

Исабаева Г.М.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*(количественные,
физико-химические методы анализа)*



Учебное пособие

УДК 543 (075.8)
ББК 24.4 я 73
И 85

*Одобрено и утверждено на заседании УМС кафедры товароведения
и сертификации Протокол № от 2017 г.*

Утверждено на Ученом совете КЭУК Протокол № от 2017 г.

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

Зав. лаб контрольно-аналитических работ и стандартизации фитопрепаратов, к.фарм.н., провизор высшей категории АО «Международного научно-производственного холдинга «Фитохимия»» лауреат гос.премии им. К. Сагпаева Тулеова Г.Х.

Ассоциированный профессор д.х.н. НИИ НЭСА при КЭУК Байкенова Г.Г.

И85 Исабаева Г.М.

Аналитическая химия: Учебное пособие / Г.М. Исабаева. – Алматы: издательство «Эверо», 2020. – 180 с.

ISBN 978-601-310-893-1

В учебном пособии излагаются основы химического и физико-химического метода анализа, описаны (гравиметрические, титриметрические) и инструментальные (оптические, электро-химические, хроматографические) методы количественного анализа. Особое внимание уделено проблеме пищевых производств в аспекте аналитической химии, химизму процессов обработки сырья и продуктов пищевой промышленности.

Пособие выполнено в соответствии с типовой программой

Предназначено для студентов специальности «Технология продовольственных продуктов», «Стандартизация и сертификация», «Экология».

УДК 543 (075.8)

ББК 24.4 я 73

ISBN 978-601-310-893-1

© Исабаева Г.М., 2020

© Эверо, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
РАЗДЕЛ 1. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	
1 Классификация и принципы методов количественного анализа.	9
1.1 Аналитическая химия – наука о способах идентификации химических соединений	9
1.2 Принципы количественного анализа	11
1.3 Классификация, методы количественного анализа	12
Тесты к 1-ой теме	17
2 Гравиметрический (весовой) анализ.	20
2.1 Сущность весового анализа	20
2.2 Классификация методов анализа	27
2.3 Факторы, влияющие на растворимость осадков	28
Тесты к 2-ой теме	32
3 Титриметрический анализ.	35
3.1 Сущность титриметрического анализа	35
3.2 Классификация титриметрических методов анализа	39
3.3 Растворы в титриметрическом анализе.	41
Тесты к 3-ей теме	47
4 Кислотно-основной анализ. (Протолитометрия)	51
4.1 Теоретические основы кислотно-основного титрования.	51
4.2 Кислотно-основные индикаторы.	53
4.3 Кривые кислотно-основного титрования.	55
4.4 Ошибки кислотно-основного титрования.	59
Тесты к 4-ой теме	60
5 Анализ по методу осаждения. (Седиметрия)	63
5.1 Сущность метода осаждения	63
5.2 Классификация методов осаждения	64
5.3 Кривые осадительного титрования.	67
5.4 Индикаторы осадительного титрования.	68
Тесты к 5-ой теме	70
6 Метод комплексонометрического титрования	73
6.1 Теоретические основы метода комплексиметрии.	73
6.2 Кривые комплексонометрического титрования	75

6.3	Металлохромные индикаторы	76
	Тесты к 6-ой теме	79
7	Методы окисления-восстановления в объемном анализе (Редоксиметрия)	82
7.1	Принципы и классификация редоксиметрических методов.	82
7.2	Кривые окислительно-восстановительного титрования	84
7.3	Окислительно-восстановительные индикаторы.	85
	Тесты к 7-ой теме	87
РАЗДЕЛ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА		
8	Особенности физико-химических методов анализа	90
8.1	Прямые и косвенные способы измерения аналитического сигнала. Различные приемы определения содержания определяемого вещества	90
8.2	Классификация физико-химических методов анализа.	94
8.3	Преимущества и недостатки физико-химических методов анализа по сравнению с химическими методами анализа.	98
	Тесты к 8-ой теме	98
9	Фотометрический метод анализа	101
9.1	Теоретические основы метода.	101
9.2	Законы поглощения световых лучей и их применение в абсорбционном методе	105
9.3	Закон Бугера-Ламберга-Беера.	107
	Тесты к 9-ой теме	109
10	Рефрактометрический метод анализа	112
10.1	Теория рефрактометрического метода анализа	112
10.2	Показания преломления веществ и его зависимость от различных факторов.	115
10.3	Практика рефрактометрического метода анализа	116
	Тесты к 10-ой теме	117
11	Поляриметрический метод анализа	120
11.1	Теоретические основы поляриметрического метода	120
11.2	Оптическая активность вещества	122
11.3	Схема поляриметрического исследования.	123
11.4	Практика поляриметрического анализа для анализа оптически активных веществ.	125
	Тесты к 11-ой теме	125
12	Потенциометрический метод анализа	128
12.1	Теоретические основы потенциометрического метода анализа.	128
12.2	Индикаторные электроды, электроды сравнения	131
12.3	Потенциометрическое определение pH (pH-метрия).	132
	Тесты к 12-ой теме	135

13	Кондуктометрический метод анализа	138
13.1	Теоретические основы кондуктометрического метода анализа. Виды кондуктометрии. Влияние различных факторов на электропроводность.	138
13.2	Кривые кондуктометрического титрования. Определение точки эквивалентности.	142
13.3	Различные типы реакции, используемых при кондуктометрическом титровании. Применение и общая оценка метода.	144
	Тесты к 13-ой теме	146
14	Хроматографические методы анализа	149
14.1	Классификация хроматографических методов анализа	149
14.2	Газовая хроматография	154
	Тесты к 14-ой теме	156
РАЗДЕЛ 3. ПРОБЛЕМЫ ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ В АСПЕКТЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ		
15	Проблемы пищевых производств в аспекте аналитической химии	159
15.1	Анализ сырья пищевой промышленности	159
15.2	Токсичные вещества, тяжелые металлы. Радиационное заражение	160
15.3	Методы контроля	164
15.4	Анализ пищевых продуктов на качество.	166
	Тесты к 15-ой теме	173
	ГЛОССАРИЙ	176
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	179



БОЙЛЬ РОБЕРТ (25.01.1627-30.12.1691)
английский физик, химик и философ.
Родоначальник научной аналитической химии.

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия существует с тех пор, как существует химия в современном её смысле, а многие применяемые в ней приемы относятся к ещё более ранней эпохе, эпохе алхимии, одной из главных задач которой было именно определение состава различных природных веществ и изучение процессов их взаимных превращений.

Алхимики XIV-XVI вв. впервые применили взвешивание и выполнили огромный объем экспериментальных работ по изучению свойства веществ, положив начало химическим методам анализа. В XVI-XVII вв. (период ятрохимии) появились новые химические способы обнаружения веществ, основанные на рациональное направление алхимии XVI и XVII вв., стремившееся поставить химию на службу медицине. Главная цель — приготовление лекарств.

Родоначальником научной аналитической химии считают Р. Бойля, который ввел понятие "химический анализ". До 1-й пол. XIX в. аналитическая химия была основным разделом химии.

Но, по мере развития всей химии в целом, значительно совершенствовались и применяемые в ней методы работы, и, наряду со своим чисто служебным значением одного из вспомогательных отделов химии, аналитическая химия в настоящее время имеет значение совершенно самостоятельного отдела химического знания с очень серьезными и важными задачами теоретического характера. Очень важное влияние на развитие аналитической химии имела современная физическая химия, обогатившая её рядом совершенно новых методов работы и теоретических оснований, к числу которых нужно отнести учение о растворах, теорию электролитической диссоциации, закон действующих масс.

Особую актуальность аналитическая химия приобрела в настоящее время, поскольку основным фактором неблагоприятного антропогенного воздействия на природу являются химические загрязнения. Определение их концентрации в различных природных объектах, в продуктах питания становится важнейшей задачей. Знания основ аналитической химии одинаково необходимо современному студенту, инженеру, преподавателю, предпринимателю.

Ограниченное количество учебников и учебных пособий по курсу "Аналитическая химия" для студентов нехимического профиля и полное их отсутствие для специальностей "Технология продовольственных продуктов", Стандартизация, метрология и сертификация", "Экология" привели к необходимости составления и издания предлагаемого учебного пособия.

Аналитическая химия чутко реагирует на запросы производства и черпает для себя в этом силу и импульсы для дальнейшего роста.

ТЕМА 1.

КЛАССИФИКАЦИЯ И ПРИНЦИПЫ МЕТОДОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

1.1 Аналитическая химия – наука о способах идентификации химических соединений.

1.2 Принципы количественного анализа

1.3 Классификация, методы количественного анализа.

Ключевые слова: метод, реакция, анализ, состав

1.1. Аналитическая химия – наука о способах идентификации химических соединений

Аналитическая химия – наука о методах определения качественного и количественного состава вещества и материалов, идентификации и установления структуры химических систем.

Идентификация – установление идентичности (тождества) исследуемого химического соединения с уже известным веществом путем сравнения их физических и химических свойств.

Химической системой может быть индивидуальное соединение, смесь нескольких веществ, какой-либо материал.

Состав веществ имеет качественную и количественную характеристики.

Определение качественного и количественного состава веществ, их структуры и системных взаимосвязей проводят методами химического анализа.

Аналитическая химия является наукой, разрабатывающей методы химического анализа.

Методы качественного и количественного анализа, позволяющие определить, из каких элементов состоит образец, каково их содержание в нем, называют элементным анализом; определение функциональных групп называют функциональным анализом, а обнаружение индивидуальных химических соединений – молекулярным анализом.

Для проведения анализа необходимо, чтобы вещество или его составные части обладали аналитическими свойствами, позволяющими обнаружить, измерить количество и установить структуру.

Аналитическими свойствами вещества могут быть цвет, запах, способность образовывать цветные соединения, осадки, газы при взаимодействии с определенными химическими реагентами.

Химические реакции, при проведении которых возникает аналитический эффект, называют аналитическими химическими реакциями.

Реактивы, применяемые для проведения аналитических реакций, называют аналитическими реагентами.

Так как большинство определенных веществ находятся в смеси, возникает необходимость предварительного разделения смесей на индивидуальные вещества.

Таким образом, в задачи аналитической химии как науки входит:

- изыскание и исследование аналитических свойств и аналитических реакций веществ;

- изучение взаимосвязи между строением веществ и их аналитическими свойствами;

- изучение и разработка методов разделения веществ;

- создание на основе аналитических свойств и аналитических реакций веществ методов химического анализа.

Количественный анализ позволяет определить соответствие характеристик веществ, лекарств, материалов, пищевых продуктов требованиям нормативно-технических документов. Поэтому количественный анализ - основное средство определения качества веществ и материалов, которое зависит от количества основных компонентов, примесей и т.д. в связи с этим особую важность приобретают метрологические аспекты количественного анализа, к которым относятся воспроизводимость и правильность анализа. Нормативно-технические документы разрабатывают на основе результатов анализа стандартных образцов веществ и материалов, отвечающих определенным потребительским требованиям. При этом образец характеризуют как количеством составных частей, примесей, так и физическими константами, например температурой плавления, кипения, спектром поглощения. При идентификации анализируемого образца со стандартным определяют не только количество составных частей исследуемого образца, но и его физические константы.

Методами количественного анализа проверяют правильность технологических процессов, проводя их постадийный контроль. Каждая стадия технологического процесса оценивается рядом параметров - выходом полупродукта, содержанием примесей, побочных продуктов и т.д. Количественным анализом решают многие вопросы исследовательско - прикладного характера: оценивают содержание ценных веществ в рудах, биологических объектах (растениях), присутствие токсичных веществ в продуктах питания, окружающей среде. Велико научное значение количественного анализа - основного метода химии как науки. С его помощью устанавливают состав и строение веществ, скорость и механизм протекания химической реакции.

Таким образом, химический анализ широко применяется в металлургии, радиохимии, геохимии, медицине, анализе пищевых продуктов, в изучении океана. Проблема охраны окружающей среды связана с анализом воды, воздуха и почвы.

1.2. Принципы количественного анализа

Все количественные аналитические определения основаны на функциональной зависимости аналитических свойств определяемых веществ от их структуры и концентрации, а также на эквивалентности взаимодействия веществ в химических реакциях. Можно выделить три основных принципа количественных определений.

1. Измерение физических свойств веществ или продуктов их химической реакции. Из физических свойств используют плотность, цвет, электрическую проводимость раствора веществ и др. интенсивность физического свойства (например, интенсивность окраски раствора) пропорциональна количеству (концентрации) вещества. Измеряя интенсивность свойства, следовательно, можно провести количественное определение вещества.

2. Измерение количества продукта химической реакции вещества с каким-либо реагентом (по массе осадка, объему газа). Используя закон эквивалентов, по количеству продукта реакции можно рассчитывать количество (концентрации или массу) определяемого вещества.

3. Измерение объема реагента (газа или раствора реактива), израсходованного на химическое взаимодействие с определяемым

веществом. При этом, например, реагент - раствор реактива добавляют небольшими порциями и устанавливают точку эквивалентности химической реакции. Зная концентрацию и объем реагента, по закону эквивалентов рассчитывают количество (концентрацию или массу) определяемого вещества.

1.3. Классификация, методы количественного анализа

Все методы количественного анализа подразделяются на химические, физико-химические и физические. К химическим методам относятся гравиметрический, титриметрический и газовый анализы. К физико-химическим – фотометрический, электрохимический и хроматографический анализы. К физическим – спектральный анализ, люминесцентный и др. Из химических методов в данном лекционном курсе будут рассматриваться гравиметрические и титриметрические методы, из физико-химических – фотометрия, рефрактометрия, поляриметрия, потенциометрия, кондуктометрия и хроматография.

Гравиметрический (весовой) анализ основан на определении массы осадка, выделенного в чистом виде или в виде соединения известного состава. Теоретической основой гравиметрического метода анализа является закон постоянства состава или закон Пруста. В гравиметрическом методе аналитическим сигналом является масса высушенного или прокаленного осадка. Гравиметрический метод дает результаты высокой точности, но он очень трудоемок.

Титриметрический (объемный) анализ основан на точном измерении объема реактива, затраченного на реакцию с определяемым компонентом. Аналитическим сигналом в титриметрическом анализе является – объем раствора, израсходованного на химическую реакцию.

По результатам количественного измерения с помощью уравнения связи рассчитывают содержание определяемого компонента в пробе. Уравнение связи выразит количественную зависимость между интенсивностью аналитического сигнала (измеряемой величиной) и количеством или содержанием анализируемого компонента

$$P = f(c), \quad (1)$$

где, P – интенсивность аналитического сигнала;
 c – концентрация вещества.

Вид функциональной зависимости (например, линейная, логарифмическая и т.д.) определяется особенностями аналитического сигнала. В качестве уравнения связи могут быть использованы теоретически обоснованные соотношения или эмпирически найденные зависимости между интенсивностью аналитического сигнала и концентрацией. Теоретической основой титриметрических методов анализа является закон эквивалентов.

Титриметрический метод анализа дает менее точные результаты, чем гравиметрический, но важным его преимуществом является большая скорость выполнения анализа. Титриметрический анализ делят на три группы: методы кислотно-основного титрования, методы оксидиметрии и методы осаждения и комплексообразования.

Оптические методы анализа. Эти методы основаны на измерении поглощения, пропускания и рассеяния света определяемым раствором то есть на изучении их оптических свойств.

К оптическим методам исследования относятся: фотометрические методы, нефелометрия и турбидиметрия, рефрактометрия, поляриметрия, спектральный и люминесцентный анализы.

Для измерения поглощения света веществом с целью анализа состава и структуры образца широко применяют фотометрические и спектрофотометрические методы (колориметрию, фотометрию, спектрофотометрию). Приборы, служащие для этой цели, получили название колориметров, фотометров, спектрофотометров. Аналитическим сигналом в фотометрическом анализе является – оптическая плотность раствора.

В основе нефелометрии и турбидиметрии лежит явление рассеяния или поглощения света твёрдыми или коллоидными частицами, находящимися в растворе. Нефелометрия основана на измерении интенсивности светового потока, рассеянного твёрдыми частицами, находящимися в растворе; турбидиметрия - на измерении ослабления интенсивности светового потока, прошедшего через раствор, содержащий твёрдые частицы (интенсивность уменьшается вследствие поглощения и рассеяния светового потока). Нефелометрический анализ осуществляют с помощью фотоэлектрических колориметров нефелометров типов ФЭК Н 57, ФЭК 56 и др. В качестве турбидиметров могут быть использованы колориметры.

Нефелометрические методы используют для определения малых концентраций веществ в растворе: ртути, мышьяка, сурьмы, серы.

Для измерения рефракции или показателя преломления света исследуемых образцов используют рефрактометры. Метод называется рефрактометрический. Их применяют при определении чистоты дистиллированной воды, содержания сахарозы в водных растворах, общего белка в молоке и т.д.

Для измерения концентрации и изучения свойств оптически активных молекул применяют поляриметры и спектрополяриметры. Метод называется поляриметрическим. В пищевой промышленности применяют при определении концентрации сахара в исследуемых растворах (сахарометрия).

Спектральный анализ - качественный и количественный анализ состава вещества, основан на исследовании его оптических спектров. Различают атомный, эмиссионный, спектральный (по оптическим спектрам испускания атомов), атомно-абсорбционный (по оптическим спектрам поглощения атомов) анализы. Качественный анализ производят по положению спектральных линий, количественный - по их интенсивности.

Люминесцентные методы анализа состава вещества основаны на люминесценции - свечении под воздействием облучения светом, электронами, в результате химических реакций и т. д. В зависимости от длительности свечения различают флюоресценцию и фосфоресценцию. Количественный анализ осуществляют на основе зависимости интенсивности флюоресцентного излучения от концентрации вещества. Флюоресцентное излучение, измеряемое специальными приборами - флюорометрами ФМ 1 и электронным флюорометром ЭФ 3М, используют для количеств, определения витаминов В1, В2, фолиевой кислоты и др. Свежесть мяса и рыбы можно определить специальным флюорометром. Флюоресцентные спектрофотометры (модель МПФ 2А и модель 203, Хитати, Япония) позволяют исследовать аминокислоты, амины, витамины, стероиды, пуриновые и пиримидиновые основания и др. метаболиты.

Точность этих метода ниже, чем гравиметрического или титриметрического.

Электрохимические методы. Совокупность методов качественного и количественного анализа, основанных на электрохимических явлениях, происходящих в исследуемой среде или на границе раздела фаз и

связанных с изменением структуры, химического состава или концентрации анализируемого вещества. Электрохимические анализы делятся на пять основных групп: потенциометрию, вольтамперометрию, кулонометрию, кондуктометрию и диэлектromетрию.

Потенциометрия включает редоксиметрию, ионометрию и потенциометрическое титрование и основаны на измерении ЭДС обратимых электрохимических цепей, когда потенциал рабочего электрода близок к равновесному значению.

Вольтамперометрия основана на исследовании зависимости тока поляризации от напряжения, прикладываемого к электрохимической ячейке, когда потенциал рабочего электрода значительно отличается от равновесного значения. По разнообразию методов вольтамперометрия — самая многочисленная группа из всех электрохимических методов анализа, широко используемая для определения веществ в растворах и расплавах (например, полярография, амперометрия).

Кулонометрия объединяет методы анализа, основанные на измерении количества вещества, выделяющегося на электроде в процессе электрохимической реакции в соответствии с Фарадея законами. При кулонометрии потенциал рабочего электрода отличается от равновесного значения. Различают потенциостатическую и гальваностатическую кулонометрию, причём последняя включает прямой и инверсионный методы, электроанализ и кулонометрическое титрование.

К кондуктометрии относятся методы, в которых измеряют Электропроводность электролитов (водных и неводных растворов, коллоидных систем, расплавов, твёрдых веществ). Кондуктометрический анализ основан на изменении концентрации вещества или химического состава среды в межэлектродном пространстве; он не связан с потенциалом электрода, который обычно близок к равновесному значению. Кондуктометрия включает прямые методы анализа (используемые, например, в Солемерах) и косвенные (например, в газовом анализе с применением постоянного или переменного тока (низкой и высокой частоты), а также хронокондуктометрию, низкочастотное и высокочастотное титрование.

Диэлектromетрия объединяет методы анализа, основанные на измерении диэлектрической проницаемости вещества, обусловленной ориентацией в электрическом поле частиц (молекул, ионов), обладающих дипольным моментом. Методы диэлектromетрии применяют для контроля

чистоты диэлектриков, например для определения малых количеств влаги. Диэлектрометрическое титрование используют для анализа растворов.

Высокая точность электрохимических методов анализа определяется тем, что они основаны на весьма точных закономерностях, например, на законах Фарадея. Большим удобством является то, что в нем используют электрические воздействия (возмущения) - ток, потенциал и др. - и что результат (отклик) тоже получается в виде электрического сигнала. Это обеспечивает высокую скорость и точность отчета и открывает широкие возможности для автоматизации записи получаемых результатов и проведения анализа в целом.

Хроматографический метод основан на использовании явления избирательной адсорбции растворенных веществ (или ионов) различными твердыми веществами (адсорбентами).

Хроматографический метод прост в выполнении, и поэтому все более широко используется для разделения самых разнообразных смесей неорганических и органических веществ. Его отличительные черты - экспрессность, высокая точность, чувствительность, возможность автоматизации. Применяют адсорбционную хроматографию преимущественно для разделения неэлектролитов, паров и газов.

Также, в количественном химическом анализе различают макро-, микро и полумикрометоды. При микроанализе для исследования берут навески твердого вещества около 0,1 г (или больше), а объемы исследуемых растворов измеряют десятками миллилитров. В полумикроанализе навески обычно берут от 10 до 50 мг, а при микроанализе не более 10 г. Для получения необходимой точности определений в этом случае применяют более точную аппаратуру и более чувствительные весы-аналитические весы. Аналитические весы - очень точный и хрупкий прибор. Они позволяют взвешивать с точностью до 0,0001-0,0002 г. Максимальная нагрузка этих весов 200 г.

Ошибкой взвешивания на аналитических весах не должна превышать 0,0001 или $0,1 \cdot 10^{-3}$.

Точность взвешивания в аналитической химии определяется чувствительностью, состоянием весов и точностью взвешивания весов.

В аналитической химии большое внимание уделяется теории методов анализа. Теория химических и частично физико-химических методов базируется на представлениях о нескольких основных типах химических реакций, широко используемых в анализе (кислотно-

основных, окислительно - восстановительных, комплексообразования), и нескольких важных процессах (осаждения, растворения, экстракции). Внимание к этим вопросам обусловлено историей развития аналитической химии и практической значимостью соответствующих методов.

При выборе метода анализа исследовать должен точно знать цель и задачи при котором наиболее точно можно выбрать методы анализа их достоинства и недостатки для применения их в данном конкретном случае.

Поэтому применяемый метод должен обладать чувствительностью, если надо быть избирательным (селективным), точным и быстрым (экспрессность).

Поскольку, доля химических методов уменьшается, а доля физико-химических и физических методов растет, большое значение приобретает совершенствование теории методов двух последних групп, интегрирование теоретических аспектов отдельных методов в общей теории аналитической химии.

ТЕСТЫ К 1-ОЙ ТЕМЕ

1 Аналитическая химия это наука о...

[а] методах исследования количественного состава структуры соединений

[б] методах идентификации фальсифицированных веществ

[в] методах определения качественного и количественного состава веществ и материалов, идентификации и установления структуры химических состояний.

[г] физико-химических методах определения концентрации исследуемых веществ

[д] качественном методе определения соответствия характеристик веществ к требованиям нормативно-технической документации.

2. Различают два метода количественного анализа

[а] качественную и количественную

[б] химическую и физическую

[в] химическую и инструментальную

[г] качественную и физикохимическую

[д] химическую и электрическую

3. К химическим методам количественного метода анализа относятся

[а] гравиметрический и кислотно-основной анализ

[б] гравиметрический и титриметрический анализ

[в] комплексообразования и осаждения

[г] окислительно-восстановительные реакции

[д] электрохимические методы анализа

4. Гравиметрический анализ – это...

[а] проводят химическую реакцию и измеряют объем полученного продукта

[б] проводят химическую реакцию и сравнивают цвет полученного продукта

[в] проводят химическую реакцию и изучают запах полученного продукта

[г] проводят химическую реакцию и изменяют агрегатное состояние полученного продукта

[д] проводят химическую реакцию и измеряют массу полученного продукта

5. При титриметрическом анализе проводят...

[а] химическую реакцию и измеряют вязкость реагента, израсходованный на взаимодействие с веществом

[б] химическую реакцию и измеряют давление реагента, израсходованный на взаимодействие с веществом

[в] химическую реакцию и измеряют объем реагента, израсходованный на взаимодействие с веществом

[г] химическую реакцию и измеряют массу реагента, израсходованный на взаимодействие с веществом

[д] химическую реакцию и измеряют плотность реагента, израсходованный на взаимодействие с веществом.

6. Методы основаны на измерении поглощения, пропускания и рассеяния света определяемым раствором называются

[а] электрохимическими методами

[б] оптическими методами

[в] амперометрическими методами

[г] потенциометрическими методами

[д] хроматографическими методами

7. Потенциометрия, вольтамперометрия, кулонометрия, кондуктометрия и диэлектрометрия в совокупности относятся к

- [а] оптическим методам
- [б] спектральным методам
- [в] электрохимическим методам
- [г] люминесцентным методам
- [д] титриметрическим методам

8. Метод основанный на использовании явления избирательной адсорбции растворенных веществ (или ионов) различными твердыми веществами (адсорбентами) называется

- [а] гравиметрическим
- [б] титриметрическим
- [в] оптическим
- [г] электрохимическим
- [д] хроматографическим

9. Точность взвешивания в аналитической химии определяется

[а] чувствительностью, состоянием весов и точностью взвешивания весов.

[б] маркой весов, результатом взвешивания, видом исследуемых веществ

[в] визуальностью, тактильностью, обонянием.

[г] максимальной нагрузкой весов

10. Ошибка взвешивания на аналитических весах не должна превышать

[а] 0,0001

[б] 0,00001

[в] $0,1 \cdot 10^{-5}$.

[г] $0,1 \cdot 10^{-9}$.

[д] 0,001

ТЕМА 2.

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

2.1 Сущность весового анализа.

2.2 Классификация методов анализа.

2.3 Факторы, влияющие на растворимость осадков.

Ключевые слова: вес, масса, осадок.

2.1 Сущность весового анализа

Гравиметрический метод анализа является одним из важнейших методов количественного химического анализа. Название «гравиметрический» происходит от латинского слова «gravitas» (вес), поэтому метод называют также весовым анализом.

Основоположником гравиметрического анализа является шведский ученый У.Т. Бергман. В 1780 г. он опубликовал четыре книги, в которых были впервые систематизированы основы качественного и количественного анализа и заложены основы гравиметрического анализа в растворах.

В истории химии гравиметрический анализ (Г.А.) сыграл выдающуюся роль. С его помощью были установлены все основные химические законы и состав химических соединений.

Гравиметрический анализ - это метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в химически чистом состоянии или в виде соответствующих соединений точно известного постоянного состава.

Гравиметрический метод основан на законах: сохранение массы вещества при химических превращениях; постоянства состава; закона эквивалентов.

В основе гравиметрического метода анализа лежат различные химические реакции комплексообразования, разложения, замещения, обмена,

Измерение массы (взвешивание) выполняется на теххимических затем на аналитических весах с точностью 0,0002г. (рис.1)

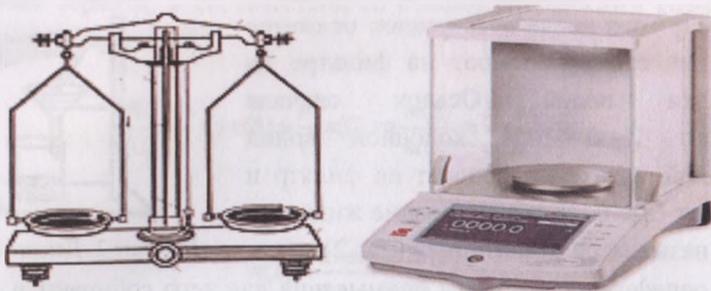


Рисунок 1. Технохимические весы Аналитические весы
(точность 0,01 г) (точность 0,00002 г)

Весовой анализ включает несколько этапов:

1. *отбор средней пробы и подготовка вещества к анализу;*
2. *взвешивание навески для анализа* (Опытным путем установлено, что оптимальная масса гравиметрической формы для кристаллических осадков составляет около 0,5 г, для аморфных - 0,1 г.);
3. *растворение навески* (растворяют в воде, растворах щелочей, окислителей или смеси растворов кислот);
4. *осаждение определяемого компонента* (желательно чтобы осадитель был летучим веществом и специфическим. Осадителя должно быть 1,5; 2; 3 раза больше чем рассчитано по уравнению реакции). Только кристаллические осадки, после осаждения, выдерживают под маточным раствором для последующего осаждения – этот процесс называется старением или (созреванием) осадка при этом происходит укрупнение и совершенствование кристаллов, получению их в чистой, практически свободной от примесей форме;
5. *определение полноты осаждения.* (Для этого дают осадку собраться на дне стакана, и, когда жидкость над стаканом посветлеет, добавляют несколько (обычно 2-3) капель раствора осадителя. Отсутствие помутнения в месте падения капель указывает на полноту осаждения);
6. *фильтрование и промывка осадка.* (для фильтрования берут беззольные фильтры, т.е. фильтры дающие при сжигании очень незначительное количество золы порядка 0,0001 г. Беззольные фильтры бывают разных размеров и отличаются друг от друга по степени плотности. Наименее плотные фильтры обернуты черной или красной лентой, средней плотности белой и плотные-голубой)

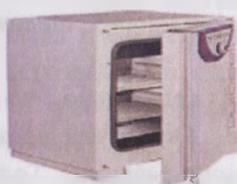
После того когда весь осадок окажется на фильтре, его промывают на фильтре из промывалки водой. Осадок сначала промывают 2—3 раза холодной водой декантацией, а затем переносят на фильтр и промывают еще 6—8 раз. Сливание жидкости с осадка называется декантацией (рис.2).



Рисунок 2. Декантация

7. *определение полноты промывания* для чего собирают в пробирку 2—3 мл жидкости, вытекающей из воронки, и прибавляют к ней 2—3 капли разбавленной серной кислоты. Промывание считается законченным, если раствор после приливания к нему серной кислоты остается прозрачным;

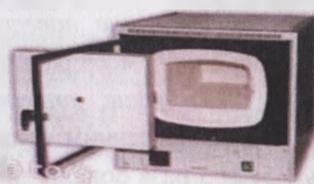
8. *высушивание или прокаливания осадка* для получения гравиметрической формы (применяется сушильный шкаф, эксикатор и муфельная печь) (рисунок 3);



сушильный шкаф



эксикатор



муфельная печь

Рисунок 3. Оборудования для высушивания и прокаливания осадка.

