или просто пропусканием) T :

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (37)$$

где I и I_0 – соответственно интенсивность света, прошедшего через раствор и растворитель.

Десятичный логарифм коэффициента светопропускания, взятый с обратным знаком, называется **оптической плотностью (A)**:

$$-\lg T = -\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I} = A. \quad (38)$$

Уменьшение интенсивности при прохождении света через раствор подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon bc}, \quad (39)$$

$$\text{или } \frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon bc}, \quad (40)$$

$$\text{или } -\lg T = A = \epsilon \cdot b \cdot C, \quad (41)$$

где ϵ – молярный коэффициент погашения;

b – толщина светопоглощающего слоя;

C – концентрация раствора.

Если принять $b = 1$ см, а $C = 1$ моль/л, то становится понятным смысл молярного коэффициента поглощения: **молярный коэффициент светопоглощения** равен оптической плотности одномолярного раствора при толщине его слоя в 1 см ($\epsilon = A$). Значение ϵ определяется природой вещества. Уравнение 107 называется **законом Ламберта-Бугера-Бера**: Оптическая

плотность прямопропорциональна концентрации раствора и длине светопоглощающего слоя.

Закон Бера: Оптическая плотность прямопропорциональна концентрации раствора.

$$A = \varepsilon C. \quad (43)$$

Закон Ламберта-Бугера: Оптическая плотность прямопропорциональна длине светопоглощающего слоя.

$$A = \varepsilon \cdot b. \quad (44)$$

Оптическая плотность раствора, содержащего несколько окрашенных веществ, обладает свойством **аддитивности**, которое выражается законом **аддитивности светопоглощения**. В соответствии с этим законом поглощение света каким-либо веществом не зависит от присутствия в растворе других веществ.

В соответствии с уравнением (108) зависимость оптической плотности от концентрации раствора графически выражается выходящей из начала координат прямой линией, тангенс угла наклона которой равен коэффициенту светопоглощения (светопогашения). На практике, однако, закон Бугера-Ламберта-Бера соблюдается не всегда (рис. 16).

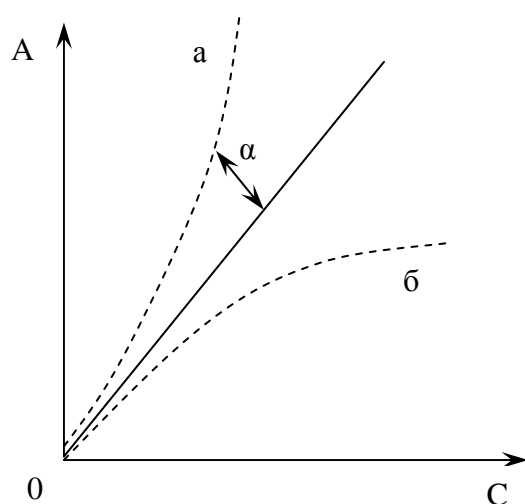


Рисунок 16 – Зависимость оптической плотности от концентрации раствора.
— Раствор подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера;
---- Растворы отклоняются от закона Бугера-Ламберта-Бера.

а - положительное отклонение;
б - отрицательное отклонение

При практическом применении электронной спектроскопии и фотометрии необходимо учитывать следующие ограничения закона Бугера-Ламберта-Бера:

1. Закон справедлив для монохроматического света. Чтобы отметить это ограничение, в уравнение (5) вводят индекс λ и записывают его в следующем виде:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot b. \quad (45)$$

Индекс указывает, что значения оптической плотности (A) и молярного коэффициента светопоглощения ε относятся к монохроматическому излучению с длиной волны λ .

2. Коэффициент ε зависит от **показателя преломления среды** (n). Если концентрация раствора невелика, то его n остаётся таким же, как у растворителя, и отклонения от закона не наблюдается. Изменение n в концентрированных растворах может явиться причиной отклонения от основного закона светопоглощения.

3. Пучок света должен быть параллельным.

4. Температура раствора при записи спектра должна быть постоянной.

5. Уравнение (110) соблюдается только для растворов, в которых светопоглощающими центрами являются частицы одного вида. Если при изменении концентрации будет изменяться природа этих частиц (вследствие, например, кислотно-основного равновесия, ассоциации, полимеризации, диссоциации), то зависимость A от концентрации не будет линейной, так как молярные коэффициенты погашения вновь образующихся и исходных частиц будут разными.

5.2. Законы фототока

Фотоэлектрические методы измерения интенсивности окраски связаны с использованием фотоэлементов. В отличие от визуальных колориметров, в фотоэлектроколориметрах приёмником световой энергии является прибор – фотоэлемент.

Фотоэлементом называется устройство, в котором световая энергия преобразуется в электрическую. Фотоэлементы позволяют проводить исследования не только в видимой части, но и в ультрафиолетовой и инфракрасной частях спектра. Измерение световых потоков с помощью фотоэлементов более точно и не зависит от особенностей глаза наблюдателя. Применение фотоэлементов позволяет автоматизировать определение концентраций при химическом контроле технологических процессов. Преобразование световой энергии в электрическую в фотоэлементе связано с явлением фотоэффекта.

Фотоэффектом называется отрыв электронов от атомов различных веществ под влиянием световой энергии.

Если поместить две металлические пластины в стеклянный баллон (рис. 17), из которого выкачан воздух, и включить их электрическую цепь, то в темноте гальванометр покажет отсутствие тока в цепи, а при освещении поверхности катода светом гальванометр покажет появление тока. Это объясняется тем, что при освещении катода происходит **электронная эмиссия, то есть испускание электронов с его поверхности**. Под действием электростатического поля электроны будут двигаться к аноду, и цепь окажется замкнутой. Способность металлов испускать электроны со своей поверхности под действием света называется **внешним фотоэлектрическим эффектом**.