9. *взвешивание осадка и вычисление результатов анализа.*

Расчет массы навески ($m_{нав}$) анализируемого образца (пробы) проводят по схеме проведения гравиметрического анализа по методу осаждения, исходя из заданной массы весовой формы с учетом возможной массовой доли определяемого компонента в пробе $w(B)$ и характера получаемого осадка.

В результате многочисленных исследований оптимальной массой весовой формы принято считать для аморфных осадков 0,1-0,2 г, для кристаллических – 0,1-0,5 г. Такая масса весовой формы обеспечивает относительную погрешность её взвешивания на аналитических весах менее 0,1%, что соответствует точности гравиметрического анализа.

Таким образом, в соответствии со стехиометрическими коэффициентами имеем формулу (2):

$$\frac{n(B)}{n(C)} = \frac{b}{c} \Rightarrow n(B) = \frac{b}{c} \cdot n(C) \Rightarrow \frac{m(B)}{M(B)} = \frac{b}{c} \cdot \frac{m(C)}{M(C)}$$

или:

$$m(B) = \frac{b}{c} \cdot \frac{m(C) \cdot M(B)}{M(C)} \quad (2)$$

с учетом $\omega(B) = \frac{m(B)}{m_{\text{ан}}} \cdot 100$ получим: $m_{\text{ан}} = \frac{b}{c} \cdot \frac{m(C) \cdot M(B) \cdot 100}{M(C) \cdot \omega(B)}$ (3)

Формула (3) пригодна для расчета массы навески анализируемого образца (пробы) в методе отдельных навесок, когда вся навеска вещества целиком используется для анализа. Если масса навески очень мала и относительная погрешность её взвешивания на аналитических весах превышает 0,1%, то в этом случае следует применять метод аликвотных частей (пипетирования) и тогда расчет навески проводится по формуле (4):

$$m_{\text{ан}} = \frac{b}{c} \cdot \frac{m(C) \cdot M(B) \cdot 100}{M(C) \cdot \omega(B)} \cdot \frac{V_{\text{мк}}}{V_{\text{п}}} \quad (4)$$

где: $V_{\text{мк}}$ – объём мерной колбы, мл; $V_{\text{п}}$ - объём пипетки (аликвоты), мл.

Следует отметить, что расчет массы навески носит ориентировочный характер и не требует высокой точности вычислений (достаточно двух значащих цифр), однако, брать для анализа нужно точную навеску, взвешивая её на аналитических весах до четвертого знака после запятой ($\pm 0,0001$ г).

Растворение анализируемого образца при применении метода отдельных навесок проводят в высоком химическом стакане из термостойкого стекла, накрытого часовым стеклом для избежания разбрызгивания раствора и потери вещества, при перемешивании стеклянной палочкой. В этом же стакане проводят осаждение определяемого компонента. При применении метода пипетирования навеску пробы растворяют в мерной

колбе, а затем её аликвотную часть с помощью калиброванной пипетки переносят в стакан для осаждения. Вся стеклянная посуда должна быть тщательно вымыта.

В качестве растворителя в гравиметрии чаще всего используют воду или водные растворы кислот; возможно также применение водных растворов щелочей и комплексообразователей. Органические растворители в весовом анализе не применяют.

Пример гравиметрических определений даны в таблице 1.

Таблица 1.

Определяемый компонент	Реагент	Уравнение и тип реакции	Измеряемая величина
Cl ⁻	AgNO ₃	NaCl + AgNO ₃ = AgCl↓ + NaNO ₃	масса AgCl после высушивания осадка
Mg ²⁺		MgCl ₂ + (NH ₄) ₂ HPO ₄ + NH ₄ OH = MgNH ₄ PO ₄ ↓ + 2NH ₄ Cl + H ₂ O осаждение 2MgNH ₄ PO ₄ → Mg ₂ P ₂ O ₇ + 2NH ₃ + H ₂ O разложение	масса Mg ₂ P ₂ O ₇ полученного прокаливанием MgNH ₄ PO ₄
CO ₃ ²⁻	HCl	CaCO ₃ ↓ + 2HCl = CO ₂ ↑ + CaCl ₂ + H ₂ O отгонка	масса поглотителя после улавливания выделившегося CO ₂
Ni ²⁺	диметилглиоксим	NiCl ₂ + 2HC ₄ H ₇ O ₂ N ₂ = Ni ₂ (C ₄ H ₇ O ₂ N ₂) ₂ + 2HCl комплексообразование -осаждение	масса высушенного осадка Ni(C ₄ H ₇ O ₂ N ₂) ₂

Пример 1. Какую массу вещества, содержащего около 20% хлорида натрия и 30% хлорида калия, следует растворить в мерной колбе вместимостью 100 мл, чтобы из аликвоты полученного раствора объемом 10 мл получить 0,50 г весовой формы AgCl?

Решение:

NaCl → AgCl и KCl → AgCl, то есть n(NaCl) + n(KCl) = n(AgCl), тогда:

$$\frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} + \frac{m(\text{KCl})}{M(\text{KCl})} = \frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl})}$$

или:

$$\frac{m_{\text{на}} \cdot \omega(\text{NaCl})}{100 \cdot M(\text{NaCl})} + \frac{m_{\text{на}} \cdot \omega(\text{KCl})}{100 \cdot M(\text{KCl})} = \frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl})},$$

а с учетом аликвоты:

$$\frac{m_{\text{на}} \cdot \omega(\text{NaCl})}{100 \cdot M(\text{NaCl})} + \frac{m_{\text{на}} \cdot \omega(\text{KCl})}{100 \cdot M(\text{KCl})} = \frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl})} \cdot \frac{V_{\text{на}}}{V_{\text{в}}}$$

Следовательно:

$$m_{\text{на}} \left(\frac{20}{100 \cdot 58,443} + \frac{30}{100 \cdot 74,555} \right) = \frac{0,50 \cdot 100}{143,32 \cdot 10} \Rightarrow 0,0075 \cdot m_{\text{на}} = 0,035$$

$$m_{\text{на}} = \frac{0,035}{0,0075} = 4,7\text{г}$$

Отсюда масса навески вещества равна:

Поскольку многие осадки при прокаливании изменяют свой состав, в связи с этим различают осаждаемую и гравиметрическую (весовую) формы осадка.

Осаждаемая форма осадка (форма осаждения) - соединение, которое осаждается из раствора при взаимодействии определяемого компонента с соответствующим реагентом (или соединение, в виде которого осаждают анализируемое вещество). Практически полное осаждение может быть достигнуто лишь тогда, когда ПР осадка имеет значение, не превышающее ПР < 10⁻⁶ г/л.

Гравиметрическая (весовая) форма - то вещество, которое получается после прокаливании осаждаемой формы или соединение, которое взвешивают для получения окончательного результата анализа (или соединение, в виде которого взвешивают определяемый компонент).

Наиболее часто составы осаждаемой и гравиметрической форм не совпадают. Реже их состав одинаков. Например, хлорид- и Ag⁺-ионы определяют гравиметрическим анализом, осаждая их в виде AgCl.

Осаждаемая и гравиметрическая формы в этом случае имеют одинаковый состав AgCl.

Определяемое вещество обычно выделяют из анализируемой пробы в виде малорастворимого соединения известного постоянного химического состава, т.к. выделение вещества в химически чистом виде связано с большими трудностями, а иногда и невозможно. Г.А начинается со взятия точной навески анализируемой пробы и перевода ее в раствор. Затем прибавляя соответствующий реактив, получают малорастворимый осадок, содержащего определяемое вещество. Осадок отделяют от раствора

фильтрованием, промывают и сушат или прокаливают до постоянности значения массы. Зная навеску анализируемой пробы a , массу осадка b и его состав, вычисляют содержание определяемого вещества x (обычно в % по массе) по формуле 5.

$$Q = \frac{a \cdot F}{b} \cdot 100 \quad (5)$$

где, F - гравиметрический фактор или фактор пересчета (аналитический множитель), представляющий собой отношение атомной массы определяемого вещества (или величины, кратной атомной массе) к молекулярной массе соединения в осадке или весовой формы, при этом учитываются стехиометрические коэффициенты. Например, при определении содержания железа (атомная масса 55,85), выделяемого в виде его оксида Fe_2O_3 (молярная масса 159,70)

$$F = \frac{Fe}{Fe_2O_3} = \frac{2 \cdot 55,85}{159,7} = 0,6994$$

Значение гравиметрических факторов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Гравиметрические факторы некоторых веществ.

X	Гравиметрическая форма	F
Fe	Fe_2O_3	$2M(Fe)/M(Fe_2O_3) = 0,6994$
Fe_2O_4	Fe_2O_3	$2M(Fe_2O_4)/3M(Fe_2O_3) = 0,966$
H_2SO_4	$BaSO_4$	$M(H_2SO_4)/M(BaSO_4) = 0,4202$
Cl	$AgCl$	$M(Cl)/M(AgCl) = 0,2474$
SCN	$Ag\ SCN$	$M(SCN)/M(Ag\ SCN) = 0,3500$
SO_4	$BaSO_4$	$M(SO_4)/M(BaSO_4) = 0,4116$
S	$BaSO_4$	$M(S)/M(BaSO_4) = 0,1374$
Ba	$BaSO_4$	$M(Ba)/M(BaSO_4) = 0,5884$

Гравиметрический фактор используется для расчета массовой доли или массы определяемого компонента.

Расчет результатов гравиметрического анализа. На примере определения сульфатов.

2.2. Классификация методов анализа.

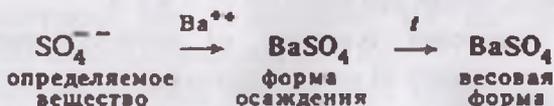
Гравиметрические определения можно разделить на три группы:

Метод осаждения

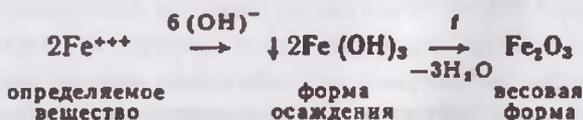
Метод отгонки

Метод выделения

Методы осаждения основаны на осаждении определяемого компонента в виде малорастворимого химического соединения, фильтровании, прокаливании до постоянной массы и последующем определении массы полученного вещества. При этом различают осаждаемую форму - форму, в виде которой определяемое вещество осаждают, и гравиметрическую форму - форму, в виде которой определяемое вещество взвешивают. Например:

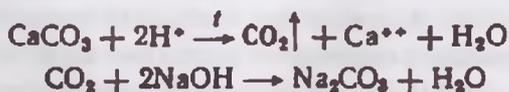


В некоторых весовых методах определения путем осаждения формула весовой формы отличается от формулы осадка. Например, при определении ионов железа, осаждаемых в виде гидроокиси, схема определения:



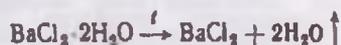
Методы отгонки основаны на отгонке определяемого компонента в виде летучего соединения с последующим определением массы отогнанного вещества (прямое определение) или массы остатка (косвенное определение).

Примером прямого весового определения летучего вещества является определение в карбонатных породах, основанное на разложении карбонатов кислотами:



Образец карбоната разлагают в специальных приборах, позволяющих улавливать выделяющийся. Содержание вычисляют по увеличению массы поглотительной трубки, наполненной натронной известью .

Косвенные методы отгонки. В косвенных методах определения узнают массу остатка вещества после полного удаления определяемого вещества. Разность в массе до и после отгонки определяемого вещества дает возможность вычислить количество определяемого компонента. Схема этого определения:



Косвенные способы весовых определений применяют при определении влажности материалов, кристаллизационной воды в кристаллогидратах, потерь при прокаливании и т. п.

Методы выделения основаны на количественном выделении определяемого компонента из анализируемого раствора путем химической реакции с последующим определением массы выделенного вещества. Этот принцип положен в основу электрогравиметрического метода анализа, в котором определяемый компонент выделяется из раствора в результате электрохимических реакций, протекающих на электродах.

Среди гравиметрических методов анализа наиболее широко применяют метод осаждения.

2.3 Факторы, влияющие на растворимость осадков.

В процессе образования осадка различают три основных параллельно протекающих процесса:

- 1) образование зародышей кристаллов;
- 2) рост кристаллов;
- 3) объединение хаотично ориентированных мелких кристаллов.

Число и размер частиц осадка зависят от соотношения скорости образования зародышей кристаллов и скорости роста кристаллов. Если скорость образования зародышей кристаллов мала по сравнению со скоростью роста кристаллов, образуется небольшое число крупных частиц - осадок крупнокристаллический, при обратном соотношении скоростей получается мелкодисперсный осадок, состоящий из большого числа

мелких частиц. Скорости обоих процессов зависят от относительного пересыщения раствора, которое определяется выражением 5:

$$\text{Относительное пересыщение} = (C-S)/S \quad (6)$$

где, С - концентрация осаждаемого вещества в растворе, получаемая в момент внесения осадителя; S- растворимость.

Из приведенных примеров видно, что не всегда гравиметрическая форма совпадает с осажденной формой вещества. Различны и требования, предъявляемые к ним.

Осажденная форма должна быть:

—достаточно малорастворимой, чтобы обеспечить практически полное выделение определяемого вещества из раствора. В случае осаждения бинарных электролитов (AgCl ; BaSO_4 ; CaC_2O_4 и т. п.) достигается практически полное осаждение, так как произведение растворимости этих осадков меньше, чем 10^{-8} г/л;

—полученный осадок должен быть чистым и легко фильтрующимся. В этом отношении очень удобны крупнокристаллические осадки, т.к. они почти не забивают поры фильтра, мало загрязняются посторонними примесями из анализируемого раствора и легко отмываются от них. Аморфные осадки типа $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, имея сильно развитую поверхность, являясь рыхлыми и объемными, значительно адсорбируют примеси из анализируемого раствора, трудно отмываются от них, а также медленно фильтруются. Однако, если соединений, обладающих более подходящими для анализа свойствами, не известно, то работают и с такими осадками. Стремятся только обеспечить все условия, способствующие наибольшему устранению или уменьшению недостатков аморфных осадков. Максимальная масса полученных аморфных осадков в гравиметрии 0, 1г.

—осажденная форма должна легко переходить в гравиметрическую форму.

После фильтрования и промывания осажденной формы ее высушивают или прокаливают до тех пор, пока масса осадка не станет постоянной, что подтверждает полноту превращения осажденной формы в гравиметрическую и указывает на полноту удаления летучих примесей.

Осадки, полученные при осаждении определяемого компонента органическим реагентом (диацетилдиоксимом, 8-оксихинолином, α -нитрозо- β -нафтолом и т. д.), обычно высушивают. Осадки неорганических соединений, как правило, прокаливают.

Образование осадков сопровождается соосаждением, то есть увлечением в осадок примесей, растворимых в условиях осаждения.

Основными видами соосаждения являются:

а) адсорбция ионов на поверхности осадка – особенно значительна для амфорных осадков, имеющих большую поверхность;

б) окклюзия – захват или загрязнения примесей вместе с маточным раствором внутрь кристалла во время его роста и формирования за счет дефектов в кристаллической решетке;

в) изоморфные включения (инклюзия) – совместная кристаллизация соединений, имеющих однотипные формулы и кристаллизующихся в одинаковых геометрических формах.

Основными требованиями к гравиметрической форме являются:

–точное соответствие ее состава определенной химической формуле. Иначе нарушится соответствие ее состава определенной химической формуле вследствие окклюзии, сольватации и гидратации. На практике многие осадки не удовлетворяют этому требованию. Например, осадок гидроксида железа не соответствует формуле $\text{Fe}(\text{OH})_3$, более правильно принято писать $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Количество воды в этом соединении непостоянно и зависит от условий осаждения. Но после прокаливания гидроксид железа переходит в стабильную гравиметрическую форму, строго соответствующую формуле Fe_2O_3 .

–химическая устойчивость в достаточно широком интервале температур, отсутствие гигроскопичности. Осадки прокаливаются при T не выше 1100°C при более высокой температуре некоторые осадки могут разлагаться. Например, при $T > 1300^\circ\text{C}$ $\text{BaSO}_4 \rightarrow \text{BaO} + \text{SO}_3$. Иначе нарушится соответствие ее состава определенной химической формуле. Если установлено, что гравиметрическая форма может легко изменять свой состав вследствие, например, поглощения водяных паров или CO_2 из воздуха, окисления (восстановления), разложения или других подобных реакций, то ее превращают в более удобную форму, обрабатывая соответствующими реагентами. Например, осадок CaO , легко

поглощающий H_2O и CO_2 из воздуха (что затрудняет его точное взвешивание), иногда превращают в $CaSO_4$, обработав серной кислотой.

—как можно большая молекулярная масса с наименьшим содержанием в ней определяемого компонента для уменьшения влияния погрешностей при взвешивании на результат анализа.

Достоинства и недостатки метода:

Основным достоинством гравиметрического анализа, является его высокая точность, но длителен и трудоемок. Гравиметрический анализ основан на законе сохранения массы вещества при химических превращениях и является наиболее точным из химических методов анализа: предел обнаружения составляет 0,10 %; правильность (относительная ошибка метода) $\pm 0,2$ %. Это намного превышает точность титриметрических и инструментальных методов анализа. Однако, превосходя эти методы по точности, гравиметрический анализ сильно уступает им по длительности процедур анализа. Из-за большой продолжительности гравиметрические определения не могут использоваться для экспрессного (быстрого) определения каких-либо показателей качества сырья или готовой продукции, а также параметров технологического процесса ее получения. В то же время гравиметрический анализ незаменим при арбитражных (спорных) анализах и широко применяется при выполнении научно-исследовательских работ для сравнения аналитических данных, полученных разными методами.

В теххимическом контроле в пищевой промышленности гравиметрические определения находят такое же ограниченное применение, как и во всей современной аналитической практике. В основном с помощью гравиметрического анализа устанавливают содержание влаги и золы в пищевых продуктах, а также в сырье. Эти показатели называются соответственно «массовая доля влаги» и «массовая доля золы (зольность)» и являются одними из основных физико-химических показателей, определяющих качество сырья и готовых продуктов питания. Например, по количеству золы, получаемой при сжигании муки, муку стандартизуют по сортам. Так, массовая доля золы пшеничной муки высшего сорта равна 0,55 %, I сорта - 0,75 %, II сорта - 1,25 %, пшеничной обойной - 1,9 %. Еще одной областью применения гравиметрического анализа в аналитической химии пищевых продуктов можно считать апробирование и установление критериев точности новых

методов и новых методик анализа сырья и готовой продукции пищевой промышленности.

Содержание золы определяют по формуле 6.

Зольность

$$\tilde{\phi} = \frac{m_{\text{зола}}}{m_{\text{навески}}} \cdot 100\% \quad (7)$$

Обязательное условие взвешивать до постоянной массы.

ТЕСТЫ К 2-ОЙ ТЕМЕ

1. К методам гравиметрического анализа относятся

- [а] метод титрования и метод взвешивания
- [б] метод фильтрования и метод взвешивания
- [в] метод осаждения и метод отгонки.
- [г] капельный метод и микрометод
- [д] метод определения температур, метод определения плотности

2. Осаждаемая форма в гравиметрическом методе называют

- [а] выпадение бурых или белых хлопьевидных осадков
- [б] форму веществ, которые можно отфильтровать
- [в] вещество, в виде которого выделяется в осадок определяемый компонент

[г] вещества, которые имеют два раздела фаз – твердую и жидкую

[д] форму веществ видимых невооруженным глазом

3. Требования к осаждаемой форме при гравиметрическом анализе

[а] осаждаемое вещество должно быть очень мало растворимым, осадок должен иметь структуру которая позволяла бы легко загрязняться посторонними веществами из раствора.

[б] осаждаемое вещество должен быть не растворимым, осадок должен иметь структуру которая позволяла бы легко взаимодействовать с посторонними веществами из раствора

[в] осаждаемое вещество должно быть очень мало растворимым

[г] осадок должен иметь структуру которая позволяла бы практически не загрязняться посторонними веществами из раствора.

[д] осадок должен иметь цвет, запах, пастообразную консистенцию.

4. Весовая форма в гравиметрическом анализе это...

[а] вещество, по массе которого судят о количестве определяемого иона

[б] смесь, по массе которого судят о количестве определяемого вещества

[в] соединения, по массе которого судят о количестве определяемого компонента

[г] твердое тело, по массе которого судят о количестве определяемого компонента

[д] жидкость, по массе которого судят о количестве определяемого компонента

5. Требования к весовой форме при гравиметрическом анализе

[а] весовая форма должна иметь определенный цвет и быть химически неустойчивой

[б] весовая форма должна иметь определенный вес и быть химически устойчивой

[в] весовая форма должна иметь определенный состав и быть химически устойчивой

[г] весовая форма должна иметь определенный состав и быть химически чистой

[д] весовая форма должна иметь определенный запах и быть порошкообразной форме

6. В гравиметрическом методе применяются следующие виды химической посуды

[а] пипетки Мора, мерные колбы, конические колбы, бюретки, капельница Шустера

[б] сушильные шкафы, муфельные печи, плитки, колбонагреватели.

[в] стеклянные бюксы, стаканы, колбы, часовые стекла, воронки, палочки фарфоровые тигли, эксикаторы, промывалки, фарфоровые тигли

[г] колба Вюрца, трехгорлая колба, холодильник Либиха, аллонж, приемник

[д] кристаллизаторы, чашки Петри, градуированная пипетка, аппарат Киппа.

7. Важнейшими операциями гравиметрического анализа являются
[а] взвешивание, подготовка растворов определенной концентрации, розлив

[б] подготовка тиглей, осаждение, фильтрование и промывка осадка, высушка и прокаливания осадка, взятие навески, вычисление результатов анализа.

[в] подготовка тиглей, фильтрование, высушка, взятие навески

[г] фильтрование и промывка осадка, высушка и прокаливания осадка, взятие навески, вычисление результатов анализа.

[д] подготовка тиглей, осаждение, высушка и прокаливания осадка, взятие навески.

8. Декантация – это

[а] сливание осадка на фильтр

[б] неоднократное промывание осадка

[в] фильтрование под вакуумом

[г] переливание жидкости при помощи воронки

[д] осторожное сливание жидкости с отстоявшего осадка на фильтр

9. основоположником гравиметрического анализа является

[а] У.Т. Бергман.

[б] Р. Бойль

[в] Ж. Гей-Люссак

[г] С. Аррениус

[д] К. Мор

10. Отношение молекулярного веса определяемого вещества к молекулярному весу осадка

[а] аналитический множитель

[б] эквивалент

[в] коэффициент активности

[г] массовая доля

[д] произведение растворимости

ТЕМА 3

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

- 3.1 Сущность титриметрического анализа.
- 3.2 Классификация титриметрических методов анализа.
- 3.3 Растворы в объемном анализе.

Ключевые слова: молярная, моляльная, нормальная, процентная концентрация, титр, титрование, точка эквивалентности.

3.1 Сущность титриметрического анализа.

Титриметрический анализ (титриметрия) – важнейший из химических методов анализа. Он возник в XVIII веке, вначале как эмпирический способ проверки качества различных материалов, например, уксуса, соды, отбеливающих растворов. На рубеже XVIII и XIX веков были изобретены бюретки и пипетки (Ф. Декрузиль). Особое значение имели труды Ж. Гей-Люссака, который ввел основные термины этого метода: титрование, титрант и другие, происходящие от слова «титр». Во времена Гей-Люссака результаты анализа вычисляли именно с помощью титров. Однако титр как способ выражения концентрации раствора оказался менее удобным, чем другие характеристики (например, молярные концентрации), поэтому в современной аналитике расчеты с применением титров ведут довольно редко. Напротив, различные термины, произведенные от слова «титр», применяют очень широко.

В середине XIX века немецкий химик К. Мор обобщил все созданные к тому времени титриметрические методики и показал, что в основе любой методики лежит один и тот же принцип. К раствору пробы, содержащей определяемый компонент X, прибавляют раствор с точно известной концентрацией реагента R (титрант). Этот процесс и называют титрованием.

Особенно широко титриметрию стали применять в 50-х гг. XX века, после создания швейцарским аналитиком Г. Шварценбахом нового варианта этого метода (комплексометрия). Одновременно началось широкое применение инструментальных методов контроля конечной точки титрования (к.т.т). К концу XX века значение титриметрии несколько

снизилось в связи с конкуренцией более чувствительных инструментальных методов, но и сегодня титриметрия остается очень важным методом анализа. Она позволяет быстро, легко и достаточно точно определять содержание большинства химических элементов, отдельные органические и неорганические вещества, суммарное содержание одноклассовых веществ, а также обобщенные показатели состава (жесткость воды, кислотность молока, состав нефтепродуктов).

Таким образом, титриметрические методы анализа основаны на точном измерении количества реактива, расходуемого на реакцию с определяемым веществом.

Титриметрический – от слова титр (фр.-титул, качество, заглавие). В аналитической химии титр – один из способов выражения концентрации раствора. Титр показывает число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора.

Реагент (титрант) добавляют к анализируемому раствору либо в твердом виде (порошок, таблетки, бумага, пропитанная реагентом), либо и чаще всего в виде раствора с точно известной концентрацией реагента. Можно измерить объем титранта, прошедший на титрование.

Титрование – это постепенное прибавление титрованного раствора к анализируемому для определения точно эквивалентного количества. Момент титрования, когда количество добавленного титранта химически эквивалентно количеству титруемого вещества, называется точкой эквивалентности (т.э.). ее замечают по изменению индикатора.

Момент титрования, когда наблюдается изменение индикатора, называется точкой конца титрования (т.к.т.)

В идеальном случае т.э. и т.к.т. совпадают, однако в практических условиях между ними наблюдается некоторая разница. Чем больше эта разница, тем больше погрешность титрования при прочих равных условиях, поэтому следует подбирать такой индикатор, чтобы разница между т.э. и т.к.т. была минимальной.

Массу титранта выражают через его объем по формулам 3 и 4:

$$m = TV \quad (3) \text{ и } m = C_n V_{\text{Э}} / 1000 \quad (8)$$

где, T-титр раствора титранта; г/см³; V-объем раствора титранта, см³; C_n – нормальная концентрация раствора титранта моль/дм³ ; Э-эквивалент титранта.

Титрант добавляют к точно отмеренному объему анализируемого раствора небольшими порциями. После добавления каждой новой порции титранта в системе, описываемой уравнением химической реакции, устанавливается равновесие, например:



где А- анализируемое вещество; В- титрант; n,m-стехиометрические коэффициенты.

По мере протекания реакции равновесные концентрации определяемого вещества и титранта уменьшаются, а равновесные концентрации продуктов реакции увеличиваются. Когда будет израсходовано количество титранта, эквивалентное количеству титруемого вещества, реакция закончится. Этот момент называется точкой эквивалентности. На практике точку конца реакции, которая с какой-то степенью приближения соответствует точке эквивалентности. В химических методах анализа ее фиксируют визуально по заметному аналитическому эффекту (изменению окраски раствора, выпадению осадка) вызываемому каким-либо из исходных соединений, продуктов реакции или специально введенных в систему веществ- индикаторов.

В титриметрии различают прямое, обратное и косвенное титрование. (табл.3)

Таблица 3. Способы титрования

Способ титрования	Уравнения реакций	Измеряемые величины	Известные концентрации
Прямое	$A+B \rightarrow C+D$	V_a, V_b	C_b
Обратное	$A+B \rightarrow D+E$ избыток $C+B \rightarrow F+G$ остаток	V_a, V_c, V_b	C_c, C_b
Косвенное (титрование заместителя)	$A+D \rightarrow C+E$ $C+B \rightarrow F+G$	V_a, V_B	C_b
Реверсивное (раствором определяемого вещества титруют стандартный раствор реагента)	A (в бюретке) + T (в колбе) = продукт	V_a	T

В прямом способе титрования определяемый компонент А непосредственно реагирует со стандартным раствором В. Если такая реакция по каким-либо причинам невозможна, то применяют обратное или косвенное титрование. Для этого к анализируемому веществу добавляют вспомогательный реагент — вторичный стандарт, вступающий в реакцию с определяемым компонентом. В способе обратного титрования В берут в избытке, а непрореагировавший остаток оттитровывают вторичным стандартом. В методах косвенного титрования со стандартным раствором реагирует продукт реакции (титрование заместителя).

В некоторых случаях проводят так называемое реверсивное титрование, при котором стандартный раствор реагента титруют анализируемым раствором. Его применяют обычно тогда, когда анализируемое вещество нестойко на воздухе. При анализе смесей веществ возможно комбинирование различных способов титрования.

Процесс любого измерения заключается в сравнении выбранного параметра объекта с аналогичным параметром эталона. В титр и метрических анализах эталонами служат растворы с точно известной концентрацией (титром, нормальностью) определяемого компонента. Такие растворы называют стандартными (титрованными). Их можно приготовить несколькими способами:

- 1) по точной навеске исходного вещества;
- 2) по приблизительной навеске с последующим определением концентрации по первичному стандарту;
- 3) разбавлением заранее приготовленного раствора с известной концентрацией;
- 4) по фиксаналу;
- 5) ионным обменом.

В первом способе в качестве исходных веществ можно применять только химически чистые устойчивые соединения, состав которых строго соответствует химической формуле, а также легко очищаемые вещества. Во втором способе необходимо иметь первичный стандарт — химически чистое соединение точно известного состава, отвечающее следующим требованиям.

Содержание основного вещества в стандарте должно быть известно с точностью до 0,1% и составлять 99,8-99,9. Предпочтительна его 100%- ная чистота.

Устойчивость на воздухе, растворы стандарта не должны изменять титра при хранении.

Большая молекулярная масса, чтобы ошибки взвешивания были сведены к минимуму.

Хорошая растворимость, быстрая реакция с раствором вещества, концентрацию которого определяют.

Эквивалентная точка должна определяться точно и четко.

Для каждого титриметрического метода разработаны методики стандартизации применяемых титрантов, даются рекомендации по выбору первичных стандартов. Необходимо помнить, что характеристики стандартных растворов должны быть определены с необходимой точностью.

Титр, молярность и нормальность определяют до четвертой значащей цифры, не считая нулей после запятой (например, $T_{\text{NaOH}}=0,00014$ г/см³ или $\text{СКMnO}_4=0,04995\text{н}$)

3.2 Классификация методов титриметрического (объемного) анализа

Титриметрические методы подразделяют по типу реакции лежащей в основе метода, на четыре большие группы. В каждом из этих групп выделяют частные методы, связанные с применением того или иного титранта.

Реакция
нейтрализации

Реакция
осаждения

Окислительно-
восстановительные реакции

По своему характеру реакции, используемые в титриметрическом анализе, относятся к различным типам - реакциям соединения ионов и реакциям окисления - восстановления. В соответствии с этим титриметрические определения можно подразделять на следующие основные методы: метод кислотно-основного титрования, методы осаждения и комплексообразования, метод окисления - восстановления.

В таблице 4 дана классификация титриметрических методов.