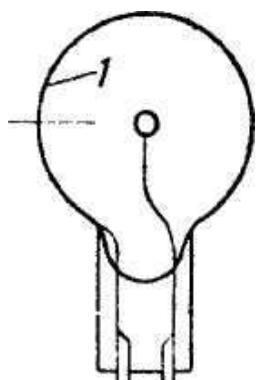


Рисунок 17 – Фотоэлемент с внешним фотоэффектом

При освещении веществ, являющихся изоляторами и полупроводниками, электроны не могут покинуть поверхность вещества, но они получают энергию, достаточную для отрыва атомов и передвижения их внутри вещества. Возрастание проводимости изоляторов и полупроводников при освещении их светом называется **внутренним фотоэффектом**.

Основными законами фотоэффекта являются законы Эйнштейна и Столетова.

Закон Эйнштейна: максимальная энергия фотоэлектронов линейно возрастает с частотой падающего света и не зависит от интенсивности облучения.

Поглощение и испускание света телами происходит отдельными порциями – квантами, которые характеризуются энергией:

$$W = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}. \quad (46)$$

Данная энергия расходуется в двух направлениях:

1. На преодоление сил, удерживающих электрон в металле, то есть на совершение так называемой работы выхода электрона A .

2. И как результат на сообщение электрону кинетической энергии:

$$E_{\text{кин}} = \frac{m \cdot V^2}{2}. \quad (47)$$

Отсюда

$$W = h \cdot \nu = A + \frac{m \cdot V^2}{2}, \quad (48)$$

где m – масса электрона;

V – скорость движения электрона.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что фотоэффект наблюдается не при любом освещении любого предмета, а только лишь в том случае, когда $h \cdot \nu > A$, то есть энергия светового кванта будет больше

работы, затраченной на выход электрона. Из этой формулы можно вычислить **порог фотоэффекта, то есть такую наименьшую частоту света, при которой ещё наблюдается явление фотоэффекта.** При этом энергии кванта достаточно только на совершение работы выхода электрона из металла, но сообщить кинетическую энергию квант уже не может ($V = 0$). Отсюда понятно, что порог фотоэффекта определяется только работой выхода электрона (A) из поверхности данного металла. Учитывая, что

$\lambda = \frac{c}{\nu}$, вводят понятие о красной границе фотоэффекта.

Красная граница фотоэффекта – та наибольшая длина волны света, при которой еще наблюдается фотоэффект. Для различных металлов порог фотоэффекта, а следовательно, и красная граница фотоэффекта будут иметь различные величины, например:

Металл	Cs	K	Na	Li	Ta	Ag	Ni	Pt
λ , нм	1400	760	680	526	305	268	246	196

Электроны из атомов Cs выбиваются квантами света, обладающими меньшей энергией, чем из калия, натрия, лития. Их порог фотоэффекта лежит в видимой области; следовательно, при облучении этих элементов лучами видимого света и даже инфракрасной частью спектра (Cs, K, Na, Li) фотоэффект будет наблюдаться. У всех оставшихся элементов красная граница фотоэффекта лежит в ультрафиолетовой области; следовательно, чтобы получить фотоэффект у этих металлов необходимо ультрафиолетовое облучение, а не освещение видимым или инфракрасным светом, так как в этом случае кванты света не обладают нужным запасом энергии. Поэтому для изготовления фотоэлементов обычно применяют щелочные металлы.

Закон Столетова: Фотоэлектрический ток прямопропорционален падающему лучистому потоку (1888 г.).

Таким образом, закон Столетова выполним только при соблюдении закона Эйнштейна; то есть сначала металл нужно облучить светом, способным дать фотоэффект, а лишь потом величина полученного фототока будет зависеть от интенсивности светового потока.

Ясно, что чем интенсивнее световой поток, тем большее число электронов будет вырвано и тем, следовательно, будет больше фототок:

$$i = k \cdot J, \quad (49)$$

где i – величина фототока;

k – коэффициент пропорциональности;

J – интенсивность света.

Фотоэлементы принято сравнивать по их чувствительности. Чем больший фототок дает элемент, тем он чувствительней.

Чувствительность фотоэлементов измеряют в микроамперах на единицу светового потока в один люмен.

Различают два вида чувствительности: общую (интегральную) и спектральную (цветовую).

Общая чувствительность определяется по отношению к свету, излучаемому обыкновенными электрическими лампами накаливания с вольфрамовой нитью, которые дают почти белый свет с небольшим содержанием инфракрасного. В таком свете нет ультрафиолетовых лучей, которые поглощаются стеклом колбы. За стандартный источник света принято считать лампу, нить которой имеет температуру 2850 К.

Спектральная чувствительность – это чувствительность фотоэлемента к свету различных длин волн. Спектральную чувствительность индивидуальных фотоэлементов изображают графически, откладывая по оси координат величину фототока, а по оси абсцисс – длину волны света. Для измерения интенсивности светового потока применяют следующие типы фотоэлементов:

1. Вентильные фотоэлементы, основанные на так называемом «фронтальном» фотоэффекте (фотоэлементы с запирающим слоем).

2. Фотосопротивления, основанные на внутреннем сопротивлении.
3. Вакуумные или газонаполненные (фотоэлементы с внешним фотоэффектом).

При работе с фотоэлементами следует всегда иметь в виду ряд факторов, влияющих на получение точных и воспроизводимых результатов.