Таблица 4. Классификация титриметрических методов

Тип реакции	Общее название метода	Стандартный раствор	Частное название метода	Вещества определяемые титрованием		
				прямым	обратным	косвенным
Взаимодействие кислот и оснований (реакция нейтрализации)	Кислотно-основное титрование или протитометрия	Кислота HCl, H ₂ SO ₄	Алдиметрия	Основания, соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой	Соли слабых основ. и сильных кислот, органические соединения	
		Основание KOH, NaOH	Алкалиметрия	Кислоты, соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой		
Окисление - восстановление	О-в титрование или редоксиметрия	KMnO ₄ I ₂ , Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	Перманганатометрия Йодометрия	Восстановители	Окислители	В-в реагирующие с восстановителями
Комплексообразование	Комплексонометрическое титрование	ЭДТА	Комплексонометрия	Восстановители	Восстановители	Окислители кислоты
Осаждение	Осаждающее титрование или оседиметрия	AgNO ₃	Аргентометрия	Анионы, осаждаемые катионом Ag ⁺	Катионы образующие малорастворимые соединения с Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , S ₂ -C ₂ O ₄ , PO ₄ ³⁻	Кат образующие с ЭДТА более устойчивые соединения чем Mg ²⁺

3.3 Растворы в объемном анализе.

В методах классического титриметрического анализа количество реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом, находят по объему раствора вещества, вступившего в реакцию. вполне понятно, что концентрация такого раствора должна быть известна с высокой точностью. Это титрованный, или стандартный раствор. Часто его называют рабочим раствором или титрантом, а анализируемый раствор аналитом.

Способы выражения концентрации в титриметрическом анализе.

Молярная концентрация M - число молей на растворенного вещества, содержащееся в 1000 см³ или 1 дм³ (л) раствора можно вычислить по формуле 9:

$$m = n \cdot 1000 / V \quad (9)$$

где, V - объём раствора, см³

Вместо молярной в последнее время применяют более точный термин – формульная концентрация F - число молей растворенного вещества, соответствующих его химической формуле, содержащееся в 1 дм³ раствора.

Молярная концентрация τ_a - число молей растворенного вещества приходящееся на 1 кг растворителя можно вычислить по формуле 10:

$$M_a = n \cdot 1000 / q \quad (10)$$

где, q - масса растворителя, г.

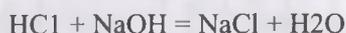
Эквивалентная, или нормальная, концентрация N - число молей n , растворенного вещества, содержащееся в 1 дм³ раствора можно вычислить по формуле 11:

$$N = n \cdot 1000 / V. \quad (11)$$

Массовая эквивалентность (массовая нормальность) X_e - число молей растворенного вещества, приходящееся на 1 кг растворителя (q_p)

В практике титриметрического анализа для удобства расчетов концентрацию выражают в виде титра раствора.

Титр - масса растворенного вещества в граммах, содержащихся в 1 см³ раствора. Титр соответствия, или титр по определяемому веществу, - масса определяемого вещества в граммах, взаимодействующая с 1 см³ данного раствора. Например, титр раствора, содержащего 36,5 г HCl в 1 дм³ равен: $T_{\text{HCl}} = 36,5/1000 = 0,0365$ г/см³. Титр этого же раствора по определяемому веществу, предположим по NaOH, находим по реакции взаимодействия HCl и NaOH:



В этой реакции с 36,5 г HCl вступает во взаимодействие 40 г NaOH. Следовательно, с 0,0365 г HCl вступает во взаимодействие:

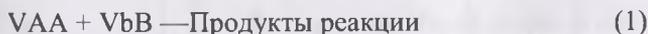
$$\begin{aligned} 36,5 &- 40 \\ 0,0365 &- x \\ x &= 0,040 \text{ г, тогда} \end{aligned}$$

$$T_{\text{HCl/NaOH}} = 0,040 \text{ г/см}^3$$

Вычисления в титриметрическом анализе

Вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах. На этом принципе основан расчет результатов титриметрического анализа.

Если определяемое вещество А реагирует с раствором титранта В по уравнению 1.



то эквивалентными массами этих веществ будут $V_A M(A)$ и $v_B M(B)$, где $M(A)$ и $M(B)$ - молярные массы веществ А и В, а v_A и v_B - стехиометрические коэффициенты или стехиометрические числа компонентов реакции. Уравнению (1) можно придать вид 2:



Отношение (v_B/v_A) обозначают символом $f_{\text{эв}}(B)$ и называют фактором эквивалентности вещества B который вычисляется по формуле 12:

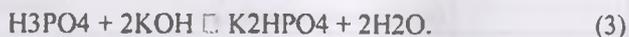
$$f_{\text{эв}}(B) = \frac{V_B}{V_A} \quad (12)$$

Фактор эквивалентности является безразмерной величиной, равной или меньше единицы. Величину $f_{\text{эв}}(B)$ называют эквивалентом или эквивалентной формой B . Однако для расчета фактора эквивалентности и эквивалента необходима фиксированная основа, так как одного стехиометрического уравнения реакции для проведения расчёта не всегда бывает достаточно. Такой основой в реакциях кислотно-основного взаимодействия является ион водорода, а в окислительно-восстановительных - электрон. Это позволяет дать следующее определение

Фактор эквивалентности - это число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалента одному иону водорода в данной реакции окисления - восстановления.

Эквивалентом называют реальную или условную частицу вещества X , которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в данной реакции окисления-восстановления - одному электрону.

Например, рассмотрим следующую реакцию 3:



В ходе этой реакции только два атома водорода замещаются на атомы калия, иначе, в реакцию вступают два иона H^+ (кислота проявляет основность 2). Тогда по определению эквивалентом H_3PO_4 будет являться условная частица $1/2\text{H}_3\text{PO}_4$, т.к. если одна молекула H_3PO_4 предоставляет два иона H^+ , то один ион H^+ дает половина молекулы H_3PO_4 .

С другой стороны, на реакцию с одной молекулой ортофосфорной кислотой щелочь отдает два иона OH^- , следовательно, один ион OH^- потребует на взаимодействие с $1/2$ молекулы кислоты. Эквивалентом кислоты является условная частица $1/2\text{H}_3\text{PO}_4$, а эквивалентом щелочи частица KOH .

Число, показывающее, какая часть молекулы или другой частицы вещества соответствует эквиваленту, называется фактором эквивалентности ($f_{\text{э}}$). Фактор эквивалентности – это безразмерная величина, которая меньше, либо равна 1. Формулы расчета фактора эквивалентности приведены в таблице 5

Таблица 5– Расчет фактора эквивалентности

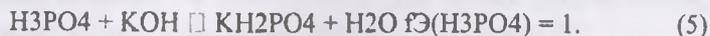
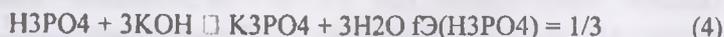
Частица	Фактор эквивалентности	Примеры
Элемент	$f_3 = \frac{1}{B(\text{Э})}$, где B(Э) – валентность элемента	$f_3(\text{Cr})_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 1/3$, $f_3(\text{Cr})_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = 1/6$
Простое вещество	$f_3 = \frac{1}{n(\text{Э}) \cdot B(\text{Э})}$, где n(Э) – число атомов элемента (индекс в химической формуле), B(Э) – валентность элемента	$f_3(\text{H}_2) = 1/(2 \cdot 1) = 1/2$; $f_3(\text{O}_2) = 1/(2 \cdot 2) = 1/4$; $f_3(\text{Cl}_2) = 1/(2 \cdot 1) = 1/2$; $f_3(\text{O}_3) = 1/(3 \cdot 2) = 1/6$
Оксид	$f_3 = \frac{1}{n(\text{Э}) \cdot B(\text{Э})}$, где n(Э) – число атомов элемента (индекс в химической формуле оксида), B(Э) – валентность элем.	$f_3(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 1/(2 \cdot 3) = 1/6$; $f_3(\text{CrO}) = 1/(1 \cdot 2) = 1/2$; $f_3(\text{H}_2\text{O}) = 1/(2 \cdot 1) = 1/2$; $f_3(\text{P}_2\text{O}_5) = 1/(2 \cdot 5) = 1/10$
Кислота	$f_3 = \frac{1}{n(\text{H}^+)}$, где n(H ⁺) – число отданных в ходе реакции ионов водорода (основность кислоты)	$f_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/1 = 1$ (основность равна 1) или $f_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$ (основность равна 2)
Основание	$f_3 = \frac{1}{n(\text{OH}^-)}$, где n(OH ⁻) – число отданных в ходе реакции гидроксид-ионов (кислотность основания)	$f_3(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 1/1 = 1$ (кислотность равна 1) или $f_3(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 1/2$ (кислотность равна 2)
Соль	$f_3 = \frac{1}{n(\text{Me}) \cdot B(\text{Me})} = \frac{1}{n(\text{A}) \cdot B(\text{A})}$, где n(Me) – число атомов металла (индекс в химической формуле соли), B(Me) – валентность металла; n(A) – число кислотных остатков, B(A) – валентность кислот. остатка	$f_3(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/(2 \cdot 3) = 1/6$ (расчет по металлу) или $f_3(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/(3 \cdot 2) = 1/6$ (расчет по кислотному остатку)
Частица в окислительно-восстановительных реакциях	$f_3 = \frac{1}{n_e}$, где n _e – число электронов, участвующих в процессе окисления или восстановления	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}^0$ $f_3(\text{Fe}^{2+}) = 1/2$; $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $f_3(\text{MnO}_4^-) = 1/5$
Ион	$f_3 = \frac{1}{ z }$, где z – заряд иона	$f_3(\text{SO}_4^{2-}) = 1/2$

Таким образом, сочетая фактор эквивалентности и формульную единицу вещества, можно составить формулу эквивалента какой-либо частицы, где фактор эквивалентности записывается как химический коэффициент перед формулой частицы:

f_3 (формулярная единица вещества) - эквивалент

В примере, рассмотренном выше (ур.3.), фактор эквивалентности для кислоты, соответственно, равен $1/2$, а для щелочи КОН равен 1.

Между H_3PO_4 и КОН также могут происходить и другие реакции. При этом кислота будет иметь разные значения фактора эквивалентности:



Следует учитывать, что эквивалент одного и того же вещества может меняться в зависимости от того, в какую реакцию оно вступает. Эквивалент элемента также может быть различным в зависимости от вида соединения, в состав которого он входит. Эквивалентом может являться как сама молекула или какая-либо другая формулярная единица вещества, так и ее часть.

Фактор эквивалентности и эквивалент данного вещества являются не постоянными величинами, а зависят от стехиометрии реакции, в которой они принимают участие. Важное значение в титриметрическом анализе имеет понятие о молярной массе эквивалента.

Молярной массой эквивалента вещества X называют массу одного моля эквивалента этого вещества, равную произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества X, тогда уравнение примет вид 13:

$$M(f_{\text{эв}X} \cdot M(X)) = f_{\text{эв}X} M(X) \quad (13)$$

Отношение количества вещества эквивалента в растворе к объему раствора называют молярной концентрацией эквивалента (14):

$$C(f_{\text{эв}X} \cdot M(X)) = f_{\text{эв}X} \frac{n(f_{\text{эв}X} \cdot M(X))}{V} \quad (14)$$

Пример. Определите фактор эквивалентности и эквивалент у солей:
 а) $ZnCl_2$, б) $KHCO_3$, в) $(MgOH)_2SO_4$.

Решение: Для расчетов воспользуемся формулами, приведенными в таблице 1.1.

$$\text{а) } ZnCl_2 \text{ (средняя соль): } f_{\text{э}} = \frac{1}{n(Zn) \cdot B(Zn)} = \frac{1}{n(Cl) \cdot B(Cl)} = \frac{1}{1 \cdot 2} = \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

$f_{\text{э}}(ZnCl_2) = 1/2$, поэтому эквивалентом $ZnCl_2$ является частица $1/2ZnCl_2$.

$$\text{б) } KHCO_3 \text{ (кислая соль): } f_{\text{э}} = \frac{1}{n(K) \cdot B(K)} = \frac{1}{n(HCO_3) \cdot B(HCO_3)} = \frac{1}{1 \cdot 1} = \frac{1}{1} = 1$$

$f_{\text{э}}(KHCO_3) = 1$, поэтому эквивалентом $KHCO_3$ является частица $KHCO_3$.

$$\text{в) } (MgOH)_2SO_4 \text{ (основная соль): } f_{\text{э}} = \frac{1}{n(MgOH) \cdot B(MgOH)} = \frac{1}{n(SO_4) \cdot B(SO_4)} = \frac{1}{2 \cdot 1} = \frac{1}{2}$$

$f_{\text{э}}((MgOH)_2SO_4) = 1/2$, поэтому эквивалентом $(MgOH)_2SO_4$ является частица $1/2(MgOH)_2SO_4$.

Эквивалент, как частица, может быть охарактеризован молярной массой (молярным объемом) и определенным количеством вещества ν . Молярная масса эквивалента (МЭ) – это масса одного моль эквивалента. Она равна произведению молярной массы вещества на фактор эквивалентности формула 15:

$$MЭ = M \cdot f_{\text{э}} \quad (15)$$

Молярная масса эквивалента имеет размерность «г/моль».

Молярная масса эквивалента сложного вещества равна сумме молярных масс эквивалентов образующих его составных частей, например:

$$\begin{aligned} MЭ(\text{оксида}) &= MЭ(\text{элемента}) + MЭ(O) = MЭ(\text{элемента}) + 8 \\ MЭ(\text{кислоты}) &= MЭ(H) + MЭ(\text{кислот. остатка}) = 1 + MЭ(\text{кислот. остатка}) \\ MЭ(\text{основания}) &= MЭ(Me) + MЭ(OH) = MЭ(Me) + 17 \\ MЭ(\text{соли}) &= MЭ(Me) + MЭ(\text{кислотного остатка}). \end{aligned}$$

Газообразные вещества помимо молярной массы эквивалента имеют молярный объем эквивалента ($V_{mЭ}$ или $V_{\text{Э}}$) – объем, занимаемый

молярной массой эквивалента или объем одного моль эквивалента. Размерность «л/моль». При н.у. получаем формулу 16:

$$V_{mЭ} = fЭ \cdot V_m = fЭ \cdot 22.4 \quad (16)$$

Закон эквивалентов был открыт в 1792 г. И. Рихтером. Современная формулировка закона: вещества реагируют и образуются согласно их эквивалентам. Все вещества в уравнении реакции связаны законом эквивалентов, поэтому:

$$\nu(\text{реагента 1}) = \dots = \nu(\text{реагента n}) = \nu(\text{продукта 1}) = \dots = \nu(\text{продукта n})$$

Из закона эквивалентов следует, что массы (или объемы) реагирующих и образующихся веществ пропорциональны молярным массам (молярным объемам) их эквивалентов. Для любых двух веществ, связанных законом эквивалентов, можно записать выражение 17:

$$\frac{m_1}{M_{Э1}} = \frac{m_2}{M_{Э2}} \text{ или } \frac{V_1}{V_{mЭ1}} = \frac{V_2}{V_{mЭ2}} \text{ или } \frac{m_1}{M_{Э1}} = \frac{V_2}{V_{mЭ2}}, \quad (17)$$

где m_1 и m_2 – массы реагентов и (или) продуктов реакции, г;
 $M_{Э1}$, $M_{Э2}$ – молярные массы эквивалентов реагентов и (или) продуктов реакции, г/моль; V_1 , V_2 – объемы реагентов и (или) продуктов реакции, л;
 $V_{mЭ1}$, $V_{mЭ2}$ – молярные объемы эквивалентов реагентов и (или) продуктов реакции, л/моль.

ТЕСТЫ К 3-ЕЙ ТЕМЕ

1. Индикаторами называют вещества ...

[а] которые меняют свое строение и физические свойства при изменении свойства среды

[б] которые меняют свое агрегатное состояние в точке эквивалентности

[в] которые меняют свой цвет и запах в зависимости от среды

[г] которые меняют свою химическую структуру и физическое состояние

[д] которые из газообразного состояния переходят в жидкое, а из жидкого в твердое

2. Определение точки эквивалентности в титриметрическом методе анализа проводят...

[а] титрованием –постепенным добавлением титранта к раствору определяемого вещества

[б] титрованием –постепенным добавлением титранта к раствору рабочего раствора

[в] титрованием –постепенным добавлением титранта к раствору вторичного стандарта

[г] титрованием –постепенным добавлением первичного стандарта к раствору определяемого вещества

[д] титрованием –постепенным добавлением установочного вещества к раствору определяемого вещества

3. Титрования проводят различными путями, различают:

[а] точное, косвенное, приблизительное титрование

[б] прямое, обратное, заместительное титрование

[в] реверсивное, приблизительное, заключительное титрование

[г] начальное, промежуточное, конечное титрование

[д] закрытое, открытое, полукрытое титрование

4. Когда к раствору определяемого вещества добавляют небольшими порциями титрант, то такое титрование называется:

[а] прямое

[б] точное

[в] промежуточное

[г] законченное

[д] закрытое

5. Два титранта используется при:

[а] косвенном титровании

[б] обратном титровании

[в] заместительном титровании

[г] приблизительном титровании

[д] открытом титровании

6. Прямое и обратное титрование веществ невозможно или вызывает затруднение в этом случае добавляют реагент, то такое титрование называется

- [а] реверсивным титрованием
- [б] заключительным титрованием
- [в] заместительным титрованием
- [г] промежуточным титрованием
- [д] полукрытым

7. Для приготовления титрантов и растворов стандартов применяют специальные стандарт-титры-

- [а] мерные колбы
- [б] запаянные ампулы
- [в] фиксаналы
- [г] градуированные пипетки
- [д] цилиндры

8. Формула закона эквивалентности

- [а] $V_1 N_2 = V_2 N_1$
- [б] $V_2 N_1 = V_1 N_1$
- [в] $N_1 V_1 = N_2 V_2$
- [г] $V_2 N_1 = V_1 N_3$
- [д] $V_1 N_1 = V_1 N_1$

9 Титр это...

- [а] концентрация веществ в граммах в 1 дм^3
- [б] концентрация веществ в граммах в 1 мм^3
- [в] концентрация веществ в граммах в 1 см^3
- [г] концентрация веществ в граммах в 1 м^3
- [д] концентрация веществ в граммах в 1 км^3

10. Граммовое содержание определяется по формуле:

[а]
$$Q = \frac{N \cdot V_{\text{колбы}}}{100}$$

[б]
$$Q = \frac{N \cdot \varepsilon}{1000}$$

$$[в] Q = \frac{N \cdot \mathcal{E} \cdot V_{\text{ко.лбы}}}{1000}$$

$$[г] Q = \frac{\mathcal{E} \cdot V_{\text{ко.лбы}}}{100}$$

$$[д] Q = \frac{N \cdot \mathcal{E} \cdot V_{\text{ко.лбы}}}{100}$$

11. Титр определяется по формуле:

$$[а] T = \frac{V \cdot N}{1000}$$

$$[б] T = \frac{\mathcal{E} \cdot V}{1000}$$

$$[в] T = \frac{q}{V}$$

$$[г] T = \frac{\dot{Y}}{10}$$

$$[д] T = \frac{N}{100}$$

ТЕМА 4

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ АНАЛИЗ (ПРОТОЛИТОМЕТРИЯ)

4.1 Теоретические основы кислотно-основного титрования.

4.2 Кислотно-основные индикаторы.

4.3 Кривые кислотно-основного титрования.

4.4 Ошибки кислотно-основного титрования.

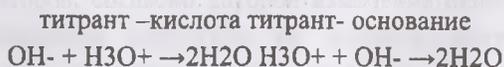
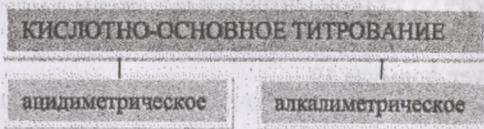
Ключевые слова: алкалиметрия, ацидиметрия, реакция нейтрализации.

4.1 Теоретические основы кислотно-основного титрования

Метод кислотно-основного титрования основан на реакциях взаимодействия между кислотами и основаниями, то есть на реакции нейтрализации полуреакция (6):



Рабочими растворами метода являются растворы сильных кислот (HCl, H₂S, HNO₃ и др.) или сильных оснований (NaOH, KOH, Ba(OH)₂ и др.). В зависимости от титранта метод кислотно-основного титрования подразделяют на ацидиметрию, если титрантом является раствор кислоты, и алкалиметрию, если титрантом является раствор основания.



Рабочие растворы в основном готовят как вторичные стандартные растворы, поскольку исходные для их приготовления вещества не являются стандартными, а затем их стандартизируют по стандартным

веществам или стандартным растворам. Например: растворы кислот можно стандартизовать по стандартным веществам - натрия тетраборату $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, натрия карбонату $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или по стандартным растворам NaOH , KOH ; а растворы оснований - по щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, янтарной кислоте $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ или по стандартным растворам HCl , H_2SO_4 , HNO_3 .

Точка эквивалентности и конечная точка титрования. Согласно правилу эквивалентности титрование необходимо продолжать до тех пор, пока количество прибавленного реагента не станет эквивалентным содержанию определяемого вещества. Наступающий в процессе титрования момент, когда количество стандартного раствора реагента (титранта) становится теоретически строго эквивалентным количеству определяемого вещества согласно определенному уравнению химической реакции, называют точкой эквивалентности.

Точку эквивалентности устанавливают различными способами, например по изменению окраски индикатора, прибавляемого в титруемый раствор. Момент, при котором происходит наблюдаемое изменение цвета индикатора, называют конечной точкой титрования. Очень часто конечная точка титрования не совсем совпадает с точкой эквивалентности. Как правило, они отличаются друг от друга не более чем на 0,02-0,04 мл (1-2 капли) титранта. Это то количество титранта, которое необходимо для взаимодействия с индикатором.

Измерив объем V_T титранта в конце титрования, рассчитывают концентрацию C анализируемого раствора по закону эквивалентов, которая выражается формулой 18.

$$C_a V_a = C_T V_T \quad (\text{концентрации выражены в моль/л}) \quad (18)$$

Отсюда следует формула 19.

$$C_a = \frac{C_T V_T}{V_a} \quad (19)$$

Теоретически необходимо добавить такой объем титранта, который содержит количество реагента, эквивалентное количеству определяемого компонента в соответствии со стехиометрией реакции между ними при условии, что эта реакция практически необратима.

4.2 Кислотно-основные индикаторы

В методах кислотно-основного титрования для определения конечной точки титрования используют кислотно-основные индикаторы. Кислотно-основные индикаторы - это органические вещества, способные видимо и обратимо изменять свою окраску в растворе при изменении рН среды. Существуют различные теории индикаторов, каждая из которых по-своему объясняет поведение кислотно-основных индикаторов в кислых и щелочных средах.

Ионная теория индикаторов. В связи с тем, что кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые кислоты или слабые основания, любой индикатор диссоциирует в растворе согласно уравнению 6:



Окраска раствора, в котором индикатор находится в молекулярной форме (HInd), отличается от окраски раствора, в котором индикатор находится в ионной форме (Ind⁻). Так, молекулы фенолфталеина HInd бесцветны, а его анионы Ind⁻ - окрашены в малиновый цвет. Достаточно к раствору, содержащему фенолфталеин, прибавить 1-2 капли щелочи, как введенные OH⁻-ионы станут связывать катионы H⁺ с образованием слабого электролита - молекул воды. При этом равновесие диссоциации индикатора сместится вправо, и накопление анионов Ind⁻ вызовет окрашивание раствора в малиновый цвет.

Переход одной окраски, присущей молекулярной форме кислотно-основного индикатора, в другую, свойственную его ионной форме, происходит под влиянием H⁺ или OH⁻-ионов, то есть зависит от рН раствора.

Хромофорная теория индикаторов. Поведение индикаторов, объясняемое ионной теорией индикаторов, дополняется хромофорной теорией индикаторов, согласно которой изменение окраски индикаторов связано с изменением структуры их молекул, внутримолекулярной перегруппировкой, вызываемой действием H⁺ или OH⁻-ионов. По хромофорной теории в процессе изменения рН раствора меняется строение молекул кислотно-основных индикаторов. Это явление обуславливается бензоидно-хиноидной таутомерией. При изменении рН среды раствора или при диссоциации хромофоры могут перегруппировываться. Перемена

окраски у индикаторов является результатом изменений в их внутреннем строении. У одноцветных индикаторов окраска изменяется в связи с появлением или исчезновением хромофоров. У двухцветных индикаторов эти изменения обусловлены превращением одних хромофоров в другие.

Типичным одноцветным индикатором является фенолфталеин. Типичным двухцветным индикатором является метиловый оранжевый.

Ионно-хромофорная теория индикаторов.

Согласно дополняющим друг друга ионной и хромофорной теориям, в растворах кислотно-основных индикаторов одновременно сосуществуют равновесия, обусловливаемые диссоциацией молекул, и равновесия, связанные с внутримолекулярными перегруппировками (ионно-хромофорная теория). Для кислотно-основных индикаторов наиболее характерными факторами, вызывающими изменение окраски, являются изменение соотношения количеств молекулярной и ионной форм индикатора, происходящее под влиянием кислот и щелочей, и появление или исчезновение хромофорных групп или же превращение одних хромофорных групп в другие.

Способность молекул различных индикаторов диссоциировать в нейтральной среде характеризуют константами диссоциации. Например, у метилового оранжевого $K_a \approx 10^{-4}$, у лакмуса $K_a \approx 10^{-8}$, а у фенолфталеина $K_a \approx 10^{-9}$. Следовательно, фенолфталеин является наиболее слабой органической кислотой из этих индикаторов.

Известно, что прибавление к любому раствору любой кислоты или щелочи влечет за собой изменение концентрации ионов H^+ в нем, а следовательно, и величины рН. Перемена окраски у индикаторов также связана с изменением рН раствора. Однако каждый индикатор изменяет окраску только в определенном, характерном для него интервале значений рН. Объясняется это тем, что окраска индикатора зависит от соотношения концентраций его диссоциированной и недиссоциированной форм.

Следовательно, цвет водного раствора индикатора определяется соотношением концентрации его молекулярной и ионной форм, отличающихся различной окраской, и зависит от $[H^+]$. Величину рН, до которой титруют раствор с данным индикатором, называют показателем титрования этого индикатора рТ.

4.3 Кривые кислотно-основного титрования

Кривые титрования – графическое отображение изменения аналитического сигнала в процессе титрования (в зависимости от увеличения объема добавленного титранта или от степени оттитрованности раствора) – наглядно показывают ход титрования

1 вариант:

1) Интервал перехода индикатора должен лежать в пределах скачка на кривой титрования.

2) Желательно, чтобы показатель титрования индикатора располагался как можно ближе к точке эквивалентности.

Достоинство: позволяет учесть все индикаторы, возможные к применению при данном титровании.

Недостаток: при не соблюдении 2 (желательного) пункта приводит к некоторому снижению точности титрования.

2 вариант:

Точка эквивалентности должна быть расположена внутри интервала перехода индикатора.

Достоинство: высокая точность фиксирования точки эквивалентности.

Недостаток: ограниченный выбор индикаторов.

Кривая кислотно-основного титрования - это графическое изображение изменения рН раствора в ходе титрования.

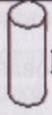
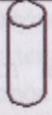
Титрование сильной кислоты сильным основанием.

Допустим, что для титрования взяли 20 см³ раствора 0,1 моль/дм³ HCl, а в качестве титранта использовали раствор 0,1 моль/дм³ NaOH. Поскольку каждая молекула HCl дает при диссоциации один ион H⁺, общая концентрация водородных ионов в 1 дм³ исходной 0,1 моль/дм³ кислоты составляет 0,1 (или 10⁻¹) моль-ион. Следовательно, рН этого раствора равен 1. Когда 90 % соляной кислоты будет оттитровано, ионов H⁺ останется 10 % от первоначального количества, то есть 0,01 (или 10⁻²) моль-ион в 1 дм³, а рН раствора станет равен 2. При нейтрализации 99,0 % соляной кислоты рН = 3; при нейтрализации 99,9 % кислоты рН = 4 и т.д. В момент полной нейтрализации соляной кислоты титруемый раствор содержит только натрия хлорид и имеет рН = 7. Прибавление избытка натрия гидроксида ведет к увеличению рН раствора, как это показано в

табл.6. Важнейшие индикаторы имеют следующие области перехода и показатели титрования.

Таблица 6. Области перехода рН некоторых индикаторов

Показатель титрования рТ	Область перехода рН
Метилоранжевый	4,0..... 3,1 - 4,4
Метилоранжевый	5,5..... 4,4 - 6,2
Лакмус	7,0..... 5,0 - 8,0
Фенолфталеин	9,0..... 8,0 - 10,0

Индикатор	Окраска раствора при реакции среды		
	нейтральной	кислой	щелочной
Метилоранж	 рН=7	 рН<7	 рН>7
	оранжевая	красная	желтая
Фенолфталеин	 рН=7	 рН<7	 рН>7
	бесцветная	бесцветная	розовая
Лакмус	 рН=7	 рН<7	 рН>7
	фиолетовая	красная	синяя

Результаты этих вычислений изображают графически. На оси абсцисс откладывают избыток кислоты или щелочи в разные моменты титрования, а на оси ординат - соответствующие значения рН раствора. Получающийся график называют кривой титрования.

Ход этой кривой свидетельствует, что в конце титрования сильной кислоты сильным основанием происходит резкий скачок в изменении рН раствора. К моменту нейтрализации 99,9 % кислоты рН постепенно растет от 1 до 4, то есть всего на три единицы, а при переходе от 0,1 % остатка HCl к 0,1 % избытку NaOH рН раствора резко увеличивается с 4 до 10. Это означает, что добавление одной капли щелочи в конце титрования

понижает концентрацию ионов H^+ с 10^{-4} до 10^{-10} моль в литре или в миллион раз.

В результате резкого изменения рН раствора от последней капли раствора основания происходит и резкое изменение окраски индикатора. При отсутствии скачка рН на кривой титрования окраска индикатора изменялась бы постепенно и определить точку эквивалентности было бы невозможно.

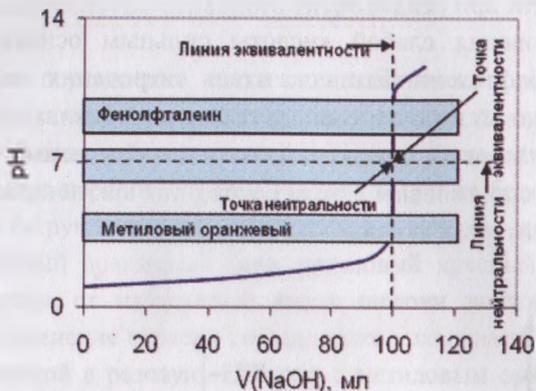


Рисунок 1 - Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М HCl

0,1 М раствором NaOH при титровании сильной кислоты сильным основанием точка эквивалентности и точка нейтральности совпадают.