Во-первых, спектральная и интегральная чувствительность фотоэлементов может со временем меняться, то есть наблюдается «старение» фотоэлементов, что требует необходимости их периодической замены.

Во-вторых, для фотоэлементов характерно явление «утомления» (уменьшения силы фототока), которое наблюдается при длительном непрерывном освещении фотоэлемента достаточно ярким светом. Поэтому во время работы фотоэлементу необходим «отдых».

В-третьих, чувствительность фотоэлемента бывает неодинаковой по всей его поверхности, поэтому большое значение следует уделять настройке осветителя, чтобы при параллельных измерениях всегда освещался один и тот же участок фотоэлемента, площадь этого участка должна быть примерно равной 1 см^2 . Равномерность освещения может быть достигнута путем применения матовых рассеивателей.

В-четвертых, следует отметить, что на точность фотоэлектроколориметрических измерений существенно влияет качество гальванометра, с помощью которого измеряют силу фототока. Главное требование к гальванометру – его сопротивление должно быть возможно малым и не должно превышать внутреннего сопротивления фотоэлемента.

ВНИМАНИЕ! Подавать свет на фотоэлементы можно лишь в момент измерения, всё остальное время фотоэлементы должны быть прикрыты светонепропускающими шторками!

5.3. Разновидности фотоэлементов

Фотоэлементы с запирающимся слоем. Из вентильных фотоэлементов с запирающимся слоем наибольшее распространение получил селеновый фотоэлемент (рис. 18). Он представляет собой железную пластинку (1), покрытую слоем элементарного селена (2), поверхность селена покрыта очень тонкой полупрозрачной плёнкой золота или платины (3), на которое помещено металлическое контактное кольцо (4). Для защиты фотоэлемент помещают в футляр из пластмассы с выводами от контактов, отверстие прикрывают тонкой стеклянной пластинкой или целлулоидной плёнкой. Принцип действия фотоэлемента заключается в следующем.

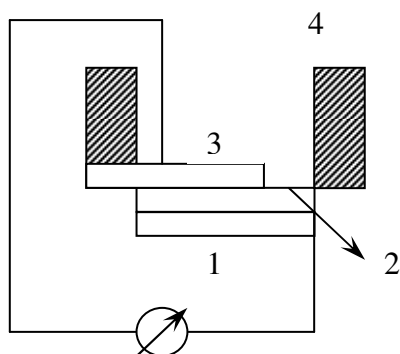


Рисунок 18 – Устройство селенового фотоэлемента

При попадании света на фотоэлемент с поверхности селена выбиваются электроны и направляются в сторону золота, так как на границе селен-железо возникает запирающий слой, в результате этого золото приобретает отрицательный заряд по отношению к железной пластине. Если эти два слоя соединить через гальванометр, он покажет наличие тока в цепи.

Селеновые фотоэлементы применяются в фотоколориметре ФЭК - М, ФЭК-56.

Характеристика:

1. Селеновые элементы обладают большой интегральной чувствительностью (350-500 мА/лм), что позволяет использовать гальванометры с чувствительностью 10^{-6} - 10^{-7} А.
2. Диапазон работы 400 – 750 нм.
3. Обладают малой инертностью, то есть после выключения источника

света величина фототока не «ползёт».

4. Селеновые фотоэлементы дешёвые и механически прочные.
5. Спектральная чувствительность глаза и селенового фотоэлемента близки: правая граница – инфракрасные лучи, левая – ультрафиолетовые.
6. Доброкачественные фотоэлементы уменьшают свою чувствительность на протяжении года не более чем на 1 %. Селеновые фотоэлементы стареют, то есть со временем вырабатывают меньший ток (рис. 19).

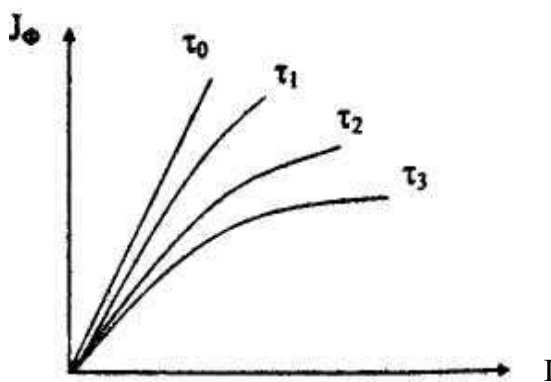


Рисунок 19 – Зависимость чувствительности фотоэлемента от времени

$$\tau_3 > \tau_2 > \tau_1 > \tau_0.$$

В настоящее время селеновые фотоэлементы употребляются наиболее часто, однако будущего у них нет, от них постепенно отказываются и со временем заменят лучшими образцами.

Фотосопротивления. В основе действия фотосопротивления лежит уменьшение сопротивления вещества при облучении его светом определённой длины волны. Фотоактивными в этом случае могут быть различные полупроводники, из которых чаще всего применяют таллофид (сплав сульфида таллия с оксидом таллия), сернистый свинец и реже селен. Таллофидные и сернистосвинцовые сопротивления обладают большой чувствительностью в инфракрасной области спектра, но имеют ряд недостатков, поэтому применение ограничено.

Фотоэлементы, основанные на внешнем фотоэффекте (вакуумные фотоэлементы). Действие фотоэлементов с внешним фотоэффектом основано на выбивании электронов под действием света из светочувствительного слоя, расположенного на катоде. Катод, как правило, содержит щелочной

металл. Все фотоэлементы данного типа выполняются в виде стеклянных сосудов, одна половина которых покрыта светочувствительным слоем либо внутри помещается светочувствительная пластина (рис. 20). Перед катодом (катод 1) располагается анод (2), выполненный в виде кольца и служащий для собирания выбитых электронов. Размеры анода должны быть невелики, чтобы не препятствовать свободному доступу света к катоду.