Титрование слабой кислоты сильным основанием. Кривую титрования слабой кислоты сильным основанием рассчитывают несколько иначе, так как при этом концентрацию ионов H^+ уже нельзя приравнять к общей концентрации кислоты. Ее приходится вычислять с учетом константы диссоциации кислоты. Не вдаваясь в подробности вычислений, приведем кривую титрования раствора 0,1 моль/дм³ уксусной кислоты раствором 0,1 моль/дм³ NaOH.

Интервал скачка рН на ней значительно уже, чем в первом случае. Он простирается от рН = 7,8 (остатка кислоты в 0,1 %) до рН = 10 (рН = 2,2 избытка щелочи в 0,1 %). Слабая уксусная кислота посылает в раствор гораздо меньше ионов H^+ , чем хлороводородная. Поэтому перед началом титрования рН раствора 0,1 моль/дм³ уксусной кислоты равен 3, а не 1, как в случае с хлороводородной кислотой. В ходе титрования рН раствора уксусной кислоты все время остается выше, чем при тех же концентрациях

хлороводородной кислоты. Поэтому и скачок на кривой начинается с более высокого значения рН. Заканчивается он, как и в первом случае, при рН = 10, так как титрование производят тем же раствором 0,1 моль/дм³ NaOH. Получающийся в результате титрования натрия ацетат CH₃COONa гидролизуется с образованием некоторого избытка ионов OH⁻. В связи с этим при титровании слабой кислоты сильной щелочью точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности. Она лежит в щелочной области при рН = 8,9.

Для титрования слабой кислоты сильным основанием пригоден индикатор фенолфталеин. Его показатель титрования входит в пределы скачка рН на кривой и почти совпадает с точкой эквивалентности. Другие индикаторы (метилловый оранжевый, метилловый красный и даже лакмус) не могут быть использованы в этом случае, так как показатели титрования их не входят в интервал скачка.



Рисунок 2 Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием (ЛЭ и т.э. — линия и точка эквивалентности; ЛН и ТН — линия и точка нейтральности соответственно)

Нейтрализация слабой кислоты слабым основанием.

Выше было показано, что при титровании слабой кислоты сильным основанием сужается интервал скачка на кривой в области кислотных значений рН. И наоборот, при титровании слабого основания сильной кислотой интервал скачка уменьшается в щелочной области рН. Если

попытаются титровать слабую кислоту слабым основанием (или наоборот), то сужение интервала скачка происходит и в кислотной, и в щелочной областях рН. Вследствие этого интервал скачка рН на кривой вовсе исчезает. Поэтому в данном случае нельзя ожидать и резкого изменения окраски индикаторов. Титрование слабой кислоты слабым основанием вообще невозможно.

4.4 Ошибки кислотно-основного титрования

Правильное определение точки эквивалентности при титровании зависит не только от выбора индикатора, но и от порядка титрования. По методу нейтрализации титруют растворы кислот растворами оснований или наоборот. Этот порядок следует учитывать при выборе индикатора. Например, если титруют кислоту основанием и в качестве индикатора используют метиловый оранжевый (или метиловый красный), то розовая окраска индикатора от избыточной капли щелочи должна перейти в желтую. Такое изменение окраски гораздо хуже улавливается глазом, чем переход ее из желтой в розовую. Поэтому с метиловым оранжевым (или метиловым красным) рекомендуют титровать растворы оснований растворами кислот. С фенолфталеином удобнее титровать растворы кислот растворами оснований, так как при этом бесцветный раствор становится малиновым. Следует заметить, что при использовании индикаторов для фиксирования конечной точки титрования возможно появление индикаторной ошибки. Она образуется в случае несовпадения рН раствора в точке эквивалентности и рТ индикатора. Если такое несовпадение имеет место, то раствор обычно либо несколько перетитровывают, либо наоборот - недотитровывают.

Для уменьшения индикаторной ошибки титрование проводят с так называемым «свидетелем». В запасную коническую колбу (или стакан) наливают дистиллированную воду в количестве, приблизительно равном объему жидкости, получающейся в конце титрования. Прибавляют к воде столько же капель индикатора, например метилового оранжевого, сколько и к титруемому раствору, и приливают из бюретки 1-2 капли кислоты, вызывающей слабое порозовение раствора. Приготовленный таким образом «свидетель» используют в качестве образца при титровании, добиваясь, чтобы окраска анализируемого раствора и «свидетеля» была

одинакова. С помощью «свидетеля» вводят также поправку в результаты титрования на прибавленный избыток кислоты, то есть из затраченного ее объема вычитают объем двух капель ($\approx 0,04$ мл), использованных на окрашивание индикатора в «свидетеле».

Наконец, правильное определение точки эквивалентности зависит от количества прибавленного индикатора. Иногда стараются прилить, побольше индикатора, полагая, что большая интенсивность окраски раствора облегчит определение точки эквивалентности. Но чем больше прибавлено индикатора, тем труднее заметить изменение окраски, так как оно будет происходить медленнее. Для установления конечной точки титрования имеет значение не столько яркость окраски раствора, сколько четкость ее изменения. Опытным путем найдено, что на 10-15 мл анализируемого раствора следует брать одну каплю раствора индикатора, а на 25 мл - не более 2 капель.

Таким образом, результат объемного определения зависит не только от выбора индикатора, но также от взятого количества его и от принятого порядка титрования

Применяют кислотно-основное титрование для определения кислотности продуктов.

ТЕСТЫ К 4-ОЙ ТЕМЕ

1. Объемное определение в основе которых лежит реакция нейтрализации

- [а] йодометрическое титрование
- [б] перманганатометрическое титрование
- [в] кислотно-основное титрование
- [г] хроматометрическое титрование
- [д] броматометрическое титрование

2. Метод кислотно-основного титрования подразделяется на:

- [а] хроматометрию и броматометрию
- [б] нефелеометрию и турбидиметрию
- [в] ацидиметрию и алкалиметрию
- [г] фотометрию и калориметрию
- [д] хроматографию

3. Ацидиметрическое титрование применяют для определения...

- [а] сильных и слабых оснований, основных солей, солей слабых кислот.
- [б] основных, средних и кислых солей
- [в] кислородосодержащих и бескислородных кислот и оксидов
- [г] оснований, оксидов, кислот и солей
- [д] сильных и слабых кислот, кислых солей, солей сильных кислот

4. Алкалиметрическое титрование применяют для определения...

- [а] сильных и слабых кислот, кислых солей, солей сильных кислот.
- [б] карбоновых кислот, аминокислот, углеводов
- [в] оснований, оксидов, кислот и солей
- [г] гетероциклических и ароматических соединений
- [д] сильных и слабых оснований, основных солей, солей слабых кислот

5. Рабочим раствором является щелочь при методе...

- [а] ацидиметрия
- [б] акваметрии
- [в] алкалиметрии
- [г] нитритометрии
- [д] цериметрии

6. Рабочим раствором является кислота при методе

- [а] алкалиметрии
- [б] нитритометрии
- [в] ацидиметрия
- [г] цериметрии
- [д] иодометрии

7. Точку эквивалентности в методе нейтрализации фиксируют с помощью...

- [а] анализатора
- [б] поляризатора
- [в] ароматизатора
- [г] катализатора
- [д] индикатора

8. Какую окраску имеет метилоранж в кислой, нейтральной и щелочной среде

- [а] розовый, оранжевый, желтый
- [б] желтый, оранжевый, розовый
- [в] бесцветный, бледно-розовый, красный
- [г] ярко-малиновый, бледно-розовый, бесцветный
- [д] бесцветный, бледно-розовый, ярко-малиновый

9. Какую окраску имеет фенолфталеин в кислой, нейтральной и щелочной среде

- [а] бесцветный, бледно-розовый, ярко-малиновый
- [б] ярко-малиновый, бледно-розовый, бесцветный
- [в] желтый, оранжевый, красный
- [г] желтый, оранжевый, розовый
- [д] розовый, оранжевый, желтый

10. В практике определения качества - метод нейтрализации применяют для определения

- [а] цвета и запаха продуктов
- [б] кислотности и щелочности продуктов
- [в] кислотности и горькости продуктов
- [г] нейтральности и сладости продуктов
- [д] испорченности продуктов

ТЕМА 5:

АНАЛИЗ ПО МЕТОДУ ОСАЖДЕНИЯ

- 5.1 Сущность метода осаждения.
- 5.2 Классификация методов осаждения.
- 5.3 Кривые осадительного титрования.
- 5.4 Индикаторы осадительного титрования.

Ключевые слова: аргентометрия, тиоцианометрия, меркурометрия, сульфатометрия.

5.1. Анализ по методу осаждения.

Методы осаждения называют также методами осадительного титрования или седиметрией.

Метод осадительного титрования предложен К. Бартольди в 1792 г. С его помощью ученый определял содержание сульфатов в пигментных красителях. Большой вклад в развитие методов осаждения внес французский физик и химик Ж. Гей-Люссак. В частности, в 1832 г. им был предложен знаменитый метод определения с помощью осадительного титрования Ag^+ -ионов, носящий ныне имя этого ученого.

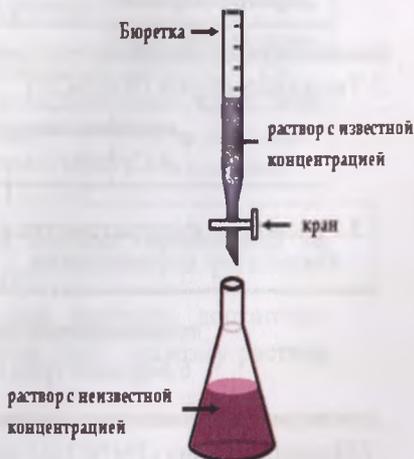
Теоретические основы методов осаждения.

Методы осаждения основаны на применении при титровании химических реакций, сопровождающихся образованием малорастворимых химических соединений (осадков), т.е. на применении реакций осаждения.

Таких реакций известно очень много. Но в титриметрическом анализе они применяются весьма ограниченно, т.к. многие из них не соответствуют требованиям титриметрического анализа, и следующим условиям:

а) образующийся осадок должен быть практически нерастворимым соединением;

Поскольку в методах осаждения, в основном, применяют реакции, при про-



течении которых ионы определяемого вещества и рабочего вещества взаимодействуют в отношении 1:1 и имеют одинаковый по величине заряд, то состав осадка соответствует формуле $KatAn$ (например, $AgCl$, $CaSO_4$, $AlPO_4$). Величина $PP(KatAn)$ должна быть $\leq 1 \cdot 10^{-8} \div 1 \cdot 10^{-10}$.

б) результаты титрования не должны в заметной степени искажаться явлениями адсорбции, т.е. должны практически отсутствовать процессы соосаждения.

Большинство известных реакций осаждения не отвечают необходимым требованиям по следующим причинам:

- недостаточно высока скорость образования осадка;
- состав осадка нередко бывает не вполне определенным, т.е. реакция протекает нестехиометрично;
- образующиеся осадки мешают фиксированию точки эквивалентности.

5.2 Классификация методов осаждения

Классифицируют методы осадительного титрования по титранту и по применяемым индикаторам.

1. Аргентометрия ($AgNO_3$) - Индикатор K_2CrO_4

2. Меркурометрия ($Hg_2(NO_3)_2$) - Индикатор $Fe(CNS)_3$ или дефинилкарбазон

3. Тиоцианометрия (NH_4SCN)

4. Сульфатометрия (H_2SO_4)

5. Гексацианоферратометрия ($K_4[Fe(CN)_6]$)
- Индикатор дефиниламин

6. Бариметрия ($BaCl_2$)

7. Плюомметрия ($Pb(NO_3)_2$) или $Pb(CH_3COO)_2$

1. Аргентометрия

Наиболее важным и удовлетворяющим всем требованиям является метод аргентометрии. Он основан на образовании труднорастворимых галогенидов серебра. В качестве титранта используют раствор AgNO_3 .

Основным титрантом в методе аргентометрии является раствор AgNO_3 с $S_{\text{экв}}(\text{AgNO}_3) = 0,1$ моль/дм³. Из него по мере необходимости готовят разбавлением растворы нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалентов, равной 0,05; 0,02; 0,01 моль/дм³.

Приготовленный любым из известных способов раствор AgNO_3 изменяется при длительном хранении. Свет ускоряет разложение нитрата серебра, поэтому его раствор хранят в склянках из оранжевого стекла или в посуде, обернутой черной бумагой или покрытой черным асфальтовым лаком.

Существуют несколько разновидности этого метода: (табл.7).

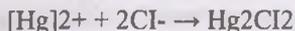
Таблица 7. Способы индикации конца титрования в аргентометрии

Метод	Индикатор	Принцип действия индикатора	Определяемые ионы
Мора	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Появление в щелочной среде кирпичного цвета осадка Ag_2CrO_4 при избытке титранта	Cl^- , Br^-
Фаянса – Фишера – Ходакова	Адсорбционные индикаторы (эозин, флюоресцин)	Адсорбция индикатора на осадке при избытке титранта и изменении окраски осадка	Br^- , Cl^- , I^- , SeO_3^{2-}
Гей-Люссака	Безиндикаторный	Титрование до просветления, т.е. когда новая порция титранта не вызывает помутнения раствора	Br^-
Фольгарда	FeCl_3	Появление красного окрашивания при избытке раствора NH_4CNS в качестве титранта	Ag^+ (прямое титрование); Cl^- , CN^- , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и др. (обратное титрование)

2. Меркурометрия — метод объемного анализа, основанный на образовании нерастворимых соединений ртути (I):

Нитрат ртути(I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нельзя получить достаточно чистым; он практически всегда содержит примесь Hg_2^{2+} , поэтому раствор

$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ готовят по приблизительной навеске, которую растворяют в разбавленной HNO_3 ($\text{Сэкв}(\text{HNO}_3) = 0,2$ моль/дм³).



В качестве индикатора в меркурометрии применяют кроваво-красный раствор роданида железа, обесцвечивающийся в присутствии избытка



или дифенилкарбазон, образующий с осадок синего цвета.

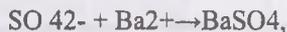
3. Тиоцианатометрия. NH_4CNS не является стандартным веществом, т.к. гигроскопичен (поглощает влагу), поэтому раствор его готовят по приблизительной навеске.

Тиоцианатометрия основана на применении раствора тиоцианата аммония NH_4SCN (или калия KSCN) и служит для определения следов Cl^- и Br^- , но уже в сильнощелочных и кислых растворах. Используют ее и для определения содержания серебра в рудах или сплавах. Дорогостоящий аргентометрический метод определения галогенов постепенно вытесняется меркурометрическим.

4. Сульфатометрия основана на титровании раствором H_2SO_4 для определения количества солей бария. Выпадает осадок BaSO_4 .

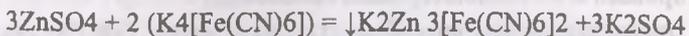


По обратному способу метода определяются сульфаты, для этого в качестве титранта применяется раствор BaCl_2 .



Готовятся титранты растворов H_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 , с концентрацией 0,1 моль/дм³.

5. Гексацианоферратометрия метод основан на осаждении иона Zn^{2+} в нейтральном или слабощелочном растворе титрованным раствором ($K_4[Fe(CN)_6]$) в случае $ZnSO_4$ реакция идет по уравнению:



Для фиксирования точки эквивалентности применяется индикатор дефиналамин, относящийся к группе окислительно-восстановительных индикаторов.

В качестве рабочих титрованных растворов в этом методе употребляют приблизительно 0,05 М раствор ($K_4[Fe(CN)_6]$) и 0,1 М раствор $ZnSO_4$

5.3. Кривые осадительного титрования.

Многие реакции осаждения, протекающие достаточно быстро и стехиометрически, с успехом используют в титриметрическом анализе. При изложении метода осадительного титрования следует показать кривые титрования галогенид-ионов ионами серебра, подчеркнув зависимость скачка титрования от произведения растворимости галогенида серебра (рис.4).

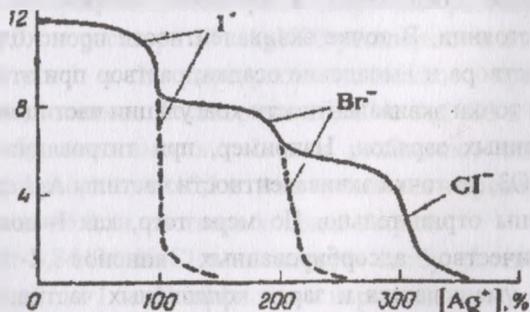


Рисунок 4. Кривые титрования 0,01 М растворов галогенидов нитратом серебра. Сплошная линия — расчетная кривая для смесей, пунктирная линия — расчетные кривые для иодида и бромид.

5.4. Индикаторы осадительного титрования.

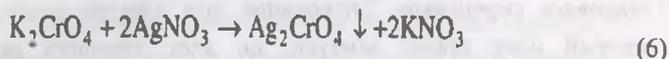
Фиксировать точку эквивалентности в аргентометрии можно индикаторными и безиндикаторными способами.

К безиндикаторным способам относится метод Гей-Люссака (метод равного помутнения) и метод титрования до точки просветления.

В методе равного помутнения точку эквивалентности устанавливают по прекращению образования осадка при прибавлении к небольшим порциям титруемого раствора, отобранным в конце титрования, одной капли разбавленного раствора рабочим веществом. В некоторых случаях насыщенный раствор, находящийся в равновесии с осадком в точке эквивалентности, дает отчетливое одинаковое помутнение как с раствором рабочего вещества, так и с раствором осаждаемого вещества. Например, при осаждении AgCl в точке эквивалентности будет одинаковой интенсивность помутнения одинаковых проб раствора, к одной из которых добавили каплю раствора AgNO_3 , а к другой - каплю раствора NaCl такой же концентрации. Если же раствор не дотитрован (содержит некоторый избыток Cl^- -ионов), то большим будет помутнение пробы при добавлении раствора AgNO_3 . Если же раствор перетитрован (содержит некоторый избыток Ag^+ -ионов), то более сильное помутнение вызовет добавление NaCl . Равным помутнение будет только в точке эквивалентности. Метод титрования до точки просветления может быть применен тогда, когда осаждаемое соединение в процессе титрования находится в коллоидном состоянии. В точке эквивалентности происходит коагуляция коллоидного раствора и выпадение осадка; раствор при этом совершенно осветляется. До точки эквивалентности коагуляции частиц мешает наличие у них одноименных зарядов. Например, при титровании раствора NaI раствором AgNO_3 , до точки эквивалентности частицы AgI адсорбируют I^- -ионы и заряжены отрицательно. По мере того, как I^- -ионы вступают в реакцию, количество адсорбированных анионов I^- уменьшается, соответственно уменьшается и заряд коллоидных частиц. И, наконец, в изоэлектрической точке становится возможной коагуляция частиц и осаждение их в виде крупных творожистых хлопьев.

Кроме безиндикаторных в аргентометрии используются индикаторные способы фиксирования точки эквивалентности. В качестве индикаторов применяют K_2CrO_4 и адсорбционные индикаторы.

Фиксирование точки эквивалентности с помощью осадительного индикатора - хромата калия (K_2CrO_4) - метод Мора. Хромат калия с нитратом серебра образует красно-бурый (кирпично-красный) осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 уравнение 6.



Окончание титрования устанавливают по окрашиванию осадка галогенида серебра ($AgCl$ или $AgBr$) и раствора над осадком в характерный оранжевый цвет.

Хромат калия полностью соответствует требованиям, предъявляемым к осадительным индикаторам.

Осадок хромата серебра интенсивно окрашен и образуется только после того, как ионы Cl^- или Br^- будут оттитрованы. В присутствии этих ионов осадок Ag_2CrO_4 не образуется, т. к. его растворимость ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) больше растворимости $AgCl$ ($1,23 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) и $AgBr$ ($7,94 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³).

Хромат калия образует осадок с Ag^+ -ионами при их концентрации в пределах скачка титрования.

Приготовление растворов нитрата серебра.

Обычно готовят растворы приблизительной требуемой нормальности, а затем устанавливают их титр по раствору $NaCl$. Для приготовления 0,1 н. раствора 17 г $AgNO_3$ растворяют в воде и разбавляют раствор водой до 1 л. Из перекристаллизованного препарата готовят раствор по точной навеске. Растворяют 16,9874 г $AgNO_3$ в воде, переводят в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют водой до метки. Нормальность раствора точно 0,1 н. и не нуждается в проверке.

Приготовление 0,1 н. раствора хлорида натрия.

Переводят 5,8443 г. $NaCl$ х. ч. мерную колбу, растворяют в воде и разбавляют водой до 1 л. Коэффициент нормальности раствора находят делением фактической массы навески на теоретическую (5,8443)

Стандартизация по методу Мора

Отбирают 25,0 мл 0,1 н. раствора $NaCl$ в колбу для титрования, добавляют 25 мл воды и 0,5 мл 10%-ного водного раствора хромата калия K_2CrO_4 . Титрование ведут в присутствии «свидетеля». Для приготовления «свидетеля» в другую такую же колбу помещают такое же количество

NaCl, воды, раствора K_2CrO_4 и добавляют 2—3мл раствора $AgNO_3$. Раствор NaCl титруют раствором $AgNO_3$ до появления слабой, но вполне ощутимой красно-коричневой окраски, которая сохраняется после сильного взбалтывания и отличается от цвета «свидетеля». Титрование нельзя вести на прямом солнечном свет, так как осадок $AgCl$ разлагается, становясь сиреневым. Титрование при электрическом освещении, когда желтый цвет плохо заметен, не дает хороших результатов. Вблизи конечной точки титрования осадок $AgCl$ коагулирует, образуя крупные хлопья, оседающие на дно. Последние капли раствора $AgNO_3$ добавляют медленно, сильно перемешивая раствор для того, чтобы оттитровать адсорбированные ионы Cl^- .

Применение метода:

- приготовление стандартизированного раствора нитрата серебра.
- определение содержания хлора в образце по Фольгарду.
- определение поваренной соли в пищевых продуктах.

ТЕСТЫ К 5-ОЙ ТЕМЕ

1. Титриметрический метод, при котором в результате реакции между определяемым веществом и рабочим раствором происходит количественное осаждение определяемого иона называется

- [а] методом осаждения
- [б] методом кислотно-основного титрования
- [в] методом окисления и восстановления
- [г] методом комплексообразования
- [д] методом оксидиметрии

2. Метод осадительного титрования подразделяются на...

- [а] аргентометрию, меркурометрию, сульфатометрию
- [б] йодометрию, перманганатометрию, хроматометрию
- [в] ацидиметрию, алкалиметрию
- [г] акваметрию
- [д] комплексонометрию

3. В аргентометрии рабочим раствором является

- [а] нитрат ртути
- [б] роданит аммония

- [в] нитрат золота
- [г] хлорид бария
- [д] нитрат серебра

4. Аргентометрию применяют для анализа солей

- [а] галогенов и органических оснований, а также солей серебра.
- [б] галогеноводородных кислот – хлоридов, бромидов и иодидов
- [в] кислот, щелочных и щелочноземельных металлов и органических оснований
- [г] хлоридов, бромидов и иодидов и солей серебра.
- [д] серебра.

5. Применяют два варианта метода аргентометрического титрования, отличающиеся друг от друга типом индикаторов

[а] метод Мора –индикатор хромат калия и метод Фаянса- индикатор флюоресцеин и эозин

[б] метод ацидиметрии –индикатор метилоранж и алкалиметрия – индикатор фенолфталеин

[в] метод Мора –индикатор хромат калия и метод ацидиметрии – индикатор метилоранж

[г] метод Фаянса- индикатор флюоресцеин и эозин и алкалиметрия – индикатор фенолфталеин

[д] индикаторный метод и безиндикаторный метод

6. Метод Мора определяют

- [а] хлориды и бромиды
- [б] йодиды калия, натрия и др.
- [в] нитраты, нитриды
- [г] хлорида, хлораты
- [д] сульфаты, сульфиды

7. Методом Фаянса определяют

- [а] йодиды калия, натрия и др.
- [б] хлориды и бромиды
- [в] сульфаты, сульфиды
- [г] хлорида, хлораты
- [д] нитраты, нитриды

8. При методе Мора осадок окрашивается в

- [а] коричневый цвет
- [б] красно-бурый цвет
- [в] серый цвет
- [г] молочно-бежевый цвет
- [д] желто-зеленый цвет

9. Основное требование к титрованию по методу осаждения

- [а] нерастворимость осадка и медленное его образование
- [б] быстрое изменение цвета и не образование осадка
- [в] выпадение осадка в виде хлопьев без изменение цвета
- [г] выпадение творожистого осадка с изменением цвета
- [д] малая растворимость осадка и быстрое его образование

10. Основная титриметрическая реакция в аргентометрии:

- [а] $H^+ + OH^- = H_2O$
- [б] $Hal^- + Ag^+ = AgHal$
- [в] $Ag^+ + OH^- = AgOH$
- [г] $Ag^+ + Cl^- = AgCl$
- [д] $Ag^+ + I^- = AgI$

ТЕМА 6

МЕТОД КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

- 6.1 Теоретические основы метода комплексиметрии.
- 6.2 Кривые комплексонометрического титрования.
- 6.3 Металлохромные индикаторы.

Ключевые слова: метод Фаянса, метод Мора

6.1. Теоретические основы метода комплексиметрии

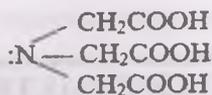
Метод комплексонометрического титрования (комплексометрия) основан на реакции образования внутрикомплексных соединений ионов металлов со специальными комплексообразующими органическими реагентами – комплексонами, в частности, аминополикарбонowymi кислотами и их солями.

Комплексоны – это специальные органические комплексообразующие реагенты класса аминополикарбонowych кислот, которые являются полидентатными лигандами, связывающие ионы металлов по типу внутрикомплексных солей и широко применяемые в качестве титрантов при количественном определении металлов. Впервые использовать комплексоны в аналитической химии предложил в 1949 г. швейцарский ученый Г.Шварценбах.

Комплексоны образуют с ионами металлов прочные комплексы состава 1:1 (комплексолаты), что исключает ступенчатое комплексообразование и упрощает анализ и сопутствующие ему расчеты. Метод комплексонометрического титрования обладает высокой чувствительностью (до 10^{-3} моль/л) и точностью (погрешность 0,1-0,3%), быстр и прост в исполнении, имеет достаточно высокую избирательность (селективность), что обеспечило его широкое применение в практике химического анализа.

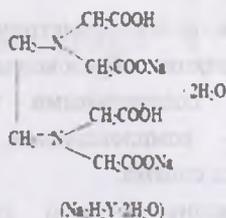
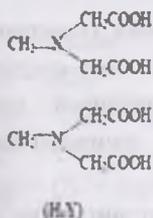
Несмотря на большое количество различных комплексонов (более ста) наибольшее применение нашли следующие:

Комплексон I, нитрилотриуксусная кислота (трилон А , НТА) – $C_6H_9O_6N(H_3Y)$.

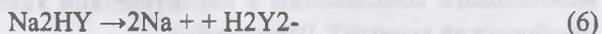


Комплексон II, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) – C₁₀H₁₆O₈N₂(H₄Y). Эта кислота представляет собой белое кристаллическое вещество, малорастворимое в воде, поэтому она мало подходит для приготовления титранта.

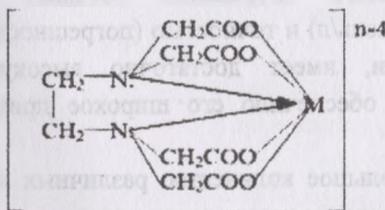
Комплексон III, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Na-ЭДТА, торговое название «Трилон – Б»). Хорошо растворима в воде (при 22°C растворимость 108 г/л). Титрование раствором этой соли сейчас проводят подавляющее большинство комплексометрических определений.



Комплексон IV, диаминоциклогексантетрауксусная кислота (H₄Y). Механизм взаимодействия комплексона III с катионами состоит в том что в водном растворе он диссоциирует на ионы по уравнению 6:



При этом анион H₂Y²⁻ образует комплексные соединения с катионами: С двухвалентными катионами Me²⁺ + H₂Y²⁻ = MeY²⁻ + 2H⁺



6.2. Кривые комплексометрического титрования.

Характерные особенности метода титрования лучше всего выявляются при рассмотрении кривых титрования. При комплексометрическом титровании изменяется значение рН. От резкости скачка рМ в точке эквивалентности зависят выбор подходящего метода установления конца титрования (визуального, с помощью цветного индикатора, или инструментального) и точность получаемых результатов.

На рис. 5—7 приведены построенные кривые титрования для случаев, когда в качестве титранта была взята ЭДТА. Вспомогательным лигандом был аммиак, который вместе с присутствующим в растворе хлоридом аммония образовал буферную смесь с рН = 8—11. Форма кривой комплексометрического титрования аналогична кривым титрования в других методах титриметрии (килотно-основном, окислительно-восстановительном, осадительном), то есть на кривой наблюдается резкое изменение рМ вблизи точки эквивалентности – скачок титрования.

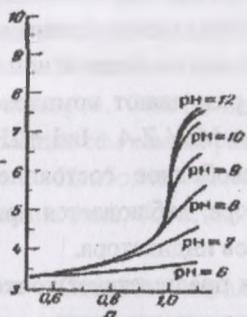


Рис. 5. Кривые титрования магния раствором ЭДТА при различных значениях рН.

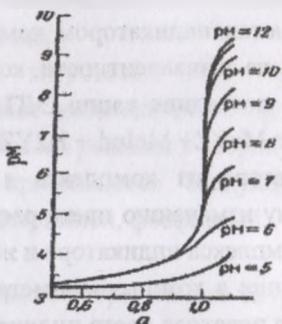


Рис. 6. Кривые титрования кальция раствором ЭДТА при различных значениях рН.

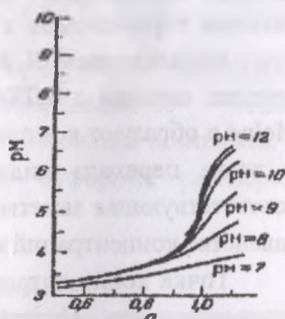


Рис. 7. Кривые титрования бария раствором ЭДТА при различных значениях рН.

Величина скачка зависит:

—от прочности образующегося комплексоната - чем больше константа устойчивости, то есть чем прочнее комплексонат, тем больше скачок (рис.1);

—от кислотности среды – чем она выше, то есть чем меньше значение рН, тем меньше скачок; в кислой среде при титровании ионов металлов, образующих малоустойчивые комплексонаты (например, Ba^{2+} , Mg^{2+} ,

Ca²⁺) скачок на кривой титрования отсутствует и определение невозможно (рис.2);

–от концентрации реагирующих веществ – чем больше концентрация титранта и определяемого иона, тем больше скачок; например, при титровании 0,01 М раствора CaCl₂ 0,01 М раствором трилона Б величина скачка ΔpCa составляет 1,1 (см. пример 3), а при использовании 0,1 М растворов – 3,1 единицы;

–от присутствия дополнительных комплексообразователей – чем их больше, тем меньше скачок.

6.3. Металлохромные индикаторы.

Для определения точки эквивалентности в комплексометрии используют специальные металлохромные индикаторы – это органические красители, образующие с ионами определяемого металла окрашенные соединения, цвет которых отличается от цвета свободных ионов или молекул индикатора. Основным условием является, чтобы определяемые катионы образовывали с металлиндикатором комплексы менее прочные, чем с комплексоном III. Возле эквивалентности, когда все свободные ионы металла связаны с ЭДТА, последние капли ЭДТА разрушают комплекс MeInd и образуют комплекс MeYZ⁺ MeInd + H₂YZ⁻ → MeY Z⁻⁴ + Ind + 2H⁺ + точка перехода индикатора из комплекса в свободное состояние, соответствующая заметному изменению цвета раствора, наблюдается при равенстве концентраций комплекса индикатора и ионов индикатора.

Точка конца титрования в комплексометрии предшествует точке эквивалентности. Интервал перехода цвета индикатора устанавливают для изменений соотношений [MeInd] / [Ind] от 1:10 до 10:1. При подборе индикаторов для комплексометрических определений необходимо выбирать такие индикаторы, чтобы их интервал перехода находился в пределах скачка титрования, которую строят в координатах: отрицательный логарифм концентрации ионов металла.

В настоящее время получено около 150 металлохромных индикаторов. Наиболее употребляемые индикаторы:

1. Кислотный хромовый черный специальный (эриохром черный Т) – краситель, содержащий азогруппу – N=N-. При pH < 6,3 индикатор в растворах находится в виде H₂Ind⁻ (красного цвета), в пределах 6,3 < pH

$< 11,6$ – в виде HInd - (синего цвета), при $\text{pH} > 11,6$ – в виде Ind^{3-} (желтого цвета). Комплексы KXCHS с ионами металлов в щелочной среде окрашены в красный цвет.

Индикатор используется для комплексометрического определения (pH 9-10) Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} . Титрование проводят в присутствии аммиачного буферного раствора .

2. Ксиленовый оранжевый (КО). Это шестипротонная кислота, образует комплексы Bi^{3+} , Al^{3+} , Hg^{2+} и другими ионами, устойчивые в кислой и слабокислой среде. В свободном виде в растворах индикатор окрашен в желтый цвет (при $\text{pH} < 6,4$) или красный цвет ($\text{pH} > 6,4$), в виде комплекса – в красный .

3. Мурексид – аммонийная соль пурпурной кислоты (МУР). Образует комплексы в нейтральной и щелочной среде с Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} . В нейтральной среде ($\text{pH} < 9$) растворы индикатора окрашены в красно - фиолетовый цвет, при pH 9,2-10,3 – фиолетовый, при pH 10,3 – сине-фиолетовый цвет. Комплексы мурексида имеют желтый (Ni^{2+}), желто - оранжевый (Cu^{2+}) или красный цвет (Ca^{2+}).

На проведение комплексометрического титрования сильное влияние оказывает pH среды.

Поэтому процесс титрования ведут в присутствии буферных растворов. Они связывают выделяющиеся при титровании H^+ - ионы, смещая тем самым равновесие реакции в сторону образования комплекса.

Наиболее часто применяются следующие буферные растворы: аммиачный, боратный, цитратный, фосфатный.

Способы комплексометрического титрования

Известны следующие четыре способа проведения комплексометрического титрования – прямое титрование, обратное титрование (по остатку), титрование по способу вытеснения (замещения), косвенное титрование.

Прямое титрование – наиболее распространенный прием, когда к анализируемому раствору, содержащему ион определяемого металла, прибавляют рабочий раствор комплексона (титрант) до тех пор, пока не будет достигнута точка эквивалентности, которую устанавливают с помощью индикатора. Прямое титрование удобно применять если есть возможность подобрать соответствующий индикатор и взаимодействие иона металла с комплексом протекает достаточно быстро.

По результатам титрования рассчитывают содержание определяемого элемента. Расчеты в комплексометрии можно проводить по закону эквивалентов, как это делается в других методах титрования. При этом следует учитывать, что при взаимодействии иона металла в любой степени окисления с комплексоном (ЭДТА) выделяется два иона водорода:



Поэтому факторы эквивалентности ЭДТА и иона металла, независимо от его заряда, всегда равны $\frac{1}{2}$. Уравнение материального баланса в этом случае в соответствии с законом эквивалентов выглядит следующим образом:

$$n(1/2Mn^{+}) = n(1/2H_2Y^{2-})$$

Поскольку по уравнению реакции на 1 моль металла всегда приходится 1 моль комплексона, то расчеты можно производить также исходя из равенства числа моль или миллимоль, учитывая при необходимости стехиометрические коэффициенты.

При комплексометрическом определении ионов применяют прямое и обратное титрование.

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

Применение.

Широко применяют комплексометрию при анализе воды, в частности, при определении её жесткости, обусловленную присутствием солей кальция и магния. При анализе различных минералов и растительного сырья метод комплексометрического титрования позволяет проводить определение разных элементов при их совместном присутствии. Большое значение комплексометрии имеет при анализе промышленных отходов и сточных вод, а также при определении экологической чистоты природных объектов. Косвенной комплексометрией методами обратного и заместительного титрования можно определять анионы (сульфаты, фосфаты, арсенаты, оксалаты и др.), образующие малорастворимые соединения с катионами, титруемыми комплексонами

ТЕСТЫ К 6-ОЙ ТЕМЕ

1. Методы комплексообразования основаны

[а] на применении реакции, образования прочных, комплексных соединений

[б] на применении реакции прозрачных комплексных соединений

[в] на применении реакции осаждения

[г] на применении реакции нейтрализации

[д] на применении реакции окисления-восстановления

2. Комплексонами называют

[а] группу органических соединений, являющихся производными аминокислот, содержащих аминную группу - NH₂.

[б] группу органических соединений, являющихся производными аминокислот, содержащих карбоксильную группу - COOH и третичный аминный азот.

[в] группу органических соединений, являющихся производными аминокислот, содержащих группу - COOH

[г] группу органических соединений, являющихся производными аминокислот, содержащих группу - CONH₂

[д] группу органических соединений, являющихся производными аминокислот, содержащих карбоксильную группу - COOH

3. Наибольшее значение в количественном анализе метода комплексонометрии имеет

[а] комплексон II или иначе трилон Б

[б] комплексон I или иначе трилон Б

[в] комплексон III или иначе трилон Б.

[г] комплексон

[д] трилон Б

4. В комплексонометрии применяют металлоиндикаторы такие как...

[а] метиловый красный, феноловый красный

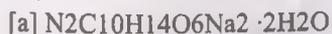
[б] тимолфталеин, тимоловый синий

[в] бромкрезоловый пурпурный, лакмус

[г] хлорфеноловый красный, тропеолин 00

[д] кислотный хром темно-синий, кислотный хромоген черный, мурексид

5. Формула трилона Б или ЭДТА(этилендиаминтетрауксусной кислоты)



6. Метод комплексонометрии применяется для определения

[a] жесткости воды, Al, Fe, Mg, Ca и др.

[б] мягкости воды

[в] кислотности воды

[г] загрязненности воды

[д] чистоты воды

7. Жесткость воды по стандарту не должна превышать

[a] 10

[б] 7

[в] 3

[г] 100

[д] 50

8. Жесткость определяется по формуле

[a]
$$Ж = \frac{50 \cdot V}{V_{H_2O}}$$

[б]
$$Ж = \frac{50 \cdot V \cdot K}{V_{H_2O}}$$

полученную величину переводят в градусы жесткости умножая на пересчетный коэффициент 2,8

[в]
$$Ж = \frac{V \cdot K}{V_{H_2O}}$$

[г]
$$Ж = \frac{50 \cdot K}{V_{H_2O}}$$

[д]
$$Ж = \frac{50 \cdot V \cdot K}{V_{H_2O}}$$

полученную величину переводят в градусы жесткости умножая на пересчетный коэффициент 3,4

9. Особенности протекания реакции в комплекснометрическом титровании

[а] в результате реакции образуются комплексы только одного состава с соотношением металл:лиганд равным 1:1 (комплексонаты); при этом комплексонаты бесцветны, хорошо растворимы в воде и обладают высокой устойчивостью, так как центральный атом металла прочно связан полидентатным хелатным лигандом;

[б] реакция является обратимым процессом и может быть сдвинута как в сторону образования, так и в сторону разрушения комплексоната, что легко достигается с помощью варьирования величины рН раствора – подкисление приводит к смещению равновесия влево к исходным реагентам, а подщелачивание способствует образованию комплексоната;

[в] в результате реакции выделяются ионы водорода, поэтому её следует проводить в буферной среде, поддерживая оптимальное значение рН, определяемое константой устойчивости комплексоната.

[г] все ответы верны

ТЕМА 7

МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ В ОБЪЕМНОМ АНАЛИЗЕ (РЕДОКСИМЕТРИЯ)

7.1 Принципы и классификация редоксиметрических методов

7.2 Кривые титрования

7.2 Окислительно-восстановительные индикаторы.

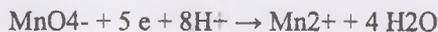
Ключевые слова: окислительно-восстановительный потенциал, метод без индикатора

7.1 Принципы и классификация редоксиметрических методов

В зависимости от применяемого рабочего раствора оксидиметрия делится на ряд методов.

1. Перманганатометрия- использует окислительные свойства перманганата калия; рабочим раствором является перманганат калия.

Сущность метода: перманганатометрия основана на реакциях окисления перманганат – ионами. рабочим раствором является 0,02-0,01н раствор перманганата калия. В кислой среде перманганат – ионы восстанавливаются до Mn^{2+} .



Нормальный окислительно-восстановительный потенциал пары

$$E^- MnO_4 + 8H^+ / Mn^{2+} + 4H_2O = 1,51 В$$

Восстановители, имеющие меньшее значение окислительно-восстановительного потенциала, могут быть окислены перманганатом калия в кислой среде и, следовательно, могут быть определены количественно. Окислительно-восстановительный потенциал перманганат-ионов сильно зависит от реакции среды ($[H^+]$)

$$E^- MnO_4 + 8H^+ / Mn^{2+} + 4H_2O = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

и поэтому с увеличением кислотности возрастает его окислительная способность.

При реакции малиновая окраска перманганат ионов обесцвечивается (ионы Mn^{2+} , бесцветны). Это позволяет проводить титрование перманганата калия без индикатора. Грамм-эквивалент перманганата калия в кислой среде.

$$\frac{M.г.KMnO_4}{5} = 31,61$$

Перманганатометрические определения проводятся и в нейтральной среде, при этом перманганат ионы восстанавливаются до Mn^{+4} (MnO_2)

При этом окраска изменится от малиновой до коричневого цвета MnO_2 .

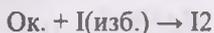
Нормальный окислительно-восстановительный потенциал

$E_0 MnO_4^- + 4 H^+ / MnO_2 + 2 H_2O = +0,60$ В меньше чем в кислой среде, и количество восстановителей, которые могут быть определены в нейтральной среде значительно меньше; без индикаторное определение момента эквивалентности также затруднено. Поэтому перманганатометрическое определение в нейтральной среде проводится значительно реже по сравнению с титрованием в кислой среде.

Иодометрия

Иодометрия — титриметрический метод анализа, основанный на реакциях, в ходе которых выделяется или расходуется свободный иод. Основная реакция этого метода: $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ обратима — в зависимости от условий ее можно осуществить в прямом или обратном направлении. Иод — окислитель средней силы ($E^0 = +0,54$ В). Сильные восстановители легко окисляются свободным иодом. Восстановители можно оттитровать раствором иода. При его приготовлении добавляют иодид калия для повышения растворимости иода за счет образования KI_3 . Метод титрования раствором иода иногда называют иодиметрией. Его используют для определения сероводорода, тиосульфатов, сульфитов, $Sn(II)$, $As(III)$ и др. Иодометрическое определение восстановителей проводят как прямым титрованием анализируемой пробы раствором Иода, так и методом обратного титрования. Реакция между восстановителем и иодом в некоторых случаях идет медленно, поэтому для определения восстановителей применяют метод обратного титрования: к анализируемому раствору восстановителя добавляют избыток рабочего раствора иода. По окончании реакции избыток иода оттитровывают рабочим раствором тиосульфата натрия. Обратная реакция — окисления иодида — протекает медленно,

поэтому использовать раствор иодида для прямого титрования окислителей нецелесообразно. Вследствие этого используют титрование по замещению — добавляют к окислителю (Ок.) избыток (изб.) иодида:



а выделившийся иод оттитровывают стандартным (рабочим) раствором тиосульфата натрия. Этот метод титрования и называют иодометрией. Как и в первом случае используют специфический для иода индикатор — крахмал.

7.2 Кривые титрования

В титриметрических методах расчет и построение кривой титрования дают возможность оценить, насколько успешным будет титрование, и позволяют выбрать индикатор. При построении кривой окислительно-восстановительного титрования по оси ординат откладывают потенциал системы, а по оси абсцисс - объем титранта или процент оттитровывания.

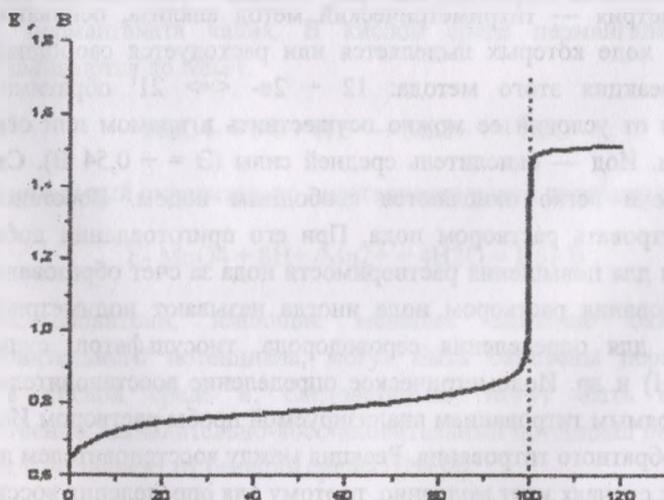


Рисунок 8 – Кривая титрования 100 мл 0,1 н. раствора FeSO_4 0,1 н. раствором KMnO_4 ($f_{\text{жв}} = 1/5$), $[\text{H}^+] = 1,0$ моль/л

7.3 Окислительно-восстановительные индикаторы.

В ряде случаев окислительно-восстановительного титрования фиксирование точки эквивалентности проводится по изменению окраски титруемого раствора, вызываемой избытком окрашенного стандартного раствора. Подобное безиндикаторное титрование возможно, например, при окислении различных восстановителей перманганатом калия в кислой среде.

Малиново-фиолетовая окраска MnO_4^- исчезает в результате восстановления этого иона до бесцветного Mn^{2+} . Когда же весь восстановитель оттитрован, одна лишняя капля перманганата окрашивает раствор в розовый цвет.

В редоксиметрическом титровании, как правило, применяют индикаторы, которые по их действию подразделяют на две группы: специфические и редокс-индикаторы.

Специфические индикаторы вступают в специфическую реакцию с окислителем или восстановителем. Например, в методах, основанных на титровании стандартным раствором йода (йодометрия), точку эквивалентности устанавливают при помощи индикатора – крахмала, образующего с йодом адсорбционные и комплексные соединения интенсивного синего цвета.

Редокс-индикаторы изменяют свою окраску в связи с достижением титруемым раствором определенного значения окислительно-восстановительного потенциала.

Окислительно-восстановительные индикаторы (редокс-индикаторы) представляют собой органические соединения, окисленная и восстановленная формы которых имеют различные окраски. Эти индикаторы имеют определенную окраску в пределах определенных значений окислительно-восстановительного потенциала. Интервал перехода редокс-индикаторов (pT) описывается уравнением 7.

$$pT = E_0 + \frac{0,059}{z} \quad (7)$$

В случае индикатора дифениламина, для которого $E^0 = +0,76В$, а $z = 2$, интервал перехода лежит в пределах от $E_1 = 0,76 - 0,059/2 \approx 0,73В$ до $E_2 = 0,76 + 0,059/2 \approx 0,79В$

Чтобы окраска редокс-индикатора изменялась при титровании резко и индикаторная погрешность титрования была незначительной, интервал перехода индикатора должен находиться в пределах скачка потенциалов на кривой титрования.

В качестве окислительно-восстановительных индикаторов применяются дифениламин, N-фенилантрахинолинкарбоновая кислота, ферроин, метиловый синий и др. Все эти индикаторы являются обратимыми, т. е. при избытке окислителя окрашиваются, а при избытке восстановителя обесцвечиваются и наоборот. При окислении или восстановлении молекула индикатора не разрушается, а лишь меняет строение.

Достоинства и недостатки метода

К достоинствам перманганатометрического метода относят:

1. Возможность титрования раствором KMnO_4 в любой среде (кислой, нейтральной, щелочной).
2. Применимость раствора перманганата калия в кислой среде для определения многих веществ, которые не взаимодействуют с более слабыми окислителями.
3. Стехиометричность большинства окислительно-восстановительных реакций с участием MnO_4^- при оптимально выбранных условиях с достаточной скоростью.
4. Возможность титрования без индикатора.
5. Доступность перманганата калия.

Наряду с перечисленными достоинствами метод перманганатометрии имеет ряд недостатков:

1. Титрант KMnO_4 готовят как вторичный стандарт, поскольку исходный реагент - перманганат калия - трудно получить в химически чистом состоянии.
2. Реакции с участием MnO_4^- возможны в строго определенных условиях (рН, температура и т. д.).
3. Титрование раствором KMnO_4 не рекомендуется проводить в присутствии Cl^- , так как это затрудняет определение некоторых веществ, поскольку HCl часто применяют для растворения минеральных объектов.

Применение. Определение восстановителей. Если окислительно-восстановительная реакция между определяемым восстановителем и

MnO_4^- - протекает быстро, то титрование проводят прямым способом. Так определяют оксалаты, нитриты, пероксид водорода, железо (II), ферроцианиды, мышьяковистую кислоту и др.

Определение окислителей. Добавляют избыток стандартного раствора восстановителя и затем титруют его остаток раствором $KMnO_4$ (способ обратного титрования). Например, хроматы, персульфаты, хлориты, хлораты и другие окислители можно определять перманганатометрическим методом, подействовав сначала избытком стандартного раствора Fe^{2+} , а затем оттитровав непрореагировавшее количество Fe^{2+} раствором $KMnO_4$.

Определение веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами, проводят косвенным способом, например титрованием по замещению. Для этого определяемый компонент переводят в форму соединения, обладающего восстановительными или окислительными свойствами, а затем проводят титрование. Например, ионы кальция, цинка, кадмия, никеля, кобальта, осаждают в виде малорастворимых оксалатов.

Перманганатометрическое титрование используется при сертификации (для определения редуцирующих сахаров, нитритов, ионов металлов-восстановителей)

ТЕСТЫ К 7-ОЙ ТЕМЕ

1. Редоксиметрия подразделяется на ряд методов

[а] перманганатометрия, иодометрия, хроматометрия, броматометрия, нитритометрия и др.

[б] ацидиметрия, алкалиметрия и др.

[в] аргентометрия, меркурометрия и др.

[г] комплексообразования, мицеллообразования и др.

[д] Мора, Фаянса, Фольгарда и др.

2. Редоксиндикаторами называются

[а] органические вещества, которые являются окислителями

[б] органические вещества, которые сами являются окислителями и восстановителями

[в] органические вещества, которые являются восстановителями

[г] неорганические вещества, которые сами являются окислителями и восстановителями

[д] органические вещества, которые не являются ни окислителями ни восстановителями

3. Индикатор не применяется (безиндикаторный метод)

[а] если окраска рабочего раствора тусклая и резко изменяется в результате реакции

[б] если окраска рабочего раствора достаточна неяркая и резко не изменяется в результате реакции

[в] если окраска рабочего раствора достаточна яркая и резко изменяется в результате реакции

[г] если окраска рабочего раствора бесцветная и резко изменяется в результате реакции

[д] если окраска рабочего раствора достаточна яркая и резко не меняется в результате реакции

4. В перманганатометрии индикатор

[а] не применяется

[б] применяется

[в] серная кислота

[г] фенолфталеин

[д] горячий раствор

5. Метод перманганатометрии используется

[а] для определения солей тяжелых металлов

[б] для определения редуцирующих сахаров, нитритов, ионов металлов- восстановителей.

[в] для определения микроорганизмов, т.к. KMnO_4 является антисептиком

[г] для определения канцерогенных веществ

[д] для определения ПДК веществ в воде

6. Для установления точной нормальности KMnO_4 исходным веществом является

[а] $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и KCNS

[б] $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- [в] $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- [г] $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и HCl
- [д] $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

7. Индикатором в методе йодометрии служит

- [а] крахмал
- [б] глюкоза
- [в] фруктоза
- [г] галактоза
- [д] рибоза

8. В перманганатометрии используют следующие способы титрования

- [а] прямое и обратное титрование
- [б] титрования заместителя
- [в] обратное титрование
- [г] прямое титрование
- [д] прямое титрование и титрования заместителя

9. Титриметрический анализ, в котором в качестве рабочего раствора применяется $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ называется

- [а] перманганатометрией
- [б] хроматомерией
- [в] броматометрия
- [г] бихроматометрией
- [д] нитритометрия

10. Титриметрический анализ, в котором в качестве рабочего раствора применяется NaNO_2 называется

- [а] нитритометрией
- [б] хроматомерией
- [в] броматометрия
- [г] йодометрией
- [д] перманганатометрией

ТЕМА 8

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

8.1 Прямые и косвенные способы измерения аналитического сигнала.

Различные приемы определения содержания определяемого вещества

8.2 Классификация физико-химических методов анализа.

8.3 Преимущества и недостатки физико-химических методов анализа по сравнению с химическими методами анализа.

Ключевые слова: аналитический сигнал, метод сравнения, градуировочного графика, добавки.

8.1 Прямые и косвенные способы измерения аналитического сигнала. Различные приемы определения содержания определяемого вещества

Физико-химические методы анализа (ФХМА) основаны на использовании зависимости физических свойств веществ (например, светопоглощения, электрической проводимости и т.д.) от их химического состава. Иногда в литературе от ФХМА отделяют физические методы анализа, подчёркивая тем самым, что в ФХМА используется химическая реакция, а в физических - нет. Физические методы анализа и ФХМА, главным образом в западной литературе, называют инструментальными, так как они обычно требуют применения приборов, измерительных инструментов. Инструментальные методы анализа в основном имеют свою собственную теорию, отличную от теории методов химического (классического) анализа (титриметрии и гравиметрии). Базисом этой теории является взаимодействие вещества с потоком энергии.

При использовании ФХМА для получения информации о химическом составе вещества исследуемый образец подвергают воздействию какого-либо вида энергии. В зависимости от вида энергии в веществе происходит изменение энергетического состояния составляющих его частиц (молекул, ионов, атомов), выражающееся в изменении того или иного свойства (например окраски, магнитных свойств и т.п.). Регистрируя изменение этого свойства как аналитический сигнал, получают

информацию о качественном и количественном составе исследуемого объекта или о его структуре.

По виду энергии возмущения и измеряемого свойства т.е. аналитического сигнала ФХМА можно классифицировать следующим образом (табл.7).

Таблица 7. Классификация физико-химических методов

Вид энергии возмущения	Измеряемое свойств или аналитический сигнал	Название метода	Название группы методов
Поток электронов (электрохимические реакции в растворах и на электродах)	Напряжение, потенциал	Потенциометрия	Электрохимические
	Ток поляризации электродов	Вольтамперометрия, полярография	
	Сила тока	Амперометрия	
	Сопротивление, проводимость	Кондуктометрия	
	Импеданс (сопротивление переменному току, ёмкость)	Осциллометрия, высокочастотная кондуктометрия	
	Количество электричества	Кулонометрия	
	Масса продукта электрохимической реакции	Электрогравиметрия	
Электромагнитное излучение	Дизлектрическая проницаемость	Диэлкометрия	Спектральные
	Длина волны и интенсивность спектральной линии в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой частях спектра $\lambda=10^{-3}...10^{-8}$ м	Оптические методы (ИК - спектроскопия, атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, люминисцентный анализ, фотометрия, турбидиметрия, нефелометрия)	
	То же, в рентгеновской области спектра $\lambda=10^{-8}...10^{-11}$ м	Рентгеновская фотоэлектронная, ожеспектроскопия	
	Времена релаксации и химический сдвиг	Спектроскопия ядерного магнитного (ЯМР) и электронного парамагнитного (ЭПР) резонанса	
Теплота	Температура	Термический анализ	Тепловые
		Термогравиметрия	

	Количество теплоты	Калориметрия	
	Энтальпия	Термометрический анализ (энтальпиметрия)	
	Механические свойства	Дилатометрия	
Энергия химических и физических (Вандер-Ваальсовы силы) взаимодействий	Электропроводность Теплопроводность Ток ионизации	Газовая, жидкостная, осадочная, ионообменная, гелепроникающая хроматографии	Хроматографические

Кроме перечисленных в таблице существует множество других частных ФХМА, не подпадающих под данную классификацию.

Наибольшее практическое применение имеют оптические, хроматографические и потенциометрические методы анализа.

По сравнению с классическими химическими методами ФХМА отличаются меньшим пределом обнаружения, временем и трудоёмкостью. ФХМА позволяют проводить анализ на расстоянии, автоматизировать процесс анализа и выполнять его без разрушения образца т.е. неdestructивный анализ.

Физико-химические методы анализа имеют следующие достоинства:

1) селективность: некоторые методы позволяют одновременно определять десятки компонентов, входящих в состав исследуемой системы;

2) экспрессность - высокая скорость выполнения анализа;

3) предел обнаружения ниже, чем у химических методов. Физико-химическими методами можно проводить анализ при содержании компонента 10⁻⁴ – 10⁻⁵ % масс, химическими методами – 10⁻¹ – 10⁻² % масс;

4) физико-химические методы дают возможность работать с ненарушенными образцами, поэтому они нашли широкое применение в биологии и медицине.

По способам определения различают прямые и косвенные ФХМА.

В прямых методах количество вещества находят непосредственным пересчётом измеренного аналитического сигнала в количество вещества (массу, концентрацию) с помощью уравнения связи. В косвенных методах аналитический сигнал используется для установления конца химической реакции (как своеобразный индикатор), а количество определяемого вещества, вступившего в реакцию, находят с помощью закона

эквивалентов, т.е. по уравнению, непосредственно не связанному с названием метода.

По способу количественных определений различают безэталонные и эталонные инструментальные методы анализа.

Безэталонные методы основаны на строгих закономерностях, формульное выражение которых позволяет пересчитать интенсивность измеренного аналитического сигнала непосредственно в количестве определяемого вещества с привлечением только табличных величин. В качестве такой закономерности может выступать, например, закон Фарадея, позволяющий по току и времени электролиза рассчитать количество определяемого вещества в растворе при кулонометрическом титровании. Безэталонных методов очень мало, поскольку каждое аналитическое определение представляет собой систему сложных процессов, в которых невозможно теоретически учесть влияние каждого из многочисленных действующих факторов на результат анализа. В связи с этим при анализах пользуются определёнными приёмами, позволяющими экспериментально учесть эти влияния. Наиболее распространённым приёмом является применение эталонов, т.е. образцов веществ или материалов с точно известным содержанием определяемого элемента (или нескольких элементов). При проведении анализа измеряют определяемое вещество исследуемого образца и эталона, сравнивают полученные данные и по известному содержанию элемента в эталоне рассчитывают содержание этого элемента в анализируемом образце. Эталоны могут быть изготовлены промышленным способом (стандартные образцы, стали-нормали) или готовятся в лаборатории непосредственно перед проведением анализа (образцы сравнения). Если в качестве стандартных образцов применяют химически чистые вещества (примесей меньше 0.05%), то их называют стандартными веществами.

Различные приемы определения содержания определяемого вещества.

На практике количественные определения инструментальными методами осуществляют по одному из трёх способов: градуировочной функции (стандартных серий), стандартов (сравнения) или стандартных добавок.

При работе по методу градуировочной функции с помощью стандартных веществ или стандартных образцов получают ряд образцов (или растворов), содержащих различные, но точно известные количества

определяемого компонента. Иногда этот ряд называют стандартной серией. Затем проводят анализ этой стандартной серии и по полученным данным вычисляют значение чувствительности K (в случае линейной градуировочной функции). После этого измеряют интенсивность аналитического сигнала A в исследуемом объекте и вычисляют количество (массу, концентрацию) искомого компонента с помощью уравнения связи $A=K \cdot n$ или находят по градуировочному графику.

Метод сравнения (стандартов) применим только для линейной градуировочной функции. Определение данного компонента проводят в стандартном образце (стандартном веществе) и получают $A_{ст} = K \cdot n_{ст}$

Потом определяют в анализируемом объекте $A_x = K \cdot n_x$

Делением первого уравнения на второе исключают чувствительность $\frac{A_{ст}}{A_x} = \frac{n_{ст}}{n_x}$ и вычисляют результат анализа $n_x = n_{ст} \frac{A_x}{A_{ст}}$

Метод стандартных добавок применим тоже только к линейной градуировочной функции. В этом методе сначала проводят анализ навески исследуемого объекта и получают $A_x = K \cdot n_x$, затем к навеске добавляют известное количество (массу, объём раствора) определяемого компонента и после анализа получают $A_{x+доб} = K(n_x + n_{доб})$

Делением первого уравнения на второе исключают K и получают формулу для расчёта результатов анализа:

$$n_x = \frac{A_x n_{доб}}{A_{x+доб} - A_x}$$

8.2. Классификация физико-химических методов анализа.

В одном из способов классификации инструментальных (физико-химических) методов в основу анализа положена природа измеряемого физического параметра анализируемой системы и способа его измерения; величина этого параметра является функцией количества вещества. В соответствии с этим все инструментальные методы делятся на пять больших групп:

1. электрохимические;
2. оптические;
3. хроматографические;

4. радиометрические;
5. масс-спектрометрические.

1. Электрохимические методы анализа основаны на использовании электрохимических свойств анализируемых веществ. К ним относятся следующие методы.

Электрогравиметрический метод - основан на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, которые выделяются на электродах при прохождении постоянного электрического тока через анализируемый раствор.

Кондуктометрический метод - основан на измерении электрической проводимости растворов, которая изменяется в результате протекающих химических реакций и зависит от свойств электролита, его температуры и концентрации растворенного вещества.

Потенциометрический метод - основан на измерении потенциала электрода, погруженного в раствор исследуемого вещества. Потенциал электрода зависит от концентрации соответствующих ионов в растворе при постоянных условиях измерений, которые проводят с помощью приборов потенциометров.