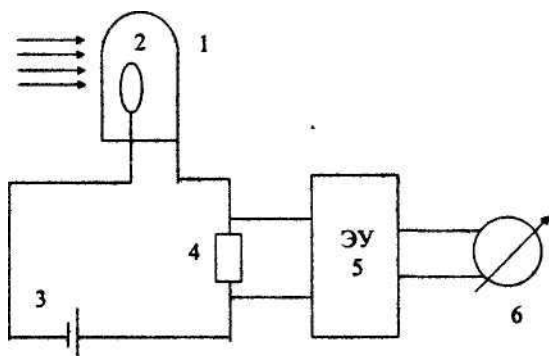


Рисунок 20 – Схема вакуумного фотоэлемента

Для изготовления катода (1) чаще всего применяют никель. Выбитые под действием света электроны направляются в сторону анода (2), и во внешней цепи появляется ток, но эмиссия электронов в таких фотоэлементах так мала, что даже высокочувствительный гальванометр не может зарегистрировать этот ток. Поэтому фотоэлементы соединяют с источником тока (3), поставляющим электроны. Однако и в этом случае ток мал – приборы не в состоянии его зарегистрировать. Для усиления тока ставят электронный усилитель (5) через сопротивление (4) и затем гальванометр (6).

Характеристика

Достоинства:

1. Выходной прибор может быть грубым, так как питается усиленным током.
2. Фотоэлемент можно снабдить самописцем.
3. Прибор можно подключить к системе автоматического контроля.
4. Показания фотоэлементов отличаются большой стабильностью при

долговременной работе (более 10 лет).

5. Область применения 400-700 нм.

Недостатки:

1. Фототок очень малый.
2. Для стабилизации работы фотоэлемента требуется внешний источник тока.
3. Обязательно наличие электронного усилителя, что вызывает увеличения стоимости фотоэлемента.
4. Вакуумные фотоэлементы имеют темновые токи, появляющиеся в результате термоэлектронной эмиссии и токов проводимости по стеклу. В современных приборах предусматривается специальное устройство для устранения темновых токов.

Сурьмяно-цезиевые фотоэлементы получают конденсацией паров сурьмы на поверхности стекла, при этом получается почти непрозрачный слой металлической сурьмы толщиной около 150 мк. При последующем прогреве сурьмы в парах цезия образуется соединение, обладающее полупроводниковыми свойствами. На поверхности этого слоя абсорбируются атомы цезия, снижающие работу выхода электрона. Для увеличения чувствительности готовая поверхность фотоактивного слоя подвергается действию малых количеств кислорода или паров серы (сенсбилизация фотоэлемента, т.е. повышение его чувствительности).

Характеристика:

1. Фотоэлемент отличается высокой чувствительностью в видимой и ультрафиолетовой области. Падение чувствительности в далёкой ультрафиолетовой области объясняется снижением прозрачности баллона для ультрафиолетовых лучей. В настоящее время для расширения диапазона чувствительности в стеклянный баллон помещают кварцевые окна.
2. Интегральная чувствительность фотоэлементов достаточно велика 100-200 мА/лм.
3. Характерной особенностью сурьмяно-цезиевые фотоэлементов

является полная независимость их чувствительности при повышении температуры до 50 °С.

4. Область применения: 210-620 нм.

Кислородно-цезиевые элементы готовят нанесением серебряной подкладки на стеклянные стенки баллона. Затем слои серебра подвергаются окислению на глубину порядка 100×200 молекулярных слоев. Окисленный слой восстанавливается в парах цезия. При этом на шероховатой поверхности катода абсорбируются атомы цезия в количестве, отвечающем, примерно, монослою.

Таким образом, кислородно-цезиевый фотоэлемент состоит из металлической подкладки (серебро), полупроводника в качестве промежуточного слоя и атомов цезия.

Характеристика:

1. Интегральная чувствительность 1 – 20 мА/лм. Характеристикой данного фотоэлемента является высокая чувствительность к лучам длинноволновой части спектра (750-1000), однако имеется максимум и в ультрафиолетовой области.

2. Диапазон применения 600-1200 нм.

3. Фотоэлемент способен «утомляться», то есть уменьшать силу фототока при освещении. Причём наибольшее утомление наблюдается при облучении ультрафиолетовым и фиолетовым светом и не наблюдается при облучении красным и инфракрасным светом.

4. Температурная устойчивость к кислородно-цезиевым фотоэлементам меньше, чем у сурьмяно-цезиевых элементов.

Лабораторная работа 5

Проверка закона Бугера-Ламберта-Бера

Цель работы:

1. Ознакомление с теоретическими законами фотометрии.
2. Проверка закона Бугера-Ламберта-Бера.

3. Освоение работы на фотоэлектроколориметре.

Оборудование, посуда и реактивы: спектрофотометр 190-1100 нм, двухлучевой, спектральная щель 2 нм, 8-ми позиционный держатель, Genesys180 Thermo FS или Фотоэлектроколориметр КФК-3 – 1 шт., мерная колба, 50 мл – 6 шт, 0,1 М раствор CuSO_4 в 0,5н H_2SO_4 ., раствор аммиака.

Порядок выполнения работы

Работа состоит из 3 этапов:

1. Выбор длины волны, соответствующей максимуму поглощения раствора CuSO_4 , с целью проведения двух последующих (основных) этапов работы, построение графика зависимости $A = f(\lambda)$.

2. Изучение влияния концентрации раствора на характер зависимости $A = f(c)$

3. Изучение влияния толщины кюветы (b) на характер зависимости $A = f(b)$.

Этап 1. В 5 мерных колбах ёмкостью 50 мл приливают пипеткой 1, 2, 3, 4, 5 мл раствора CuSO_4 , затем производят нейтрализацию раствором аммиака по каплям до появления слабой мути (осадок основного сульфата меди), после чего прибавляют цилиндром 15 мл раствора аммиака и доводят до метки дистиллированной водой.

Порядок работы на фотоэлектроколориметре КФК-3

1. Включить прибор в сеть при открытом кюветном отделении за 30 минут до начала работы.
2. Нажать клавишу «ПУСК».
3. Установить необходимую длину волны.
4. Установить кюветы: с нулевым раствором в дальнее гнездо, с анализируемым раствором.
5. В световой пучок поместить кювету с нулевым раствором, повернув рукоятку влево до упора.



Порядок измерения оптической плотности

1. Закрывать крышку кюветного отделения и нажать клавишу «Г» (на нижнем цифровом табло высветится символ «Г» слева от запятой).
2. Нажать клавишу «Е», слева от мигающей запятой высветится символ «Е».
3. Открыть крышку кюветного отделения и нажать клавишу «Нуль».
4. Закрывать крышку и нажать клавишу «Е».
5. В поток света поместить кювету с исследуемым раствором, повернув рукоятку вправо до упора.
6. Отсчет оптической плотности раствора произвести на световом табло справа от мигающей запятой.

Прежде чем приступить к основной части работы, необходимо выбрать длину волны, соответствующую максимуму поглощения раствора (максимальной оптической плотности). Для этого нужно снять спектры поглощения одного из растворов средней концентрации в интервале длин волн 400-750 нм в кювете толщиной 1 см. Результаты опыта занесите в таблицу 11.

Таблица 11 – Результаты измерений для выбора длины волны

$b = \underline{\hspace{2cm}}$ см; $c = \underline{\hspace{2cm}}$ моль/л

Длина волны λ , нм									
Оптическая плотность А									

Этап 2. Постройте график зависимости $A = f(\lambda)$, и по нему определите длину волны, соответствующую максимуму поглощения A_{\max} . Все последующие измерения во втором и третьем этапах работы следует проводить при выбранной длине волны. Для каждого значения оптической плотности рассчитайте молярный коэффициент поглощения по формуле $\varepsilon = \frac{A}{c}$. Результаты опыта занесите в таблицу 12.

Таблица 12 – Результаты эксперимента и расчетов

$\lambda = \underline{\hspace{2cm}}$ нм, $b = \underline{\hspace{2cm}}$ см.

Концентрация раствора, моль/л					
Оптическая плотность А					
Молярный коэффициент погашения ε					

Этап 3. Исследовав зависимость оптической плотности от концентрации, переходите к третьему этапу работы. Измерьте оптическую плотность растворов одной определённой концентрации (3-я проба), применяя кюветы разной толщины. Полученные данные занесите в таблицу 13.

Таблица 13 – Результаты эксперимента и расчетов

$\lambda = \underline{\hspace{2cm}}$ нм, $c = \underline{\hspace{2cm}}$ моль/л.

Толщина кюветы b, см			
Оптическая плотность А			

На основании данных обеих таблиц постройте графики $A = f(c)$ и $A = f(b)$, из которых найдите среднее значение молярного коэффициента поглощения.

Сделайте вывод о том, соблюдается ли закон Бугера-Ламберта-Бера в условиях эксперимента.

Порядок работы на фотоколориметре Genesys 180, Thermo FS

Спектрофотометр В-1100 предназначен для измерения коэффициента пропускания, оптической плотности и концентрации жидких проб различного назначения.

В приборе используется монохроматор с дифракционной решеткой. В качестве источника излучения применена галогенная лампа, а в качестве приемника – фотодиод. Вывод результатов измерений осуществляется на многострочный графический дисплей.



Рисунок 22 – Спектрофотометр Genesys 180, Thermo FS

Принцип действия фотометра основан на сравнении светового потока, прошедшего через растворитель или контрольный раствор, по отношению к которому производится измерение, и светового потока, прошедшего через исследуемую среду. Световые потоки преобразуются фотоприемником в электрические сигналы. Также измеряется сигнал от неосвещенного приемника. По величинам этих сигналов микропроцессором спектрофотометра рассчитывается и отображается на дисплее результат измерения в виде коэффициента пропускания, оптической плотности или концентрации в зависимости от выбранного режима измерения.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность колориметрических методов анализа?
2. Вывод закон Бугера-Ламберта-Бера.
3. Отрицательные и положительные отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера.

4. Что является мерой чувствительности фотоколориметрического анализа, от каких факторов зависит молярный коэффициент светопоглощения?
5. Чем объясняется цвет растворов? Какие растворы называются окрашенными?
6. Какой раствор называется нулевым и как он готовится?
7. Общая и спектральная чувствительность фотоэлементов. Объяснить на примерах. Чувствительность и точность колориметрических определений.
8. Физический смысл молярного коэффициента абсорбции света.
9. Что такое фототок? Основные законы фототока.
10. Что такое фотоэффект, каковы его разновидности?
11. Что называется красной границей и порогом фотоэффекта?
12. Каково устройство и принцип действия фотоэлемента, работающего на внешнем фотоэффекте?
13. Каково устройство и принцип действия фотоэлемента, работающего на внутреннем фотоэффекте (кислородно-цезиевый, сурьмяно-цезиевый).
14. Принцип работы и устройства однолучевых фотоколориметров. Оптическая схема фотоколориметров КФК-2, КФК-3.