Полярографический метод - основан на использовании явления концентрационной поляризации, возникающей на электроде с малой поверхностью при пропускании электрического тока через анализируемый раствор электролита.

Кулонометрический метод - основан на измерении количества электричества, израсходованного на электролиз определенного количества вещества. В основе метода лежит закон Фарадея.

2. Оптические методы анализа основаны на использовании оптических свойств исследуемых соединений. К ним относятся следующие методы.

Эмиссионный спектральный анализ - основан на наблюдении линейчатых спектров, излучаемых парами веществ при их нагревании в пламени газовой горелки, искры или электрической дуге. Метод дает возможность определять элементный состав веществ.

Абсорбционный спектральный анализ в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. Различают спектрофотометрический и фотоколориметрический методы. Спектрофотометрический метод анализа

основан на измерении поглощения света (монохроматического излучения) определенной длины волны, которая соответствует максимуму кривой поглощения вещества.

Фотоколориметрический метод анализа основан на измерении светопоглощения или определения спектра поглощения в приборах - фотоколориметрах в видимом участке спектра.

Рефрактометрия - основана на измерении коэффициента преломления.

Поляриметрия - основана на измерении вращения плоскости поляризации.

Нефелометрия - основана на использовании явлений отражения или рассеивания света неокрашенными частицами, взвешенными в растворе. Метод дает возможность определять очень малые количества вещества, находящиеся в растворе в виде взвеси.

Турбидиметрия - основанная на использовании явлений отражения или рассеивания света окрашенными частицами, которые находятся во взвешенном состоянии в растворе.

Люминесцентный или флуоресцентный анализ - основан на флуоресценции веществ, которые подвергаются облучению ультрафиолетовым светом. При этом измеряется интенсивность излучаемого или видимого света.

Люминесцентный анализ позволяет установить природу и состав исследуемого продукта. Его используют для определения содержания белков и жиров в молоке, некоторых витаминов в пищевых продуктах, выяснения характера заболеваний плодов и овощей; исследования свежести мяса и рыбы и др. Этот метод основан на способности многих веществ после освещения их ультрафиолетовыми лучами испускать в темноте видимый свет различных оттенков. Белки, жиры и углеводы дают люминесцентное свечение определенных оттенков, которое меняется при изменении их состава. Так, свежая рыба при облучении дает голубой свет; если же она начала портиться, то цвет становится фиолетовым. Здоровый картофель на разрезе имеет темную люминесценцию, при поражении клубней фитофторой она становится голубоватой, при подмораживании - беловатой, при поражении кольцевой гнилью - зеленоватой. Люминесцентным методом можно обнаружить примесь маргарина в животных жирах, примесь плодово-ягодных вин в виноградных и др.

Пламенная фотометрия (фотометрия пламени) - основана на распылении раствора исследуемых веществ в пламени, выделении характерного для анализируемого элемента излучения и измерении его интенсивности. Метод используют для анализа щелочных, щелочноземельных и некоторых других элементов.

3.Хроматографические методы анализа основаны на использовании явлений избирательной адсорбции. Метод применяют в анализе неорганических и органических веществ для разделения, концентрирования, выделения отдельных компонентов из смеси, очистки от примесей.

4.Радиометрические методы анализа основаны на измерении радиоактивного излучения данного элемента. Для регистрации излучения применяют специальные установки с использованием счетчиков Гейгера-Мюллера. При действии на приемник радиоактивных излучений в нем возникает электрический ток в виде кратковременных импульсов, которые специальной радиотехнической аппаратурой усиливаются, выравниваются по величине и поступают на регистрирующее счетное устройство.

5.Масс-спектрометрические методы анализа основаны на определении масс отдельных ионизированных атомов, молекул и радикалов, в результате комбинированного действия электрического и магнитного полей. Регистрацию разделенных частиц проводят электрическим (масс-спектрометрия) или фотографическим (масс-спектрография) способами.

Инструментальные методы анализа характеризуются следующими показателями:

По диапазону определяемых концентраций		По объему пробы необходимой для анализа
макрометоды	1-100%	(0,1 - 1) г; (0,1 - 10) мл
полумикрометоды	0,1 - 1%	(0,01 - 0,1) г; (0,1 - 1) мл
микрометоды	10 ⁻⁶ - 0,1%	(10 ⁻³ - 0,01) г; (0,01 - 0,1) мл
ультрамикрометоды	10 ⁻⁹ - 10 ⁻⁶ %	(10 ⁻⁹ - 10 ⁻⁶) г; (10 ⁻³ - 10 ⁻⁴) мл

Чувствительность (предел обнаружения) - наименьшая концентрация анализируемого вещества, определяемая данным методом с доверительной вероятностью 0,95.

Селективность (разрешающая способность) - способность метода отличать один аналитический сигнал от другого.

Воспроизводимость - степень совпадения нескольких параллельных результатов; выявляет случайные ошибки.

Правильность (точность) - степень совпадения полученных результатов с истинными значениями; выявляет систематические ошибки.

8.3 Преимущества и недостатки физико-химических методов анализа по сравнению с химическими методами анализа.

Преимуществами инструментальных методов анализа по сравнению с химическими является небольшая продолжительность анализа и малый объем пробы, необходимый для исследования. Однако оборудование, которое при этом используется, как правило, имеет большую стоимость, необходима высокая профессиональная подготовка химика-аналитика, работающего на этих приборах. Недостатком инструментальных методов является необходимость предварительной калибровки прибора, то есть нахождения зависимости измеряемого прибором сигнала от концентрации анализируемого вещества.

ТЕСТЫ К 8-ОЙ ТЕМЕ

1. На чем основаны физико-химические методы анализа

[а] на использовании зависимости физических свойств веществ от их химического состава.

[б] на использовании приборов без химикатов

[в] на точной концентрации рабочих веществ

[г] на использовании зависимости физических свойств веществ от физических параметров

[д] на использовании химических реактивов без физических приборов

2. Недеструктивный анализ - это

[а] разрушение молекул под действием тепла, кислорода, света, механических напряжений и др.

[б] ФХМА позволяющая проводить анализ на расстоянии, автоматизировать процесс анализа и выполнять его без разрушения образца

[в] разрушение, нарушение нормальной структуры анализируемых веществ

[г] саморазрушающий анализ под действием химических реагентов

[д] анализ протекающий с разрывом химических связей в молекулах и приводящие к уменьшению молекулярной массы веществ.

3. При прямом способе ФХМА количество вещества находят

[а] аналитическим сигналом используемом для установления конца химической реакции

[б] прямыми измерениями

[в] непосредственным пересчётом измеренного аналитического сигнала

[г] непосредственными измерениями

[д] эталоном или образцовым средством

4. При косвенном способе ФХМА количество вещества находят

[а] непосредственным пересчётом измеренного аналитического сигнала

[б] косвенным измерением

[в] совместным измерением совокупные и совместные измерения

[г] аналитический сигнал используется для установления конца химической реакции

5. По способу количественных определений различают

[а] безэталонные и эталонные инструментальные методы анализа.

[б] совокупные и совместные измерения

[в] прямые и косвенные измерения

[г] метод непосредственной оценки

[д] метод сравнения с мерой

6. Приемы определения содержания определяемого вещества в ФХМА

[а] градуировочной функции (стандартных серий)

[б] стандартов (сравнения)

[в] или стандартных добавок.

[г] все ответы верны

7. Метод основаны на использовании электрохимических свойств анализируемых веществ

- [а] оптические
- [б] хроматографические
- [в] радиометрические
- [г] масс-спектрометрические
- [д] электрохимические

8. Метод основаны на использовании явлений избирательной адсорбции.

- [а] оптические
- [б] хроматографические
- [в] радиометрические
- [г] масс-спектрометрические
- [д] электрохимические

9. Способность метода отличать один аналитический сигнал от другого называется

- [а] Чувствительность
- [б] Воспроизводимость
- [в] Правильность
- [г] Селективность
- [д] Точность

10. Преимущества ФХМА от химических

- [а] большую стоимость прибора
- [б] профессиональная подготовка химика-аналитика
- [в] небольшая продолжительность анализа и малый объем пробы
- [г] необходимость предварительной калибровки прибора
- [д] ежегодная поверка приборов

ТЕМА 9

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

9.1 Теоретические основы метода.

9.2 Законы поглощения световых лучей и их применение в абсорбционном методе.

9.3 Закон Бугера-Ламберта-Бера.

Ключевые слова: фотометр, колориметр, фотоколориметр, оптическая плотность

9.1 Теоретические основы метода.

Метод анализа, основанный на переведении определяемого компонента в поглощающее свет соединение с последующим определением количества этого компонента путем измерения светопоглощения раствора полученного соединения, называется фотометрическим.

Фотоколориметрический метод анализа основан на сравнении интенсивности окраски исследуемого раствора с окраской раствора, концентрация которого неизвестна. Раствор с известной концентрацией называется стандартным или образцовым раствором. Этим методом можно анализировать лишь окрашенные растворы. Если раствор бесцветный, то в него добавляют реагент, образующий окрашенное соединение с исследуемым веществом (фотометрическая реакция).

По окраске растворов окрашенных веществ можно определять концентрацию того или иного компонента или визуально, или при помощи фотоэлементов -- приборов, превращающих световую энергию в электрическую. В соответствии с этим различают фотометрический визуальный метод анализа, называемый часто колориметрическим, и метод анализа с применением фотоэлементов-- собственно фотометрический метод анализа. Фотометрический метод является объективным методом, поскольку результаты его не зависят от способностей наблюдателя, в отличие от результатов колориметрического - субъективного метода.

Фотометрический метод анализа - один из самых старых и распространенных методов физико-химического анализа. Его распространению способствовали сравнительная простота необходимого оборудования, особенно для визуальных методов, высокая чувствительность и возможность применения для определения почти всех элементов

периодической системы и большого количества органических веществ. Открытие все новых и новых реагентов, образующих окрашенные соединения с неорганическими ионами и органическими веществами, делает в настоящее время применение этого метода почти неограниченным.

Фотометрический метод анализа может применяться для большого диапазона определяемых концентраций. Его используют как для определения основных компонентов различных сложных технических объектов с содержанием до 20--30% определяемого компонента, так и для определения микропримесей в этих объектах при содержании их до 10-3 -- 10-4%. Комбинирование фотометрических методов с некоторыми методами разделения -- хроматографическим, экстракционным позволяет на 1--2 порядка повысить чувствительность определения, доведя его до 10-5.

В некоторых случаях фотометрический метод может быть применен для одновременного определения в растворе нескольких ионов, хотя, как это будет показано ниже, его возможности ограничены.

Очень ценно использование фотометрических методов для решения многих теоретических вопросов аналитической и физической химии.

Фотометрия, раздел прикладной физики, занимающийся измерениями света. С точки зрения фотометрии, свет - это излучение, способное вызывать ощущение яркости при воздействии на человеческий глаз. Такое ощущение вызывает излучение с длинами волн от $\sim 0,38$ до $\sim 0,78$ мкм, причем самым ярким представляется излучение с длиной волны около 0,555 мкм (желто-зеленого цвета). Поскольку чувствительность глаза к разным длинам волн у людей неодинакова, в фотометрии принят ряд условностей. В 1931 Международная комиссия по освещению (МКО) ввела понятие «стандартного наблюдателя» как некоего среднего для людей с нормальным восприятием. Этот эталон МКО - не что иное, как таблица значений относительной световой эффективности излучения с длинами волн в диапазоне от 0,380 до 0,780 мкм через каждые 0,001 мкм. Яркость, измеренная в соответствии с эталоном МКО, называется фотометрической яркостью или просто яркостью.

В основе фотоэлектрического метода анализа лежит явление фотоэлектрического эффекта (фотоэффекта).

Фотоэффект или фотоэлектрический эффект — испускание электронов веществом под действием света или любого другого электромагнитного излучения. В конденсированных (твёрдых и жидких) веществах выделяют внешний и внутренний фотоэффект.

Если электроны отрываются от поверхности тела, то фотоэффект называется внешним. Если же электроны отрываются от внутренних атомов тела, то фотоэффект называется внутренним, или объемным.

Прибор, в котором световая энергия преобразуется в электрическую, называется фотоэлементом.

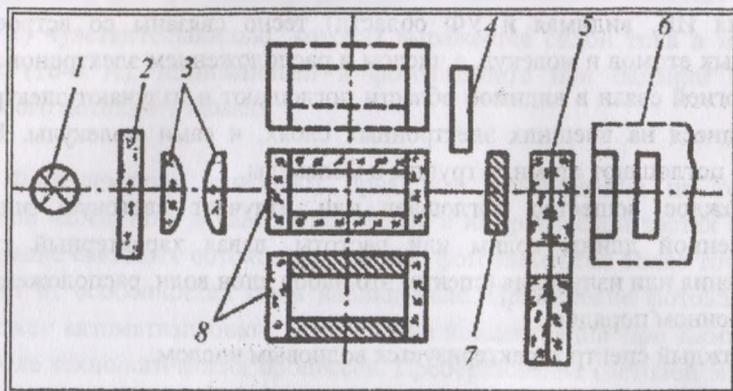


Рисунок 9. Оптическая схема фотоэлектроколориметра КФО:

- 1 — источник света; 2 — светофильтр; 3 — конденсор; 4 — шторка для перекрытия светового потока; 5 — фотометрический клин; 6 — фотоприемник; 7 — защитное стекло кюветной камеры; 8 — кюветы

. Оптические методы анализа основаны на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением (светом, рентгеновским излучением, γ -лучами).

Электромагнитное излучение характеризуется определенной длиной волны λ и определенной частотой колебания ν :

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

где, c - скорость света $3 \cdot 10^8$ м/с

Область электромагнитного излучения (λ , см)

дальняя ИК	ближняя ИК	видимая область	ближняя УФ	Дальняя УФ
$10 \cdot 10^{-2} + 2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5} + 4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5} + 2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5} + 1 \cdot 10^{-6}$

Видимая область электромагнитного излучения (λ , нм: $1\text{ нм} = 10^{-7}\text{ см}$)

фиолетовая	синяя	зеленая	желтая	оранжевая	красная
400-460	460-500	500-560	560-580	580-640	640-700

Излучение и поглощение света в оптической области спектра (ближняя ИК, видимая и УФ области) тесно связаны со встроением отдельных атомов и молекул, с числом и расположением электронов в них и с энергией связи в видимой области поглощают и излучают электроны, находящиеся на внешних электронных слоях, и сами молекулы. В ИК области поглощают атомные группы и молекулы.

Каждое вещество поглощает или излучает световую энергию определенной длины волны или частоты, давая характерный спектр поглощения или излучения (спектр- это набор длин волн, расположенных в определенном порядке).

Каждый спектр характеризуется волновым числом

$$\zeta = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

ζ – волновое число, см⁻¹

λ – длина волны, см

c – скорость света

ν – частота излучения, сек⁻¹

Кроме поглощения и излучения существуют другие виды взаимодействия вещества с электромагнитным излучением (преломление света, рассеяние света, вращение плоскости поляризации плоскополяризованного света и др.), которые лежат в основе различных оптических методов анализа.

По принципу устройства фотоэлементы делятся на:

- 1) фотоэлементы с внешним фотоэффектом;
- 2) фотоэлементы с внутренним фотоэффектом;
- 3) фотоэлементы с запирающим слоем.

Каждый фотоэлемент характеризуется:

- 1) спектральной характеристикой, представляющей собой кривую зависимости силы фототока от длины волны света, падающего на фотоэлемент. Максимальная длина волны, при увеличении которой фотоэлемент перестает реагировать на освещение, называется порогом фотоэффекта, или его красной границей;
- 2) чувствительностью, которая выражается силой тока в микроамперах (10⁻⁶ А), возникающей в фотоэлементе при падении на него светового потока в 1 люмен.

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.

9.2. Законы поглощения световых лучей и их применение в абсорбционном методе.

Основными законами фотоэффекта являются закон Эйнштейна и закон Столетова.

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

Как уже сообщалось, поглощение и испускание света телами происходит отдельными порциями - квантами, которые характеризуются энергией:

$$W = h \cdot \nu = h \cdot \frac{\lambda}{c}$$

Данная энергия расходуется в двух направлениях:

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

И как результат на сообщение электрону кинетической энергии:

$$E_{\text{кин}} = \frac{m \cdot V^2}{2}$$

$$W = h \cdot \nu = A + \frac{m \cdot V^2}{2}$$

где m - масса электрона, V - скорость его движения.

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	Zi	Ta	Ag	Ni	Pt
λ , нм	1400	1600	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,

Zi) 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 прямо пропорционален 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:

$$i = k \cdot J.$$

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.

9.3 Закон Бугера-Ламберта-Бера.

Закон Бугера — Ламберта — Бера экспериментально открыт французским учёным Пьером Бугером в 1729 году, подробно рассмотрен немецким учёным И. Г. Ламбертом в 1760 году и в отношении концентрации C проверен на опыте немецким учёным А. Бером в 1852 году.

Закон Бугера — Ламберта — Бера — физический закон, определяющий ослабление параллельного монохроматического пучка света при распространении его в поглощающей среде.

В основе фотокolorиметрического анализа лежит закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера: при прохождении светового потока через поглощающий раствор интенсивность прошедшего светового потока (I) отличается от интенсивности падающего светового потока (I_0) на поглощение света раствором.

Как уже выше рассматривалась, фотокolorиметрические методы основаны на избирательном поглощении света анализируемым веществом и существовании пропорциональной зависимости между светопоглощением и концентрацией поглощающего вещества. Эта зависимость выражается законом Бугера-Ламберта-Бера.

$$D = \ln \frac{I_0}{I_t} = \epsilon \cdot c \cdot l$$

где, I_0 – интенсивность падающего на раствор светового потока;

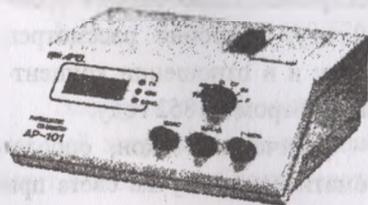
I_t – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор;

D – оптическая плотность раствора; l – толщина слоя раствора;

C – концентрация раствора; ϵ – молярный коэффициент светопоглощения.

Величина ϵ соответствует оптической плотности 1М раствора данного вещества при толщине слоя 1 см. Эта величина, зависящая от природы вещества, длины волны падающего света, характеризует интенсивность окраски данного вещества в растворе, а следовательно, чувствительность фотометрической реакции; как видно из формулы, чем выше значение ϵ , тем меньше количества вещества можно определить.

Таким образом, фотометрические методы основаны на взаимодействии лучистой энергии с анализируемым веществом. Они позволяют определять компоненты химического состава пищевых продуктов и судить об их свежести, доброкачественности. К этим методам относятся фотокolorиметрия, спектрофотометрия, люминесцентный анализ и др.



Цифровой фотоэлектро-колориметр AP-101 - это высококачественный фотоэлектроколориметр, предназначенный для выполнения клинических и химических анализов растворов

ТЕСТЫ К 9 ТЕМЕ

1. Калориметрический анализ используют при проведении анализов

[а] не требующих высокой точности

[б] требующих высокой точности

[в] не требующих точности

[г] требующих низкой точности

[д] требующих средней точности

2. Фотоколориметрический метод - это

[а] измерение интенсивности светового потока, прошедшего через раствор веществ (или веществ в твердой или газовой фазе) калориметрическим способом

[б] измерение интенсивности светового потока, прошедшего через раствор веществ (или веществ в твердой или газовой фазе) фотоэлектрическим способом.

[в] измерение интенсивности светового потока, прошедшего через раствор веществ (или веществ в твердой или газовой фазе) электрическим способом

[г] измерение интенсивности окрашенного луча, прошедшего через раствор веществ (или веществ в твердой или газовой фазе) фотоэлектрическим способом

[д] измерение интенсивности растворителя, прошедшего через раствор веществ (или веществ в твердой или газовой фазе) фотоэлектрическим способом

3. Спектрофотометрический метод - это

[а] измерение интенсивности хроматического светового потока, прошедшего через раствор вещества.

[б] измерение интенсивности хроматического светового потока, прошедшего через раствор вещества, электрическим способом

[в] измерение интенсивности монохроматического светового потока, прошедшего через раствор вещества, фотоэлектрическим способом

[г] измерение интенсивности монохроматического света, прошедшего через раствор вещества, дифракционным методом

[д] измерение интенсивности корпускулярного света, прошедшего через раствор вещества

4. В зависимости от длины волны различают следующие виды спектрофотометрии

[а] дальней инфракрасной (ДИ), видимой (В), ближней ультрафиолетовой (БУ)

[б] дальней инфракрасной (ДИ), ближней инфракрасной (БИ), ближней ультрафиолетовой (БУ), дальней ультрафиолетовой(ДУ)

[в] ближней ультрафиолетовой (БУ), дальней ультрафиолетовой(ДУ), видимой (В)

[г] видимой (В), дальней инфракрасной (ДИ), ближней инфракрасной (БИ)

[д] в ультрафиолетовой (УФ), видимой (В), и инфракрасной (ИК) области спектра

5. Первой характеристикой растворов веществ в молекулярно-абсорбционном методе является:

[а] их концентрация, связанной с длиной волны поглощения части светового потока

[б] их оптическая плотность, связанной с длиной волны поглощения части светового потока

[в] их показания преломления, связанной с длиной волны поглощения части светового потока

[г] их цвет, связанной с длиной волны поглощения части светового потока

[д] их удельная электропроводность, связанной с длиной волны поглощения части светового потока

6. Второй важной характеристикой цветных веществ молекулярно-абсорбционном методе является:

[а] количество поглощенного светового излучения, которая зависит от количества вещества в растворе

[б] количество поглощенного светового потока, которая зависит от качества вещества в растворе

[в] количество излученного светового излучения, которая зависит от цвета вещества в растворе

[г] количество поглощенного светового излучения, которая зависит от плотности вещества в растворе

[д] количество поглощенного светового излучения, которая зависит от агрегатного состояния вещества в растворе

7. Закон светопоглощения названного законом Бугера-Ламберта-Бера выражается формулой

[а] $D = \varepsilon \cdot c \cdot K$

[б] $D = \varepsilon \cdot k \cdot l$

[в] $D = \varepsilon \cdot c \cdot l$

[г] $D = k \cdot c \cdot l$

[д] $D = q \cdot c \cdot g$

8. Поглощенное световое излучение оценивают относительной величиной

[а] поглощением D (оптической плотностью)

[б] потемнением D (оптической плотностью)

[в] отражением D (оптической плотностью)

[г] излучением D (оптической плотностью)

[д] освещением D (оптической плотностью)

9. Величина ε в законе светопоглощения соответствует

[а] оптической плотности $10M$ раствора данного вещества при толщине слоя 1 см.

[б] оптической плотности $1M$ раствора данного вещества при толщине слоя 1 см.

[в] оптической плотности $0,1M$ раствора данного вещества при толщине слоя 10 см.

[г] оптической плотности $0,01M$ раствора данного вещества при толщине слоя 1 мм.

[д] оптической плотности $1M$ раствора данного вещества при толщине слоя $1,0$ дм.

ТЕМА 10.

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

10.1 Теория рефрактометрического метода анализа

10.2 Показания преломления веществ и его зависимость от различных факторов.

10.3 Практика рефрактометрического метода анализа.

Ключевые слова: рефрактометр, показатель преломления

10.1 Теория рефрактометрического метода анализа.

Рефрактометрия (от латинского *refraktus* – преломлённый и греческого *metrēō* – мерю, измеряю) – это раздел прикладной оптики, в котором рассматриваются методы измерения показателя преломления света (n) при переходе из одной фазы в другую, или, иными словами, показатель преломления n – это отношение скоростей света в граничащих средах.

Рефрактометры Аббе предназначены для быстрого определения показателя преломления n_D и средней дисперсии ($n_F - n_C$) твердых тел и малых количеств жидкостей. Их важнейшая особенность состоит в использовании «белого» света, дневного или электрического, причем отсчет по прибору дает показатель преломления, равный показателю n_D , измеренному для монохроматического света с длиной волны, соответствующей желтой линии D_{λ} спектра натрия (рис.10).

Белый свет сложный. Он состоит из составляющих, которым соответствуют разные цвета. В виду того что составляющие белого света обладают различием в своих свойствах они по разному взаимодействуют с веществами. Для каждой составляющей показатель преломления имеет свое значение. наибольший показатель имеют лучи, соответствующие красному цвету.

Белый
цвет

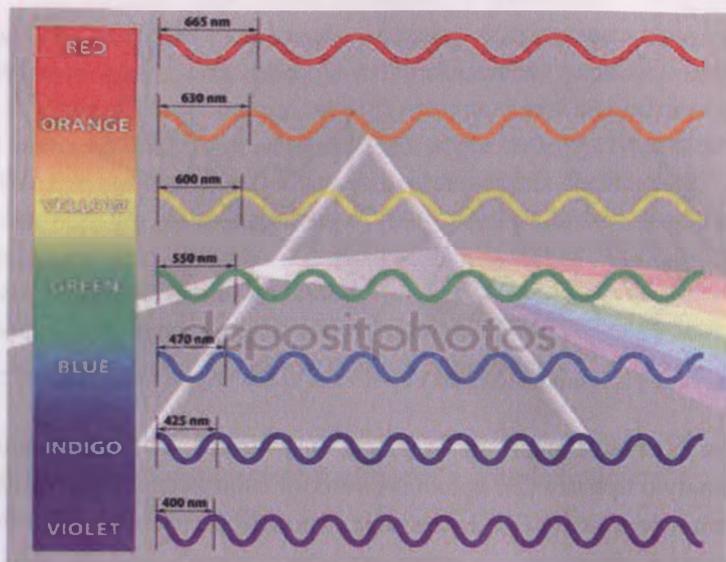


Рисунок 10. Длина волны цвета в спектре.

В основе рефрактометрического метода лежит способность сред различно преломлять проходящие через них лучи света. преломление света оценивается величиной показателя преломления n , постоянной для данного вещества и определяемой как:

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

где, α – угол падения света на поверхность сред
 β – угол преломления.

Величина показателя преломления зависит от природы вещества, его концентрации, длины волны падающего света, температуры.

Поляризация электронных облаков в молекулах отчётливо проявляется в инфракрасном (ИК) и ультрафиолетовом (УФ) поглощении веществ, но в ещё большей степени она ответственна за явление, которое количественно характеризуется молекулярной рефракцией.

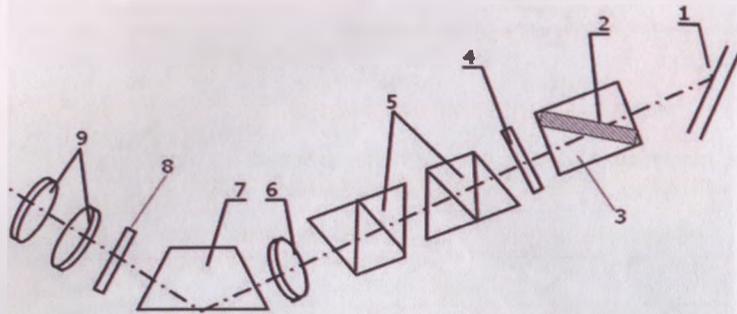


Рисунок 11. Принципиальная оптическая схема рефрактометра ИРФ-23

Свет, отражённый от зеркала (1) (рис. 10), направляется в осветительную призму (2), проходит тонкий слой исследуемой жидкости и измерительную призму (3). Затем через защитное стекло (4) и компенсатор (5) попадает в объектив (6); проходит через призму полного внутреннего отражения (7), пластину с перекрестием (8) и через окуляр (9) попадает в глаз.

Компенсатор (5) состоит из двух призм прямого зрения, имеющих возможность вращаться во взаимно противоположных направлениях, и служит для устранения окраски на границе раздела тёмного и светлого полей зрения вследствие дисперсии. Вращение компенсатора осуществляется маховичком (10), расположенным на приборе справа от наблюдателя.

Для нахождения границы светотени и совмещения её с перекрестием измерительную головку нужно вращать с помощью маховичка (11), находящегося на корпусе прибора слева от наблюдателя.

Шкала освещается с помощью зеркала (1), расположенного слева от наблюдателя и проектируется системой призм (на рис. 1.1 не показано) в фокальную плоскость окуляра (9). В этом случае в поле зрения видны одновременно граница светотени, перекрестие в окуляре и шкала с визиром. По шкале отсчитывается непосредственно показатель преломления в пределах от 1,3 до 1,7 с точностью до четвёртого знака после запятой.

Когда свет как электромагнитное излучение проходит через вещество, то даже в отсутствие прямого поглощения он может взаимодействовать с электронными облаками молекул или ионов, вызывая их поляризацию. Взаимодействие электромагнитных полей светового

пучка и электронного поля атома приводит к изменению поляризации молекулы и скорости светового потока. По мере возрастания поляризуемости среды возрастает и n – показатель, величина которого связана с молекулярной рефракцией. Указанное явление используется наряду с методом дипольных моментов для изучения структуры и свойств неорганических, органических и элементоорганических соединений.

Таким образом, рефрактометрия – это метод исследования веществ, основанный на определении показателя преломления (коэффициента рефракции) и некоторых его функций.

Преимуществами рефрактометрического метода являются его простота и относительно невысокая стоимость приборов.

10.2 Показания преломления веществ и его зависимость от различных факторов

Влияние температуры на показатель преломления определяется двумя факторами: изменением количества частиц жидкости в единице объема и зависимостью поляризуемости молекул от температуры. Второй фактор становится существенным лишь при очень большом изменении температуры.

Температурный коэффициент показателя преломления пропорционален температурному коэффициенту плотности. Поскольку все жидкости при нагревании расширяются, то их показатели преломления уменьшаются при повышении температуры. Температурный коэффициент зависит от величины температуры жидкости, но в небольших температурных интервалах может считаться постоянным.

Для подавляющего большинства жидкостей температурный коэффициент лежит в узких пределах от $-0,0004$ до $-0,0006$ 1/град. Важным исключением является вода и разбавленные водные растворы ($-0,0001$), глицерин ($-0,0002$), гликоль ($-0,00026$).

Линейная экстраполяция показателя преломления допустима на небольшие разности температур ($10 - 20$ °C). Точное определение показателя преломления в широких температурных интервалах производится по эмпирическим формулам вида: $n_t = n_0 + at + bt^2 + \dots$

Давление влияет на показатель преломления жидкостей значительно меньше, чем температура. При изменении давления на 1 атм. изменение n

составляет для воды $1,48 \cdot 10^{-5}$, для спирта $3,95 \cdot 10^{-5}$, для бензола $4,8 \cdot 10^{-5}$. То есть изменение температуры на 1°C влияет на показатель преломления жидкости примерно так же, как изменение давления на 10 атм.

Обычно n жидких и твердых тел рефрактометрией определяют с точностью до 0,0001 на рефрактометрах, в которых измеряют предельные углы полного внутреннего отражения. Наиболее распространены рефрактометры Аббе с призменными блоками и компенсаторами дисперсии, позволяющие определять $n_{\text{ДВ}}$ "белом" свете по шкале или цифровому индикатору. Максимальная точность абсолютных измерений ($10 \cdot 10^{-10}$) достигается на гониометрах с помощью методов отклонения лучей призмой из исследуемого материала. Для измерения n газов наиболее удобны интерференционные методы. Интерферометры используют также для точного (до $10 \cdot 10^{-7}$) определения разностей n растворов. Для этой же цели служат дифференциальные рефрактометры, основанные на отклонении лучей системой двух-трех полых призм.

Автоматические рефрактометры для непрерывной регистрации n в потоках жидкостей используют на производствах при контроле технологических процессов и автоматическом управлении ими, а также в лабораториях для контроля ректификации и как универсальные детекторы жидкостных хроматографов.

Рефрактометрия, выполняющаяся с помощью рефрактометров, является одним из распространённых методов идентификации химических соединений, количественного и структурного анализа, определения физико-химических параметров веществ.

10.3. Практика рефрактометрического метода анализа

Применение прибора

С помощью рефрактометрии определяют содержание в продукте жира, влаги, спирта, сахара и других веществ. Этот метод основан на измерении показателя преломления света при прохождении его через жидкий продукт. Рефрактометрия широко используется при исследовании качества таких пищевых продуктов, как жиры, соки, варенье, томатные продукты и др.

В пищевой промышленности рефрактометры применяются:

В производстве напитков, биохимической промышленности;

Свеклосахарное и тростниково-сахарное производство

Непрерывное измерение сахаристости для регулирования работы нагревателя сахара

Непрерывное измерение сахаристости в безалкогольных напитках и сладостях

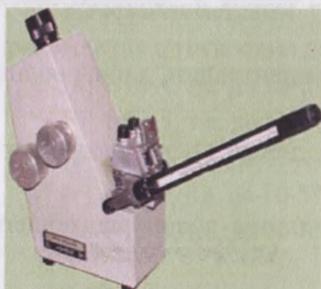
Непрерывное измерение исходного холодного сусла при производстве пива

Измерение свежееотжатого винного сусла ($^{\circ}\text{Ochsle}$)

Анализ пива (измерение содержания алкоголя, сусла и исходного сусла) в сочетании с измерением плотности

Непрерывное измерение паст и густых веществ: сахарного сиропа, мелассы, меда, джема, винного сусла, пюре)

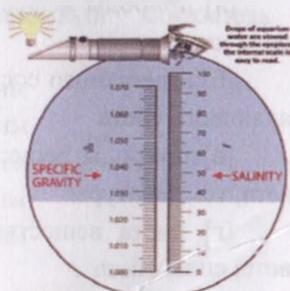
Продукты из молочной сыворотки: измерение содержания сухих веществ по ареометру Брикса, лактозы, управление технологическим процессом.



Рефрактометры



АББЕ



Шкала рефрактометра

ТЕСТЫ К 10 ТЕМЕ

1. Сущность рефрактометрического метода анализа основывается..

[а] в способности сред различно поляризовать проходящие через них лучи света

[б] в способности сред различно преломлять проходящие через них лучи света

[в] в способности сред различно излучать проходящие через них лучи света

[г] в способности сред различно отражать проходящие через них лучи света

[д] в способности сред различно освещать проходящие через них лучи света

2. Преломление света оценивается величиной показателя преломления n , постоянной для данного вещества и определяемой как

[а] $n = \frac{\sin \alpha}{\sin \gamma}$

[б] $n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$

[в] $n = \frac{\sin \alpha}{\cos \beta}$

[г] $n = \frac{\sin \alpha}{\tan \beta}$

[д] $n = \frac{\cos \sin \alpha}{\cos \sin \beta}$

3. Величина показателя преломления зависит от

[а] природы вещества, его окраски, длины волны падающего света, плотности

[б] агрегатного состояния вещества, его концентрации, длины волны падающего света

[в] природы вещества, его концентрации, длины волны падающего света, температуры

[г] цвета вещества, его интенсивности, длины волны падающего света, силы света

[д] природы вещества, его оптической активности, интерференции падающего света, температуры

4. Рефракция отнесенная к грамму вещества, носит название

[а] удельной рефракции

[б] молярной рефракции

[в] нормальной рефракции

[г] молярной рефракции

[д] полярной рефракции

5. Для измерения показателя преломления применяют

[а] калориметры и кондуктомеры

[б] спектрометры и рефрактометры

[в] поляриметры и потенциометры

[г] рефрактометры и интерферометры

[д] спектрометры и интерферометры

6. Принцип действия рефрактометров и интерферометров основан на
- [а] измерении предельного (критического) угла поляризации
 - [б] измерении предельного (критического) угла излучения
 - [в] измерении предельного (критического) угла вращения
 - [г] измерении предельного (критического) угла отражения
 - [д] измерении предельного (критического) угла преломления

7. Укажите основное достоинство рефрактометрического метода анализа пищевых продуктов

- [а] Применимость для анализа окрашенных продуктов
- [б] Экспрессность
- [в] Возможность определения малых концентраций
- [г] Применимость для анализа веществ в разном агрегатном состоянии
- [д] Высокая стоимость прибора

8. Рефрактометрами и позволяют устанавливать показатель преломления с точностью до

- [а] 1·10⁻⁴, т.е. до 10-2% от измеряемой величины
- [б] 1·10⁻⁵, т.е. до 10-3% от измеряемой величины
- [в] 1·10⁻⁶, т.е. до 10-4% от измеряемой величины
- [г] 1·10⁻⁷, т.е. до 10-5% от измеряемой величины
- [д] 1·10⁻⁸, т.е. до 10-6% от измеряемой величины

9. Поле зрения рефрактометра: слева –

- [а] шкала показателей поглещенного света
- [б] шкала показателей оптической плотности
- [в] шкала показателей преломления
- [г] шкала % содержания сухих веществ
- [д] шкала определения проходящего луча света

10. Явление преломление световых лучей на границе раздела двух различных по своей природе оптических сред носит название

- [а] поляризации
- [б] диффузии
- [в] дисперсией
- [г] коррекции
- [д] рефракции

ТЕМА 11.

ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

- 11.1 Теоретические основы поляриметрического метода
- 11.2 Оптическая активность вещества
- 11.3 Схема поляриметрического исследования.
- 11.4 Практика поляриметрического анализа для анализа сахаристых веществ.

Ключевые слова: поляриметр, сахариметр, поляризованный свет

11.1 Теоретические основы поляриметрического метода

Поляризация света – одно из фундаментальных свойств оптического излучения, состоящее в неравноправии различных направлений в плоскости, перпендикулярной световому лучу (направлению распространения световой волны). Поляризацией света называются также геометрические характеристики, которые отражают особенности этого неравноправия.

Впервые понятие о поляризации света было введено в оптику И. Ньютоном в 1704 г., хотя явления, обусловленные ею, изучались и ранее (открытие двойного лучепреломления в кристаллах Э. Бартолином в 1669 г. и его теоретическое рассмотрение Х. Гюйгенсом в 1678-1690 гг.). Сам термин “поляризация света” предложен в 1808 Э. Малюсом. С его именем и с именами Ж. Био, О. Френеля, Д. Араго, Д. Брюстера и др. связано начало широкого исследования эффектов, в основе которых лежит поляризация света. Существенное значение для понимания поляризации света имело её проявление в эффекте интерференции света. Именно тот факт, что два световых луча, линейно поляризованных под прямым углом друг к другу, при простейшей постановке опыта не интерферируют, явился решающим доказательством поперечности световых волн (Френель, Араго, Т. Юнг, 1816—19). Поляризация света нашла естественное объяснение в электромагнитной теории света Дж. К. Максвелла (1865—73).

Поляриметрический метод анализа основан на измерениях, связанных с поляризацией света. В соответствии с электромагнитной теорией в световой волне колебания совершаются в направлении, перпендикулярном направлению ее распространения, т.е. световые волны являются поперечными. Причем электрические колебания естественного

света происходят во всех плоскостях, проходящих через световой луч.
рис.12а.

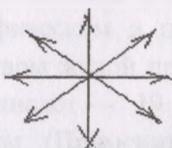


Рисунок 12.
Неполяризованный
а) и поляризованный
б) лучи

Такой свет в котором отсутствует какая-либо ориентация колебаний, является неполяризованным. Если же поперечные колебания световых волн однонаправлены, т.е. совершаются только в одной определенной плоскости, то такой свет является полностью поляризованным (рис.12б).

Плоскость перпендикулярная к плоскости электрических колебаний поляризованного луча (а также проходящая через луч), называется плоскостью поляризации.

При пропускании поляризованной света через раствор оптически активного вещества плоскость поляризации поворачивается на определенный угол.

Поляриметрический метод анализа основан на зависимости угла вращения плоскости поляризации плоскополяризованного света, от концентрации оптически активного вещества в растворе.

Угол поворота плоскости поляризации α зависит от природы вещества, толщины слоя ℓ через который проходит плоскополяризованный свет, и в случае растворов, от концентрации оптически активного вещества C .

$$\alpha = \pm \alpha_0 \cdot \ell \cdot c$$

Коэффициент пропорциональности α_0 называется удельным вращением и зависит от природы вещества, длины волны света, температуры и природы растворителя.

Знаки + и - в формуле 1 отвечают соответственно правому и левому вращению.

Зная угол вращения, удельное вращение и толщину слоя раствора, легко определить концентрацию раствора.

Угол вращения смеси оптически активных веществ представляет собой алгебраическую сумму углов вращения отдельных веществ (свойства аддитивности угла вращения смеси).

11.2. Оптическая активность вещества

Оптически активные вещества подразделяются на 2 типа:

Относящиеся к 1-му из них оптически активны в любом агрегатном состоянии (сахара, камфора, винная кислота), ко 2-му — активны только в кристаллической фазе (кварц, киноварь). У веществ 1-го типа оптическая активность обусловлена асимметричным строением их молекул, 2-го типа — специфической ориентацией молекул (ионов) в элементарных ячейках кристалла (асимметрией поля сил, связывающих частицы в кристаллической решётке).

Кристаллы оптически активных веществ всегда существуют в двух формах — правой и левой; при этом решётка правого кристалла зеркально-симметрична решётке левого и не может быть пространственно совмещена с нею (т. н. энантиоморфные формы). Оптической активности правой и левой форм оптически активных веществ 2-го типа имеют разные знаки (и равны по абсолютной величине при одинаковых внешних условиях), поэтому их называется оптическими антиподами (иногда так называют и кристаллы оптически активных веществ 1-го типа).

Молекулы правого и левого оптически активных веществ 1-го типа являются оптическими изомерами (см. Изомерия, Стереохимия), то есть по своему строению представляют собой зеркальные отражения друг друга. Их можно отличить одну от другой, в то время как частицы оптических антиподов (оптически активные вещества 2-го типа) просто неразличимы (идентичны). Физические и химические свойства чистых оптических изомеров совершенно одинаковы в отсутствие какого-либо асимметричного агента, реагирующего на зеркальную асимметрию молекул. Продукт химической реакции без участия такого агента — всегда смесь оптических изомеров в равных количествах, т. н. рацемат. Физические свойства рацемата и чистых оптических изомеров зачастую различны. Например, температура плавления рацемата несколько ниже, чем чистого изомера. Рацемат разделяют на чистые изомеры либо отбором энантиоморфных кристаллов, либо в химической реакции с участием асимметричного

агента — чистого изомера или асимметричного катализатора, либо микробиологически. Последнее свидетельствует о наличии асимметричных агентов в биологических процессах и связано со специфическим и пока не нашедшим удовлетворительного объяснения свойством живой природы строить белки из левых оптических изомеров аминокислот — 19 из 20 жизненно важных аминокислот оптически активны. (Применительно к Оптически активным веществам 1-го типа термины «левый» и «правый» — L и D — условны в том смысле, что не соответствуют непосредственно направлению вращения плоскости поляризации в них, в отличие от этих же терминов — l и d — для Оптически активных веществ 2-го типа или терминов «левоповорачивающий» и «правоповорачивающий».)

11.3 Схема поляриметрического исследования.

Прибор для измерения угла вращения плоскости поляризации (поляриметр) должен сочетать в себе устройство для получения поляризованного света (поляризатор) с устройством, которое позволило бы проанализировать явление (анализатор) – найти направление вращения и величину угла, на который оказалась повернута плоскость поляризации в результате прохождения света через оптически активное вещество.

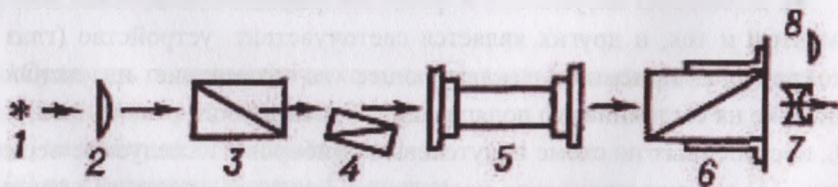


Рисунок 13. Принципиальная схема полутеневого поляриметра:

- 1 — источник света; 2 — конденсор; 3, 4 — полутеневого поляризатор;
- 5 — трубка с исследуемым оптически активным в-вом; 6 — анализатор с отсчётным устройством; 7 — зрительная труба; 8 — окуляр отсчётного устройства.

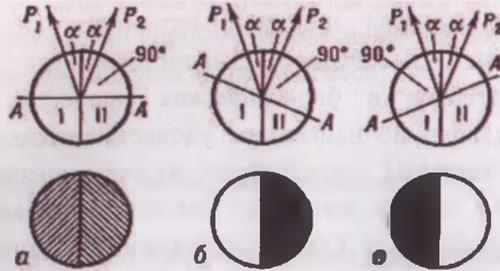


Рисунок 13. Полутеневые поляризаторы. Плоскости поляризации двух их половин P_1 и P_2 составляют между собой малый угол 2α . Если плоскость поляризации анализатора AA перпендикулярна биссектрисе 2α (а), обе половины I и II поля зрения имеют одинаковую полутеневую освещённость. При малейшем повороте анализатора относит. освещённость I и II резко меняется (б и в).

Подобная методика визуальной регистрации обладает достаточно высокой чувствительностью, что позволяет применять полутеневые поляриметры для многих целей.

ПОЛЯРИМЕТР

- 1) прибор для измерения угла вращения плоскости поляризации монохроматич. света в веществах, обладающих естественной или наведённой магн. полем оптической активностью. Дисперсию оптического вращения измеряют спектрополяриметрами.

П. делятся на визуальные и фотоэлектрические. Конечным измерит. элементом и тех, и других является светочувствит. устройство (глаз или фотоэлектрич. приёмник), реагирующее на изменение интенсивности света, а не на состояние его поляризации. Этот принцип реализуется, напр., в П., построенных по схеме полутеневых приборов. Исследуемое вещество 5 (рис. 11) помещается между полутеневым поляризатором, состоящим из двух половин 3-4, и анализатором 6.

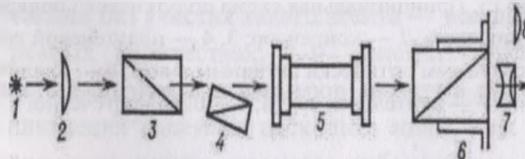


Рисунок 14. Принципиальная схема полутеневого поляриметра: 1 - источник света; 2 - конденсор; 3-4 - полутеневой поляризатор; 5 - трубка с исследуемым оптически активным веществом; 6 - анализатор с отсчётным устройством; 7 - зрительная труба; 8 - окуляр отсчётного устройства.

11.4. Практика поляриметрического анализа для анализа сахаристых веществ

Поляриметрия основана на способности некоторых оптически активных веществ вращать плотность поляризованного луча, проходящего через их растворы. Поляриметрию обычно используют для установления вида сахара и определения его концентрации в растворе.

Поляриметрический метод анализа широко используется в пищевой промышленности. в сахарной промышленности этот метод применяют для определения содержания сахаристых веществ. в масложировой промышленности он используется совместно с рефрактометрическим методом для идентификации масел. некоторые масла, обладающие одинаковым коэффициентом рефракции, имеют резко отличающиеся удельные углы вращения плоскости поляризации. например,

Мятное масло $n = 1.486 \alpha_0 = -340$

Укропное мало $n = 1.486 \alpha_0 = +700$

В фармацевтическом производстве поляриметрия используется для идентификации некоторых лекарственных средств. так, например камфара, камфара из камфарного базилика дает в спирте правовращающий раствор с углом вращения плоскости поляризации $+8,60$, некоторые сорта камфары из полыни дают левовращающий раствор с углом вращения плоскости поляризации $-8,50$, а синтетическая камфара не вращает плоскость поляризации.

ТЕСТЫ К 11-ОЙ ТЕМЕ

1 Сущность поляриметрического метода анализа основано...

- [а] на измерениях длин волн
- [б] на измерениях световых волн
- [в] на измерениях энергии и импульса
- [г] на излучательной способности атомов веществ
- [д] на измерениях поляризации света.

2. Свет называется поляризованным

- [а] в котором отсутствует какая-либо ориентация колебаний
- [б] когда он несет энергию и импульс

[в] когда поперечные колебания световых волн однонаправлены, т.е. совершаются только в одной определенной плоскости

[г] когда световые волны по природе электромагнитны

[д] когда излучение длин волн равна 10^{-9} до 1 см.

3. Свет называется неполяризованным

[а] когда источники света не естественные, а искусственные

[б] когда отсутствует какая-либо ориентация колебаний

[в] когда свет не «горячий», а «холодный»

[г] когда свет способен воздействовать на глаз человека в очень узком интервале частот от $4 \cdot 10^{14}$

[д] когда поперечные колебания световых волн однонаправлены, т.е. совершаются только в одной определенной плоскости

4. Угол поворота плоскости поляризации рассчитывают по формуле

[а] $\alpha = \pm \alpha \cdot t \cdot c$

[б] $\alpha = \pm \gamma \cdot t \cdot c$

[в] $\alpha = \pm \beta \cdot t \cdot c$

[г] $\alpha = \pm \alpha \cdot t \cdot c$

[д] $\alpha = \pm \alpha \cdot t \cdot k$

5. Знак \pm в формуле $\alpha = \pm \alpha \cdot t \cdot c$ означает

[а] (+) верхнее вращение (-) нижнее вращение

[б] (+) левое вращение (-) правое вращение

[в] (+) правое вращение (-) левое вращение

[г] (+) прямое вращение (-) кривое вращение

[д] (+) вращение по кругу (-) вращение по квадрату

6. Содержание вещества в поляриметрическом методе анализа рассчитывается по формуле

[а] $N1V1=N2V2$

[б] $C = \frac{\alpha \cdot 100}{\alpha_0 \cdot l}$

[в] $\bar{\alpha} = \rho$

[г] $c = \epsilon \cdot D \cdot i$

[д] $\alpha = \pm \alpha \cdot t \cdot c$

7. Прибор, предназначенный для измерения степени поляризации только в растворах сахаров

- [а] поляриметр
- [б] рефрактометр
- [в] фотокалориметр
- [г] сахарометр
- [д] хроматограф

8. Ученый, который внес большой вклад в изучении поляриметрии

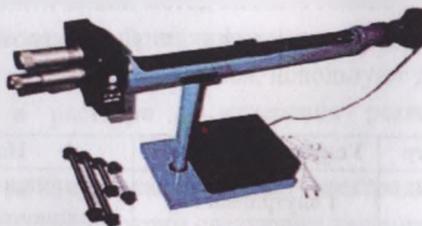
- [а] Кио
- [б] Био
- [в] Дио
- [г] Аббе
- [д] Цвет

9. Физическое свойство веществ, приобретать дипольный момент

- [а] изомерность
- [б] активность
- [в] оптичность
- [г] поляризуемость
- [д] зависимость

10. Оптическая активность таких веществ как сахар, камфара, винная кислота обусловлена

- [а] Ассиметричным строением молекул
- [б] Симметричным строением молекул
- [в] Пространственным строением молекул
- [г] Хаотическим движением молекул.



Сахариметр универсальный СУ-4 предназначен для определения концентрации сахарозы в растворах по углу вращения плоскости поляризации

ТЕМА 12

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

12.1. Теоретические основы потенциометрического метода анализа.

12.2. Индикаторные электроды, электроды сравнения.

12.3. Потенциометрическое определение pH (pH-метрия).

Ключевые слова: pH-метр, реакция среды, реакция среды.

12.1. Теоретические основы потенциометрического метода анализа

Электрохимические методы анализа - это совокупность методов качественного и количественного анализа. Электрохимические методы анализа основаны на использовании зависимости электрических параметров от концентрации, природы и структуры вещества, участвующего в электродной реакции или в электрохимическом процессе переноса зарядов между электродами. Согласно рекомендациям ИЮПАК * принята следующая классификация этих методов:

Классификация, учитывающая природу источника электрической энергии в системе. Различают две группы методов:

1. Методы без наложения внешнего потенциала. Здесь источник электрической энергии - сама электрохимическая система (гальванический элемент) потенциометрические методы.

2. Методы с наложением внешнего потенциала. К ним относятся: кондуктометрия, вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия.

В таблице 9 дана классификация электрохимических методов анализа

Измеряемый параметр	Условия измерения	Название метода
Потенциал E , В	$I_{\text{внутр.цепь}} = 0$	Потенциометрия (прямая и потенциометрическое титрование)
Сила тока I мкА, мА	$I = f(E_{\text{внутр.}})$	Вольтамперометрия (прямая, инверсионная, косвенная)

Электро-проводность κ Ом/см-1	$I \approx (1000 \text{ Гц.})$	Кондуктометрия (прямая и кондуктометрическое титрование)
Количество электричества Q, Кл	I= пост. E=пост.	Кулонометрия (прямая и кулонометрическое титрование)
Масса m, г.	I=пост. E=пост.	Электрогравиметрия

Классификация по способу применения:

1.Прямые методы. Измеряют аналитический сигнал как функцию концентрации раствора и по показаниям прибора находят содержание вещества в растворе (прямая потенциометрия, прямая кондуктометрия и т. д.).

2.Косвенные методы - это методы титрования, в которых окончание титрования фиксируют на основании измерения электрических параметров системы (кондуктометрическое, амперометрическое титрование и т. д.).

Электрические параметры (сила тока, напряжение, сопротивление) могут служить аналитическими сигналами, если они измерены с достаточной точностью. Электрохимические методы анализа используют либо для прямых измерений, основанных на зависимости «аналитический сигнал-состав», либо для индикации конечной точки титрования в титриметрии. Электрохимические методы анализа позволяют определять концентрацию вещества в широком интервале ($1 \div 10^{-9}$ моль/л) с достаточной точностью и воспроизводимостью, могут быть легко автоматизированы и использованы в автоматических производственных циклах.

Развитию и усовершенствованию электрохимических методов анализа способствовали успехи в области электрохимии и приборостроении. Различия между электрохимическими методами анализа в основном обусловлены природой электродов и измерительными приборами.

Потенциометрические методы анализа известны с 90-х гг. XIX в., однако признан как аналитический метод анализа только в 20-х гг. XX в.

Данный метод, основанный на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов, используют для определения содержания веществ в растворе и измерения различных физико-химических величин.

Чтобы ответить на вопрос как возникает электродвижущая сила в гальванических элементах, рассмотрим следующее явление.

Металлы имеют характерные для них кристаллическую, в узлах которой находятся ионы данного металла. при погружении металла в водный раствор его соли между диполями воды и ионами кристаллической решетки возникает электростатическое взаимодействие, в результате действия которого связь ионов с кристаллической решеткой ослабевает, ионы отрываются от металла и переходят в раствор. валентные электроны остаются на металле, вследствие чего металл приобретает отрицательный заряд. Перешедшие в раствор ионы металла заряжает прилегающие к нему слои жидкости положительно. Таким образом, на границе металл- раствор образуется двойной электрический слой (рис15.).

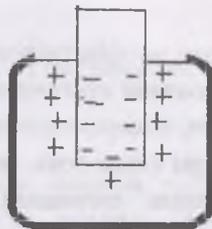


Рисунок 15 гальванический элемент

Переход ионов в раствор происходит не беспредельно: с увеличением числа ионов, перешедших в раствор, по мере накопления на пластинке электронов, работа выхода их становится все больше и наступает момент, когда ионы перестают отделяться от металла и переходить в раствор. Устанавливается подвижное равновесие. Соответствующий этому состоянию электродный потенциал получил название равновесного.

На величину равновесного электродного потенциала оказывает влияние ряд факторов: природа металла, температура, активность ионов в растворе.

В потенциометрии обычно применяют гальванический элемент, включающий два электрода, которые могут быть погружены в один и тот же раствор (элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостной контакт (цепь с переносом).

Первый электрод - это электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемых ионов в растворе, называется индикаторным.

Для измерения потенциала индикаторного электрода в раствор погружают второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов. Такой электрод называется электродом сравнения. Величину ЭДС можно рассчитать по разности потенциалов этих электродов.

Используя термодинамический метод анализа, Нернст установил зависимость между равновесным потенциалом и указанными факторами, которая имеет вид:

$$E_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}^0} = E^0_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}^0} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{+n}}$$

где, R-газовая постоянная (8,313 дж.град/моль)

T-абсолютная температура в (0K)

F-число Фарадея (96500 кулонов)

n-валентность металла

$E^0_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}^0}$ -постоянная, называемая стандартным или нормальным потенциалом.

Стандартным потенциалом называется потенциал данного электрода, когда активности ионов в растворе равны единице, температура 250с, внешнее давление 1 атм.

Значение стандартных потенциалов отдельных электродов приведены в таблице, которая получила название «Ряд напряжений»

12.2 Индикаторные электроды, электроды сравнения.

В потенциометрическом методе анализа используют обратимые электроды. Токи обмена для обратимых электродов достигают несколько десятков и сотен мА/см². Потенциал у таких электродов зависит от активности компонентов электродной реакции в соответствии с термодинамическими уравнениями. На обратимых электродах быстро устанавливается равновесие, и скачки потенциалов остаются неизменными во времени. При прохождении электрического тока скачки потенциалов не должны значительно изменяться; а после выключения тока быстро должно устанавливаться равновесие. Электроды, не удовлетворяющие этим требованиям, называются необратимыми.

В потенциометрии применяют два основных класса индикаторных электродов:

1. Электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов, так называемые электронообменные (окислительно-восстановительные, электроды первого и второго рода);

Электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные реакции. Такие электроды называют мембранными, или ионообменными, их называют также ионоселективными.

Электроды сравнения

При измерении ЭДС обратимых гальванических элементов необходим полужелемент, потенциал которого был бы неизвестен, постоянен и не зависел бы от состава полученного раствора. Электрод удовлетворяющий этим требованиям, называют электродом сравнения. Электрод сравнения должен быть прост в изготовлении сохранять практически постоянный и воспроизводимый потенциал при прохождении небольших токов.

В качестве электрода сравнения используют стандартный водородный электрод (СВЭ) - электрод I рода - $\text{Pt}(\text{H}_2)/2\text{H}^+$. Его потенциал определяется величиной рН и при комнатной температуре равен:

$$= E_0 + 0,059 \lg[\text{H}^+] = 0,059 \text{pH} .$$

Стандартный водородный электрод (СВЭ) неудобен в работе, его заменяют электродами II рода - насыщенным каломельным электродом (н.к.э.) и хлорсеребряным (х.с.э.).

12.3. Потенциометрическое определение рН (рН-метрия).

В зависимости от природы электродной реакции на индикаторном электроде в потенциометрических методах существуют два направления: ионометрия и редоксметрия. В обоих случаях потенциометрические методы анализа подразделяются на два вида:

1. прямая потенциометрия, или ионометрия;
2. потенциометрическое титрование.

Метод прямой потенциометрии основан на измерении потенциала индикаторного электрода, погруженного в исследуемый раствор, и расчете концентрации определяемых ионов согласно уравнению Нернста.

Метод достаточно прост и экспрессен. Достоинством и недостатком метода одновременно является то, что измеряемый потенциал зависит от активности. Это единственный метод прямого определения активности ионов в растворах. Но с другой стороны аналитиков чаще интересует концентрация, а пересчет активности ионов в концентрацию с применением эмпирических коэффициентов активности вызывает некоторую дополнительную погрешность. Существует вариант метода, в котором в калибровочные и анализируемые растворы вводится индифферентный электролит. Это позволяет проводить калибровку и последующий анализ в единицах концентрации.

Прямая потенциометрия обладает важными достоинствами. В процессе измерений состав анализируемого раствора не меняется. При этом, как правило, не требуется предварительного отделения определяемого вещества. Метод можно легко автоматизировать, что позволяет использовать его для непрерывного контроля технологических процессов.

Исторически первыми методами прямой потенциометрии были способы определения водородного показателя (рН-метрия).

Для определения величины рН существуют два основных метода: колориметрический и потенциометрический.

Потенциометрический метод намного точнее, чем колориметрический, но требует оборудования лабораторий специальными приборами - рН-метрами.

Потенциометрическое титрование

Более распространены методы потенциометрического титрования.

В потенциометрическом титровании измеряют потенциал индикаторного электрода для отслеживания изменения концентрации определяемого иона в процессе химической реакции между определяемым ионом и подходящим реагентом (титрантом).

Аппаратура для потенциометрического титрования та же самая, что и для прямой потенциометрии. В схему потенциометрических измерений входят индикаторный электрод, электрод сравнения и потенциалоизмеряющий прибор.

В ходе титрования измеряют и записывают ЭДС ячейки после добавления каждой порции титранта. В начале титрант добавляют небольшими порциями, при приближении к конечной точке (резкое изменение потенциала при добавлении небольшой порции реагента) порции уменьшают.

Для определения конечной точки потенциометрического титрования можно использовать различные способы. Наиболее простой способ состоит в построении кривой титрования - графика зависимости потенциала электрода от объема титранта (рис. 13).

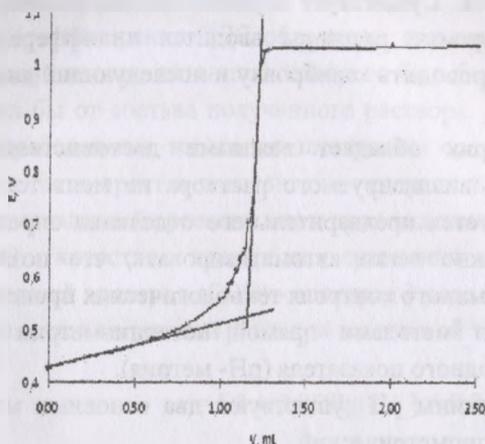


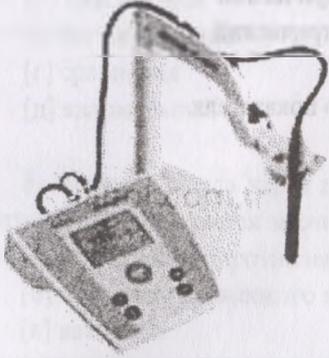
Рисунок 16.
Кривая
потенциометрического
титрования

При потенциометрическом титровании могут быть использованы следующие типы химических реакций, в ходе которых изменяется концентрация потенциалопределяющих ионов:

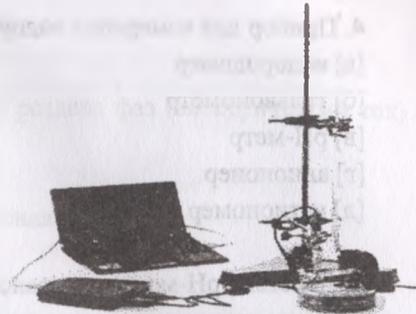
- .реакции кислотно-основного взаимодействия;
- .комплексообразования;
- .реакции осаждения;
- .реакции окисления-восстановления.