6. Метод дифференциально термического анализа

Термический анализ широко применяется для исследования разнообразных строительных материалов – неорганических и органических, природных и искусственно создаваемых. Его использование позволяет установить присутствие в материале той или иной фазы, обнаружить реакции взаимодействия, разложения и, в ряде случаев, определить количественный состав твердой фазы.

Исходной точкой появления принципа термического анализа можно считать 1887 год, когда Ле Шателье предложил новый способ испытания глинистых минералов. Небольшая проба глины с равномерной скоростью 100 градусов в минуту нагревалась до температуры 1300 К. В пробе размещалась термопара, к клеммам которой был подключён гальванометр. Ле Шателье

наблюдал за тем, в какой степени температура пробы следует темпу ее нагревания, регистрируя изменения фотографированием узкой световой полосы, отражённой на фотопластинку от зеркала гальванометра, освещаемого вспышками от искровых разрядов через равномерные промежутки времени.

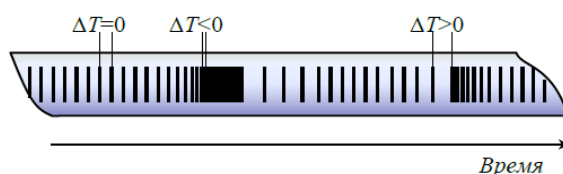


Рисунок 23 – Фотопластинки Ле Шателье
 ΔT – разница температуры между пробой и печью

В основе ДТА лежит схема, предложенная в 1903 году Н.С. Курнаковым. Для измерения разности температур между образцом и эталоном используют дифференциальную термопару, состоящую из двух термопар, включенных последовательно путем соединения одноименных проволок (А и В). Один из горячих спаев дифференциальной термопары помещают в образец, а другой – в эталон. Система помещается в печь для нагрева. На этой схеме основываются современные методы термического анализа.

Измерительная часть приборов для термического анализа по методу ДТА состоит обычно из трёх термопар (рис. 24). Одной из них (термопара № 3) измеряется температура печи, а остальными двумя (включёнными навстречу друг другу) термопарами при помощи высокочувствительного гальванометра измеряется разность температур между печью и пробой. Последняя помещается в одно из трёх отверстий блокадержателя пробы и в неё укладывается спай термопары № 1.

Спаи второй и третьей термопар, измеряющих температуру печи, окружают инертным веществом, не претерпевающим изменений под влиянием тепла в рабочем температурном диапазоне, но создающим условия

теплопередачи, почти аналогичны условиям, в которых находится исследуемое вещество.

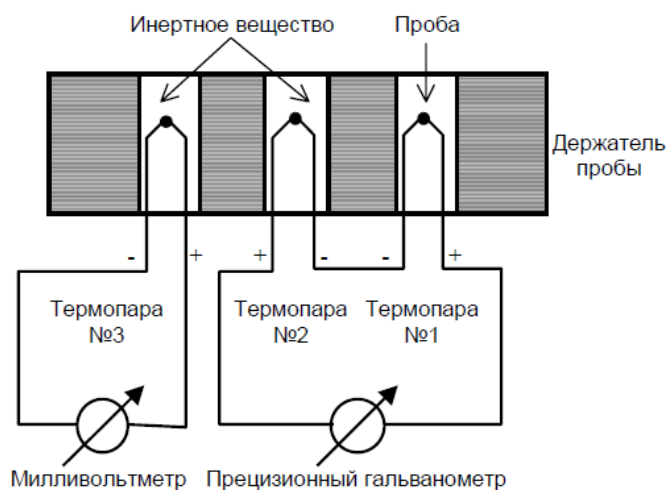


Рисунок 24 – Схема дифференциально термического анализа

Держатель пробы нагревается с помощью регулируемой электрической печи. При такой схеме, если температуру держателя равномерно увеличивать, температура как пробы, так и инертного вещества равномерно повышается до тех пор, пока в исследуемом веществе не начнется химическая реакция или другое превращение с тепловым эффектом. Отклонение кривой ДТА вверх или вниз от базисной линии называется термическим эффектом. С этого момента в зависимости от того, является ли реакция экзотермической или эндотермической, начинается, соответственно, повышение или снижение температуры пробы. Таким образом, разность потенциалов между полюсами первой термопары останется неизменной или же начнет повышаться быстрыми темпами. Поскольку эта разность компенсироваться равномерно увеличивающимся напряжением второй термопары не будет, гальванометр даст показания, по знаку и величине соответствующие разности температур.

В качестве эталона используют вещества, в которых в исследуемом температурном интервале не происходит никаких превращений (Al_2O_3 ; MgO и ряд других окислов).

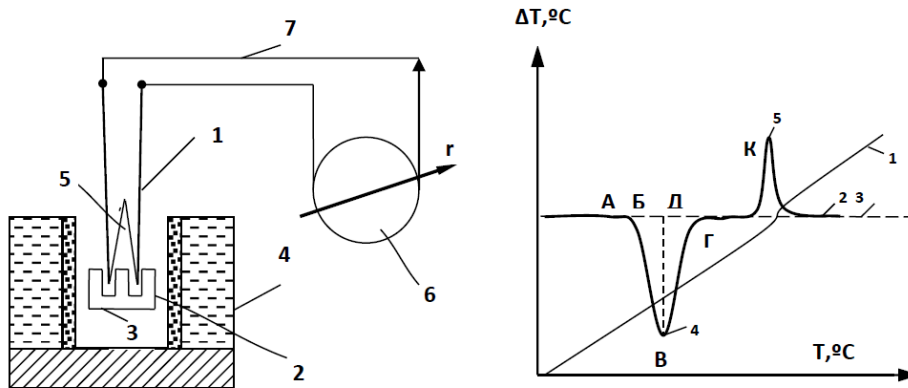


Рисунок 25 – Схема дифференциально термического анализа и кривая ДТА
 1 – Дифференциальная термопара, 2 – тигель с исследуемым веществом, 3 – тигель с инертным веществом, 4 – электропечь, 5 – соединительные провода, 6 – гальванометр

Кривые ДТА на практике регистрируются автоматически. Разностный сигнал с термопар подаётся на какое-либо регистрирующее устройство, фиксирующее его величину через определённый временной интервал. Градуировка термограммы производится обычно по температурной кривой, измеренной в инертном материале и зафиксированной на том же регистраторе. Описанный выше классический вариант аппарата для ДТА наряду с другими, более современными типами широко применяется и сегодня, хотя принцип измерения у него далёк от совершенства. Пиковые значения температуры, измеряемые аппаратом данного типа, представляют собой не действительную температуру превращения, а только температуру инертного вещества в тот момент, когда скорость превращения в пробе достигает своего максимума.

Предметом поиска являлись зависимости между высотой пика кривой ДТА и содержанием искомого компонента в пробе. Основанием количественной оценки в настоящее время является площадь, ограниченная пиками на кривой ДТА и нулевой (базовой) линией установки. Такой метод количественной оценки является правильным, но весьма неточным и затруднительным. На практике оказывается, что количественная оценка кривых ДТА этим методом может производиться лишь с точностью, не

превышающей 5 %. Повысить точность количественного определения теплового эффекта можно, увеличив точность определения разности температур между пробой и инертным веществом. На практике это достигается методами усиления сигнала ДТА путём замены термопар № 1 и № 2 на блоки термопар или применения электронных методов усиления. Развитие метода ДТА в направлении повышения точности количественного определения тепловых эффектов привело к созданию нового метода исследования – дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

7. Хроматографические методы анализа

Хроматографические методы анализа основаны на разделении смеси веществ с последующим определением отдельных компонентов.

Хроматографическими следует называть процессы, основанные на перемещении вещества (газа, жидкости или совокупности надмолекулярных структур) вдоль пористого слоя или внутри ограниченного пространства в потоке, вызванном действием движущих и тормозящих сил, из которых, по крайней мере, одна зависит от молекулярной структуры или физико-химических свойств вещества.

В хроматографии обычно в качестве движущей силы выступает подвижная фаза (например, в газовой хроматографии это газ-носитель). В качестве тормозящих сил могут выступать процессы сорбции (газо-адсорбционная хроматография), растворения сорбатов в неподвижной жидкой фазе (газо-жидкостная хроматография), проникновения молекул сорбата в поры сорбента различного размера (гель-проникающая или эксклюзионная хроматография) и др.

7.1. Виды сорбентов и носителей

В основе метода хроматографии лежит явление сорбции. Сорбция – процесс поглощения газов, паров и растворенного вещества твердыми или жидкими сорбентами.

Виды сорбции

Адсорбция – концентрирование вещества на поверхности раздела фаз.

Абсорбция – распределение веществ между двумя несмешивающимися фазами (растворитель и жидкая фаза на твердом носителе).

Капиллярная конденсация – образование жидкой фазы в порах и капиллярах твердого сорбента при поглощении паров вещества.

Сорбент – твердое вещество, жидкость или их смеси, способные удерживать газы, пары или растворенные вещества.

Сорбат – вещество, удерживаемое сорбентом (в хроматографии – компоненты разделяемой смеси).

По механизму взаимодействия сорбента и сорбата можно выделить несколько видов хроматографии. Распределительная хроматография основана на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газожидкостная хроматография) или на различии в растворимости веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах. В ионообменной хроматографии используют различную способность веществ к ионному обмену. Адсорбционная хроматография основана на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом. Эксклюзионная хроматография (гель-хроматография, гель-проникающая хроматография) – на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ. При этом используется неподвижная фаза, имеющая гелевую или жесткую пористую сетчатую структуру. Чем меньше размер молекул и доступнее для них поры неподвижной фазы, тем меньше скорость их движения.

Аффинная (биоспецифическая) хроматография основана на специфических взаимодействиях, характерных для некоторых биологических и биохимических процессов. Существуют пары веществ, реагирующие в растворах с высокой избирательностью, например, антитело и антиген; фермент и его субстрат или ингибитор, гормон и соответствующий рецептор и т. п.

Лигандная (лигандообменная) – основана на разделении веществ, способных образовывать комплексы с поглощенными на катионите ионами металлов.

Этими видами не исчерпываются все механизмы разделения, например, существует осадочная хроматография, основанная на образовании отличающихся по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом.

Адсорбционно-комплексобразовательная – основана на образовании комплексных соединений различной устойчивости в неподвижной фазе или на поверхности сорбента.

По технике выполнения хроматографического процесса различают колоночную (насадочную и капиллярную) хроматографию и плоскостную (планарную). К последней относится бумажная хроматография, являющаяся разновидностью распределительной, в которой роль неподвижной фазы выполняет вода, адсорбированная волокнами целлюлозы. К плоскостной также относят тонкослойную хроматографию, в которой могут быть реализованы все виды хроматографии. Неподвижная фаза в этом случае представляет собой тонкий слой (чаще всего оксида кремния или оксида алюминия), закрепленный на пластинке из инертного материала (стекло, алюминиевая подложка).

По цели хроматографирования выделяют аналитическую хроматографию (идентификация веществ и количественное определение); 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).

Хроматографические носители – сорбенты подбирают так, чтобы в процессе хроматографирования можно было бы обеспечить наибольшее различие в термодинамических свойствах разделяемых компонентов, с одной стороны, и максимально быстрое достижение равновесия в каждом акте

хроматографического разделения, с другой. Чем строже выполняются эти требования, тем выше разрешающая способность хроматографии.

Требования к хроматографической системе. Хроматографическая система должна обеспечивать:

- высокую эффективность разделения (это условие диктует верхний предел размеров зерен сорбента, величину коэффициентов диффузии ионов внутри сорбента);
- экспрессность анализа (в условиях ионной хроматографии требование экспрессности анализа приводит к необходимости снижать емкость разделяющего ионообменника);
- воспроизводимость результатов анализа (ионообменники должны быть стойкими к физическому разрушению и химическим воздействиям в процессе эксплуатации);
- надежность и полноту анализа (должно быть исключено взаимовлияние компонентов, все разделяемые ионы должны участвовать в ионном обмене преимущественно в линейной области изотермы сорбции, т.е. сорбенты должны иметь функциональные группы с умеренной селективностью и доступные для любого компонента смеси);
- низкие пределы обнаружения ионов (чувствительность системы зависит от количества разделяющего сорбента: для увеличения чувствительности объем сорбента стремятся уменьшить).

Сорбенты, используемые в ионнообменной хроматографии, должны характеризоваться высокой скоростью массопередачи, что достигается, главным образом, уменьшением размера частиц сорбента. Тогда необходимый расход подвижной фазы (до 2 мл/мин) может быть реализован при давлении 50 – 200 атм. Отсюда – соответствующее требование к герметичности гидравлических (капиллярных) линий, разъемных соединений и бесперебойной (непульсирующей) работе насоса.

Для обеспечения экспрессности разделения колонки в ионной хроматографии имеют небольшие размеры. Чем меньше колонка, тем меньше должен быть объем вводимой пробы. При этом уменьшается и объем растворителя, содержащего определяемый компонент.

Для обнаружения разнообразных форм веществ в ионной хроматографии применяются различные методы детектирования. Классификация детекторов делит их на два класса: селективные и неселективные. Отклик селективного детектора прямо пропорционален концентрации (или количеству) искомого аналита. Неселективные детекторы реагируют на изменение одного из физико-химических свойств элюата, которое вызывается различным содержанием определяемого вещества. В таблице 14 дана оценка селективности и пределов обнаружения ($C_{\text{мин}}$) некоторых типов детекторов.

Таблица 14 – Селективность и пределы обнаружения детекторов различных типов

Вид детектора	Измеряемый параметр	Селективность	Минимально определяемая масса, г
Кондуктометрический	Электропроводность	Низкая	$10^{-9} - 10^{-10}$
Амперометрический	Ток окислителя или восстановителя электрохимически активных соединений	Высокая	$10^{-9} - 10^{-11}$
Спектрофотометрический	Оптическая плотность при оптимальной длине волны	Высокая	$10^{-9} - 10^{-10}$
Флуориметрический	Интенсивность флуоресцентного излучения аналита	Очень высокая	$10^{-11} - 10^{-12}$
Масс-спектрометрический	Величина ионного тока	Очень высокая	$10^{-12} - 10^{-13}$

К детекторам предъявляют следующие основные требования.

1. Высокая чувствительность. Желателен отклик детектора на одну часть (или меньше) определяемого вещества в 10^6 частях элюента.
2. Такая конструкция ячейки детектора, чтобы зона определяемого вещества не размывалась при прохождении через детектор.
3. Линейная зависимость величины сигнала детектора от концентрации определяемого вещества в широком диапазоне концентраций.
4. Высокая стабильность фонового сигнала.
5. Малое время отклика, что позволяет быстро и точно регистрировать определяемое вещество.
6. Стабильность сигнала детектора при изменении скорости подачи элюента и температуры.

Список использованной литературы

1. Хаханина Т.И., Никитина Н.Г. Аналитическая химия: учебник и практикум для прикладного бакалавриата: 3-е изд., испр. и доп. Москва: Юрайт, 2016
2. Валова В. Д. (Копылова), Абесадзе Л. Т. Физико-химические методы анализа М.: Дашков и Ко, 2010. – 224 с.
3. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн.2. /Под ред. Академика Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2002. – 494 с.
4. Артеменко А. И., Тикунова И. В. Справочное руководство по аналитической химии и физико-химическим методам анализа, М.: Высшая школа, 2009 г., 413 с.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач/ В.П. Васильев, Л.А. Кочергина, Т.Д. Орлова. Под ред. В.П. Васильева. – М.: Дрофа, 2007. – 320с.
6. Дорохова Е.Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа/ Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. – М.: Высшая школа, 2007. – 256 с.
7. Краткий справочник физико-химических величин под редакцией К.П. Мищенко: М.: Химия, 2000. - 298 с.
8. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа / Под ред. О. М. Петрухина. – М.: Химия, 2001. – 483 с.

Электронное учебное издание

Галина Михайловна **Курунина**

**Лабораторный практикум по физико-химическим методам анализа
материалов**

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2021 г. Поз. № 29.

Подписано к использованию 30.07.2021. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 4,7.

Волгоградский государственный технический университет.

400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.

404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.