Наибольшее практическое применение определения величины рН нашел стеклянный индикаторный электрод, который можно использовать в широком диапазоне рН и в присутствии окислителей.

Таким образом, потенциометрический метод основан на определении потенциала между электродом, насыщенным водородом и жидкостью, имеющей водородные ионы. Этот метод широко используется для измерения рН, а по величине рН можно судить о свежести мяса, молока и некоторых других продуктов.



Прибор pH-метр



Установка потенциметрического титрования

ТЕСТЫ ПО 12 ТЕМЕ

1. Метод, в основе которого лежит измерение электродвижущих сил гальванических элементов и потенциалов отдельных электродов.

- [а] Поляриметрический метод анализа
- [б] Рефрактометрический метод анализа
- [в] Потенциометрический метод анализа
- [г] Колориметрический метод анализа
- [д] Кондуктометрический метод анализа

2. На какие два вида подразделяется потенциметрический метод анализа

- [а] колориметрический и потенциметрический
- [б] электрохимический и оптический
- [в] прямая потенциметрия и потенциметрическое титрование
- [г] обратная потенциметрия и потенциметрическое титрование
- [д] потенциметрия и pH-метрия

3. Для определения величины pH существуют два основных метода:

- [а] визуальный и вспомогательный
- [б] электродный и безтоковый
- [в] прямой и обратный

- [г] кондуктометрический и поляриметрический
- [д] колориметрический и потенциометрический

4. Прибор для измерения водородного показателя

- [а] водородомер
- [б] гальвонометр
- [в] рН-метр
- [г] аниономер
- [д] катиономер

5. Действие рН-метра основано

- [а] на измерении величины КПД электродной системы, которая пропорциональна активности ионов водорода в растворе -- рН
- [б] на измерении величины ЭДС электродной системы, которая пропорциональна активности ионов водорода в растворе -- рН
- [в] на измерении величины напряжения электродной системы, которая пропорциональна активности ионов водорода в растворе -- рН
- [г] на измерении величины индуктивности электродной системы, которая пропорциональна активности ионов водорода в растворе -- рН
- [д] на измерении величины выхода по току электродной системы, которая пропорциональна активности ионов водорода в растворе -- рН

6. Измерительная схема рН-метра представляет собой

- [а] гальвонометр проградуированный непосредственно в единицах рН для конкретной электродной системы и стеклянный электрод
- [б] амперметр проградуированный непосредственно в единицах рН для конкретной электродной системы и каломельный электрод
- [в] омметр проградуированный непосредственно в единицах рН для конкретной электродной системы индикаторный электрод
- [г] шкала проградуированная непосредственно в единицах рН для конкретной электродной системы и хлорсеребряный электрод
- [д] вольтметр, проградуированный непосредственно в единицах рН для конкретной электродной системы и измерительный электрод

7. Электрод, на котором протекает собственно электрохимическая реакция окисления или восстановления.

- [а] индикаторный

- [б] платиновый
- [в] хлосеребряный
- [г] сравнения
- [д] каломельный

8. Перенос заряда через границу раздела фаз (электрический ток) в электроде осуществляется за счет

- [а] выходного сопротивления
- [б] подачи тока высокого напряжения
- [в] катионов
- [г] электрохимической реакции.
- [д] анионов

9. Преимущества потенциометрического титрования

- [а] возможность титрования твердых растворов
- [б] возможность титрования мутных и окрашенных растворов
- [в] возможность титрования растворов аморфного происхождения
- [г] возможность титрования только прозрачных растворов
- [д] возможность титрования горячих и холодных растворов

10. Потенциометрические методы анализа широко используют

- [а] для автоматизации контроля технологических процессов
- [б] при контроле загрязнений окружающей среды.
- [в] для определения "кажущиеся" константы равновесия различных процессов.
- [г] все ответы верны
- [д] для определения рН среды

ТЕМА 13.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

13.1 Теоретические основы кондуктометрического метода анализа.

Виды кондуктометрии. Влияние различных факторов на электро-проводность.

13.2 Кривые кондуктометрического титрования. Определение точки эквивалентности.

13.3 Различные типы реакции, используемых при кондуктометрическом титровании. Применение и общая оценка метода.

Ключевые слова: кондуктометр, прямая кондуктометрия, кондукто-метрическое титрование, эквивалентная и удельная электропроводность.

13.1 Теоретические основы кондуктометрического метода анализа. Виды кондуктометрии. Влияние различных факторов на электро-проводность.

Кондуктометрический метод анализа – это электрохимический метод анализа, основанный на использовании зависимости между электрической проводимостью растворов электролитов и их концентрацией в растворе. Кондуктометрические методы анализа основаны на измерении удельной электропроводности исследуемых растворов.

Связь между электропроводностью растворов электролитов и их концентрацией в виде уравнения предложил немецкий физик Кольрауш в 1885г.

Электропроводностью называется способность веществ (металлов, газов, жидкостей) проводить электрический ток под действием внешнего источника электрического поля.

Электропроводность измеряется в обратных омах для проводников первого рода (металлов) она достигает 10^8 (ом·м)⁻¹

Материалы с электропроводностью 10^5 (ом·м)⁻¹ обычно относят к проводящим телам. Электропроводность растворов электролитов и полупроводников составляет 10^{-5} – 10^{-4} (ом·м)⁻¹.

В растворах электролитов и ионных кристаллах (проводники второго рода) носителями электрического тока являются ионы, которые движутся под действием электрического тока, обуславливая перенос вещества,

сопровождающийся образованием новых видов вещества на электродах. катионы и анионы движутся в противоположных направлениях.

Электропроводность раствора (W) представляет собой величину, обратную его электрическому сопротивлению (R):

$$W=1/R$$

где, W - электропроводность раствора выраженная в обратных омах;
 R - электрическое сопротивление раствора, ом.

Кондуктометрические методы по сравнению с другими методами анализа имеют некоторые преимущества. они дают возможность:

– без больших затруднений проводить определения не только в прозрачных, но и в окрашенных и мутных растворах, а также в присутствии окислителей и восстановителей, ограничивающих применение органических индикаторов в других методах;

– осуществлять определения разнообразных неорганических и органических индивидуальных соединений;

– чувствительность, анализировать не только сравнительно концентрированные растворы, но и разбавленные до $10^{-4}M$.;

– проводить исследование не только водных, но и не водных смешанных водно-органических растворов;

– сравнительно легко осуществлять автоматизацию процессов титрования;

– широко использовать разнообразные типы реакций, сопровождающихся изменением электропроводности анализируемых растворов;

– во многих случаях избегать предварительного отделения примесей, обычно мешающих определению другими методами;

– просто и точно определять конечную точку титрования по пересечению двух прямых и соответственно вычислять точку эквивалентности;

– использовать переменный ток низкой частоты и постоянный ток;

– производить дифференцированное титрование смесей электролитов, что возможно осуществить другими методами;

Влияние различных факторов на электропроводность.

Электропроводность зависит от концентрации.

Чем выше концентрации или подвижности ионов, тем выше удельная электропроводность раствора. Для вычисления удельной электропроводности раствора применяют уравнение:

$$\kappa = 1/100 \sum C_i \lambda_i$$

C_i - концентрация ионов, г-экв/л;

λ_i – эквивалентная электропроводность ионов.

В процессе титрования в растворе всегда находится смесь ионов. Чтобы вычислить удельную электропроводность раствора, необходимо знать концентрации всех ионов и величины их эквивалентной электропроводности.

Зависимость электропроводности от температуры.

Удельная и эквивалентная электропроводность раствора электролита повышается с ростом температуры.

Большое значение при этом имеет уменьшение вязкости раствора с повышением температуры, что приводит к увеличению подвижности ионов λ_0 . эквивалентная электропроводность ионов при бесконечном разбавлении обычно приводятся для температуры 250С. Подвижности ионов при температуре t могут быть высислены по уравнению

$$\lambda_{0t}(t) = \lambda_{0t}(250)[1 + \alpha(t-250)]$$

где, α - температурный коэффициент электропроводности, зависящий от природы ионов и растворителя. Величина температурного коэффициента при средних температурах в водных растворах для большинства ионов изменяется в пределах 0,02-0,025. Поэтому увеличение удельной и эквивалентной электропроводности раствора при повышении температуры на 10 составляет примерно 2-2,5%.

Зависимость электропроводности от природы растворителя.

Удельная и эквивалентная электропроводности раствора электролита зависят от природы растворителя. В различных растворителях изменяются

эквивалентные электропроводности ионов при бесконечном разбавлении. кроме этого изменяются константы диссоциации электролитов, что влияет на величины равновесных концентраций их ионов.

Влияние растворителей на предельную подвижность одних и тех же ионов ($\lambda_0 t$) обычно связывали с вязкостью растворителя. было обнаружено, что произведение эквивалентной электропроводности ионов при бесконечном разбавлении на вязкость растворителя приблизительно постоянно и не зависит от природы растворителя. однако практика показала, что это правило соблюдается в редких случаях и лучше оправдывается в растворах электролитов с крупными ионами.

Виды кондуктометрии представлены на рисунке 17.

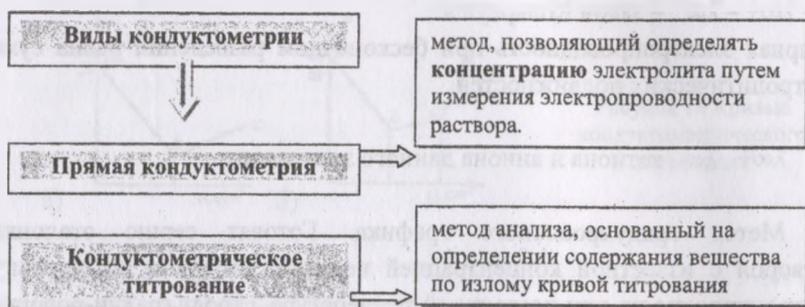


Рисунок 17. Виды метода кондуктометрии.

Прямая кондуктометрия. Электропроводность растет с увеличением концентрации электролита (в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов).

Концентрацию вещества в анализируемом растворе определяют по результатам измерений удельной электропроводности этого раствора. Приемы прямой кондуктометрии:

- 1) расчетный метод,
- 2) метод градуировочного графика.

Расчетный метод. Молярная концентрация эквивалента C электролита в растворе может быть рассчитана, если известны значения удельной и эквивалентной электропроводности:

- удельную электропроводность k определяют экспериментально на основании измерения электрического сопротивления термоста-тированной кондуктометрической ячейки.

- эквивалентная электропроводность раствора λ равна сумме подвижностей катиона (λ^+) и аниона

$$(\lambda^-): \lambda = \lambda^+ + \lambda^-.$$

При бесконечном разбавлении раствора

$$(V \rightarrow \infty, \lambda^+ \rightarrow \lambda_{\infty}^+, \lambda^- \rightarrow \lambda_{\infty}^-, \alpha \rightarrow$$

как для сильного, так и для слабого электролитов

$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-$ — закон Кольрауша:

молярная электропроводность при бесконечном разведении равна сумме электролитических подвижностей

$\lambda_{\infty}^+, \lambda_{\infty}^-$ катиона и аниона данного электролита.

Метод градуировочного графика. Готовят серию эталонных растворов с известной концентрацией вещества, измеряют их удельную электропроводность при постоянной температуре, строят градуировочный график, по оси абсцисс откладывают концентрацию эталонных растворов C , по оси ординат - удельную электропроводность k .

13.2 Кривые кондуктометрического титрования.

Определение точки эквивалентности.

По характеру реакций классифицируются методы кондуктометрического титрования:

1. кондуктометрическое кислотно-основное титрование;
2. кондуктометрическое титрование, основанное на использовании, реакций осаждения;
3. кондуктометрическое титрование, основанное на реакциях комплексообразования;
4. кондуктометрическое титрование, основанное на реакциях окисления-восстановления.

Кривые кондуктометрического титрования. отражают изменение удельной электропроводности раствора при добавлениях титранта. Для построения кондуктометрической кривой используют значения удельной электропроводности раствора, получаемые измерениями после добавления каждой порции титранта. Кондуктометрическое определение возможно только при условии, что в конечной точке титрования кривые титрования имеют четкий излом. При титровании индивидуального вещества на кривой титрования наблюдается один излом (рис.1а), а при титровании смесей электролитов число изломов соответствует числу определяемых компонентов (рис. 1б).

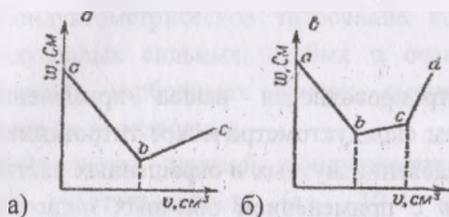


Рисунок 18 Кривые кондуктометрического титрования

Кривую строят по измерениям удельной электропроводности раствора, меняющейся в результате химических реакций в процессе титрования.

При кондуктометрическом титровании происходит химическое взаимодействие определяемого вещества с титрантом; в процессе этой реакции изменяется электропроводность анализируемых растворов, что фиксируется в результате ее постоянного измерения. Необходимо, чтобы используемые при этом реакции сопровождались заметным изменением электропроводности. Резкое изменение электропроводности дает излом кривой титрования, что облегчает установление конечной точки титрования и связанное с этим определение точки эквивалентности. Точки эквивалентов на кондуктометрических кривых устанавливаются графическим методом или рассчитываются теоретически.

13.3 Различные типы реакции, используемых при кондуктометрическом титровании. Применение и общая оценка метода.

При кондуктометрическом титровании применяются следующие типы реакции:

- нейтрализация;
- осаждения;
- комплексообразования;
- окисления-восстановления;
- присоединения;
- замещения;
- конденсации;
- омыления.

Метод измерения электропроводности нашел применение в объемном анализе под названием «кондуктометрическое титрование». Он широко используется при исследовании мутных и окрашенных растворов, которые невозможно титровать с применением обычных индикаторов. Метод успешно применяется в тех случаях, когда между анализируемым и титрующим растворами протекают реакции ионного обмена или окислительно-восстановительные реакции, в результате которых проводящая способность растворов изменяется. Причиной изменения электропроводности может быть:

- образование малодиссоциированных соединений (реакция нейтрализации);
- выпадение в осадок труднорастворимых соединений (реакции осаждения);
- замена более подвижных ионов менее подвижными и наоборот.

Кондуктометрические методы анализа применяются в промышленности для осуществления непрерывного химико-аналитического контроля производства, определения концентрации солевых растворов, в анализе: для контроля качества дистиллированной воды и жидких пищевых продуктов (молока, напитков и др.); для определения общего содержания солей в минеральной, морской, речной воде; определение массовой доли поваренной соли в сычужном сыре. Метод оперативный, без использования дорогостоящих реактивов (AgNO_3), для определения растворимости малорастворимых электролитов; для оценки

загрязненности сточных вод; для определения следов воды в неводных растворителях, газах, твердых солях, целлюлозе, бумаге, зерне и т.д.

Кондуктометрические методы также применяются для анализа окружающей среды, количественного определения различных газов (CO_2 , CO_3 , O_2 , SO_2 , NH_3 , H_2S и др.), содержания вредных примесей в воздухе, воде, пищевых продуктах.

Для исследования кинетики химических реакций и расчета констант равновесия.

Прямая кондуктометрия для определения влажности органических растворителей газов, твердых солей, текстильных материалов, бумаги, зерна и т.д.

Кондуктометрическое титрование используется для определения индивидуальных сильных, слабых и очень слабых неорганических и органических карбоновых кислот, amino-, галогено- и оксикислот, фенолов и их производных.

Достоинства прямой кондуктометрии: простота эксперимента; высокая чувствительность (до $\sim 10^{-4}$ моль/л); сравнительно малая погрешность определения (0,1-2%).

Недостатки прямой кондуктометрии: электропроводность – величина аддитивная и дает информацию об общей концентрации ионов в растворе; малая селективность метода.



ТЕСТЫ К 13-ОЙ ТЕМЕ

1. Электрохимический метод анализа, основанный на использовании зависимости между электрической проводимостью растворов электролитов и их концентрацией в растворе.

- [а] Поляриметрический метод анализа
- [б] Рефрактометрический метод анализа
- [в] Потенциометрический метод анализа
- [г] Колориметрический метод анализа
- [д] Кондуктометрический метод анализа

2. Аналитическим сигналом кондуктометрии является

- [а] электродвижущая сила
- [б] предельный ток
- [в] подвижность ионов
- [г] удельная электропроводность
- [д] электродный потенциал

3. Связь между электропроводностью растворов электролитов и их концентрацией в виде уравнения предложил

- [а] Био
- [б] Аббе
- [в] Кольрауш
- [г] Бугер
- [д] Илькович

4. Электропроводимость обусловлена наличием:

- [а] окраски анализируемого раствора
- [б] осадка в анализируемом растворе
- [в] электрохимически активных частиц, способных окисляться или восстанавливаться на электроде
- [г] заряженных частиц –ионов в растворе
- [д] ионов активных металлов.

5. Каким выражением в аналитической химии определяется удельная электропроводимость раствора электролита:

- [а] = l/s

$$[\text{б}] = 1/R$$

$$[\text{в}] = Rc$$

$$[\text{г}] = c/1000$$

$$[\text{д}] = c/R$$

6 Эквивалентная электропроводность – это есть:

$$[\text{а}] = /n$$

$$[\text{б}] = ((+) + (-))MЭ$$

$$[\text{в}] = ((+) + (-)) (c(+) + c(-))$$

$$[\text{г}] = (+) - (-)$$

$$[\text{д}] = ((+) / (-))MЭ$$

7 Удельной электропроводимостью раствора называют:

[а] объема раствора, содержащего 1 моль вещества

[б] при бесконечном разбавлении

[в] слоя электролита толщиной 1 см

[г] величина, обратная удельному сопротивлению, называется удельной электропроводностью

[д] объем раствора, содержащего 1 моль вещества находящегося между электродами на расстоянии 1 см

8 Метод прямой кондуктометрии не нашел широкого практического применения по причине:

[а] низкой селективности метода

[б] использования сложной аппаратуры

[в] из-за невысокой точности метода

[г] применения метода только для анализа растворов низкой концентрации

[д] применения метода только для анализа растворов высокой концентрации

9. Точка эквивалентности в кондуктометрическом титровании определяется по:

[а] резкому изменению удельной электропроводности от концентрации

[б] излому на кривой удельной электропроводности от объема титранта

- [в] излому на кривой электродного потенциала от концентрации
[г] по изменению тока
[д] максимуму на кривой удельной электропроводности от объема титранта

10 В кондуктометрии в качестве растворителя используют:

- [а] раствор электролита
[б] водный раствор кислоты
[в] водный раствор щелочи
[г] раствор неэлектролита
[д] дистиллированную воду

11. Единица измерения растворов электролитов и полупроводников электропроводности в кондуктометрии составляет

- [а] $10^8 \text{ (ом}\cdot\text{м)}^{-1}$
[б] $10^{-5} - 10^{-4} \text{ (ом}\cdot\text{м)}^{-1}$.
[в] $10^6 - 10^{-8} \text{ (ом}\cdot\text{м)}^{-1}$
[г] $10^8 - 10^{-10} \text{ (ом}\cdot\text{м)}^{-1}$
[д] $10^{-12} - 10^{-18} \text{ (ом}\cdot\text{м)}^{-1}$

ТЕМА 14.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

14.1. Классификация хроматографических методов анализа

14.2. Газовая хроматография

Ключевые слова: сорбция, десорбция, сорбент, подвижная фаза, неподвижная фаза, хроматограмма.

14.1 Классификация хроматографических методов анализа

Сущность метода. Хроматографический метод анализа, предложенный в 1903 году М.С.Цветом, является универсальным методом разделения сложных смесей веществ на составные компоненты. Метод основан на различии в распределении компонентов смеси между двумя фазами. Одна из фаз – неподвижный слой твердого вещества или жидкости с большой поверхностью (неподвижная фаза), другая фаза (подвижная) – поток жидкости или газа, фильтрующегося через неподвижный слой. Процесс состоит из повторения большого числа элементарных актов сорбции (поглощения) – десорбции (выделения). Поскольку скорости сорбции и десорбции для разных молекул хоть немного, но отличаются, то после повторения большого числа элементарных актов происходит разделение смеси на отдельные компоненты. Причиной неодинакового распределения может быть различие компонентов смеси в адсорбционной способности, растворимости, реакционной способности, склонности к конденсации.

В настоящее время существует много вариантов хроматографии, которые классифицируются в зависимости от:

1. агрегатного состояния используемой подвижной фазы;
2. природы взаимодействия в слое сорбента;
3. способа проведения хроматографического разделения.

Или в зависимости от механизма разделения веществ различают следующие виды хроматографии:

- адсорбционную - основана на различной способности отдельных веществ адсорбироваться на тех или иных сорбентах;
- распределительную - основана на различной растворимости отдельных компонентов смеси в двух несмешивающихся жидкостях;
- ионообменную - основана на различной способности разделяемых веществ к ионному обмену с тем или иным ионитом;
- диффузионную - основана на разделении веществ по скорости диффузии внутри сорбента.

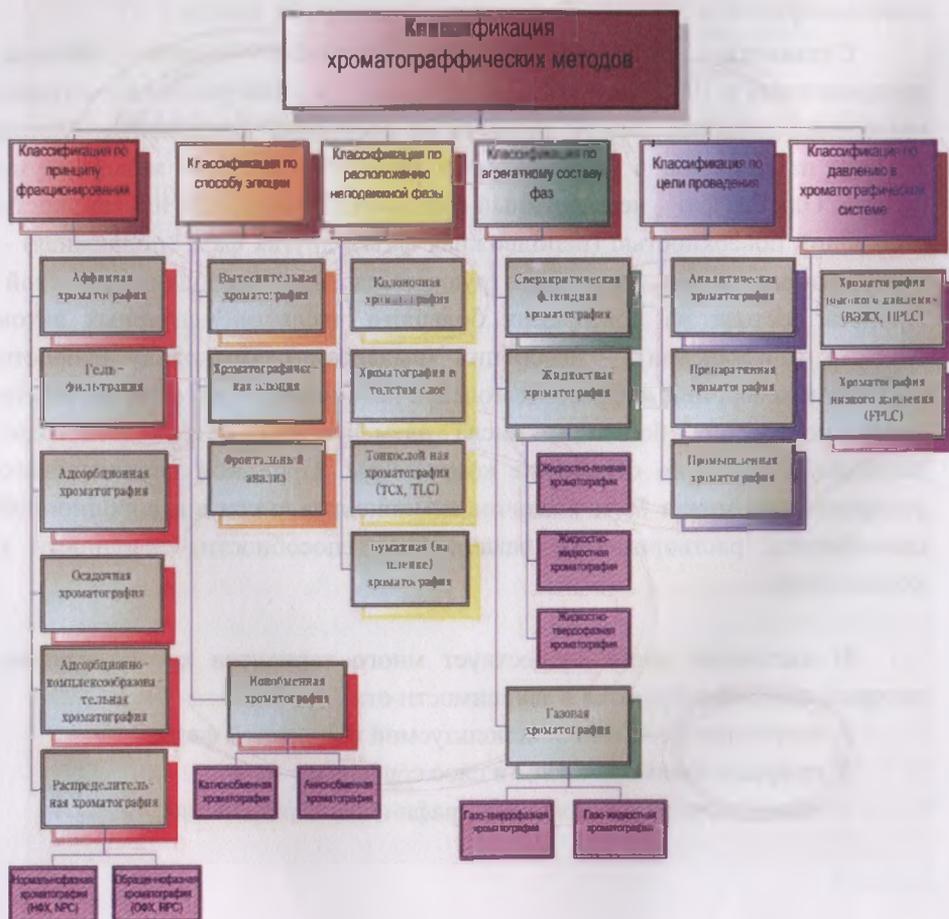


Рисунок 19. Схема классификации хроматографических методов анализа

В зависимости от выбранного типа подвижной и неподвижной фаз различают хроматографию газовую, в которой подвижной фазой является газ, и жидкостную - подвижная фаза жидкость. Вследствие неодинаковой скорости продвижения компонентов на неподвижной фазе, получается серия полос чистых веществ, называемой хроматограммой.

По технике выполнения и по видам вспомогательных средств различают хроматографию бумажную, колоночную, тонкослойную, газовую и др.

На рисунке 19 дана классификация хроматографических методов анализа.

Различные методы хроматографии можно классифицировать по агрегатному состоянию фаз, механизму разделения, аппаратному оформлению процесса (по форме) и по способу перемещения подвижной фазы и хроматографируемой смеси.

По агрегатному состоянию фаз различают жидкостную и газовую хроматографию.

Разделение веществ протекает по разному механизму, в зависимости от природы сорбента и веществ анализируемой смеси.

По механизму взаимодействия вещества и сорбента различают сорбционные методы, основанные на законах распределения (адсорбционная, распределительная, ионо-обменная хроматография и др.), гельфилтрационные (проникающая хроматография), основанные на различии в размерах молекул разделяемых веществ. На практике часто реализуются одновременно несколько механизмов разделения.

По технике выполнения хроматографию подразделяют на колоночную, когда разделение веществ проводится в специальных колонках, и плоскостную: тонкослойную и бумажную. В тонкослойной хроматографии разделение проводится в тонком слое сорбента, в бумажной - на специальной бумаге.

В зависимости от агрегатного состояния фаз, механизма взаимодействия и оформления различают основные виды хроматографии, которые приведены в табл. 6.

Таблица 6. Виды хроматографии

Вид хроматографии	Подвижная фаза	Неподвижная фаза	Форма	Механизм разделения
Газовая:				
Газодсорбционная	Газ	твердая	колонка	Адсорбционный
Газожидкостная	Газ	жидкость	колонка	Распределительный
Жидкостная:				
Твердожидкостная	жидкость	твердая	колонка	Адсорбционный
Жидкость-жидкостная	жидкость	жидкость	колонка	Распределительный
Ионообменная	жидкость	твердая	колонка	Ионный обмен
Тонкослойная (т/ж)	жидкость	твердая	тонкий слой	Адсорбционный
Тонкослойная (ж/ж)	жидкость	жидкость		
Бумажная	жидкость	жидкость	лист бумаги	Распределительный
Гельпроникающая (молекулярно-ситовая)	Жидкость	жидкость	колонка	Распределительный по размерам молекул

В соответствии с режимом ввода пробы в хроматографическую систему различают фронтальную, элюентную и вытеснительную хроматографию. Если растворенную смесь непрерывно вводить в хроматографическую колонку, то в чистом виде можно выделить только одно, наиболее слабо сорбирующееся вещество. Все остальные выйдут из колонки в виде смеси. Этот метод называют фронтальным. В элюентном режиме через колонку пропускают подвижную фазу (элюент), вводят пробу, затем снова пропускают подвижную фазу (ПФ). В процессе движения по колонке компоненты смеси разделяются на зоны. Эти зоны поочередно выходят из колонки, разделенные зонами чистого растворителя.

В вытеснительном методе после введения пробы и предварительного разделения слабоактивным элюентом состав элюента меняется таким образом, что он взаимодействует с неподвижной фазой (НФ) каждого из компонентов анализируемой смеси. Вследствие этого новый элюент вытесняет компоненты, которые выходят из колонки в порядке возрастания взаимодействия с НФ. В этом методе не достигается достаточно полное разделение из-за частичного перекрытия зон.

Наибольшее распространение получил элюентный режим хроматографирования, позволяющий получать в чистом виде все компоненты пробы.

В жидкостной хроматографии применяют изократический и градиентный режим подачи элюента. В изократическом режиме состав элюента в течение анализа не изменяется, а в градиентном режиме состав элюента меняется по определенной программе.

Рассмотрим особенности отдельных наиболее широко применяемых видов хроматографии.

Краткая характеристика различных видов хроматографического анализа.

Адсорбционно-жидкостная хроматография – разделение жидких веществ или растворов твердых веществ происходит вследствие различной сорбируемости их на сорбенте. Вещества по сорбируемости на данном сорбенте образуют адсорбционный ряд, каждый из членов которого вытесняет из сорбента компонент с меньшей сорбционной способностью и в свою очередь вытесняется компонентом, имеющим большую сорбционную способность. Этим методом делят неэлектролиты.

Распределительная хроматография – разделение веществ вследствие их различного распределения между двумя несмешивающимися жидкими фазами, одна из которых неподвижная (закреплена на твердом веществе – носителе), а другая – подвижна. В качестве неподвижной фазы чаще всего используют воду. Применяется распределительная хроматография главным образом для разделения неэлектролитов.

Хемосорбционная хроматография – разделение веществ происходит в результате неодинаковой энергии или скорости химического взаимодействия компонентов раствора с неподвижной фазой. неподвижной фазой может состоять из одного вещества (например, ионообменника, химически-активного полимера) или из смеси 2-х и более веществ, одно из которых выполняет функцию носителя реагента. Хемосорбционная хроматография в свою очередь подразделяется на ряд методов. Классификация основана на природе сил, обуславливающих разделение смеси на составляющие ее компоненты.

а) Ионообменная хроматография основана на обратимом обмене ионов раствора на ионы, входящие в состав сорбента (ионита). разделение ионов раствора происходит вследствие их различной способности к ионному обмену.

б) Осадочная хроматография основана на образовании труднорастворимых осадков. Разделение компонентов раствора происходит при условии, если растворимость осадков неодинакова.

в) Редоксхроматография – разделение веществ основана на неодинаковой скорости окислительно-восстановительных реакции.

г) Адсорбционно-комплексобразовательная хроматография – разделение веществ основана на различиях в устойчивости образующихся комплексных соединений.

Жидкостная хроматография может быть осуществлена в колонках (неподвижная фаза помещается в колонку, через которую пропускается раствор анализируемой смеси) – колоночный вариант; на бумаге (фильтровальная бумага выполняет роль неподвижной фазы; часто ее предварительно обрабатывают для придания требуемых свойств) бумажный вариант; на пластинках (на стеклянные, металлические, пластмассовые пластины помещается тонкий слой неподвижной фазы) токослойный вариант; а капиллярах (на стенки капилляра наносится неподвижная фаза) – капиллярный вариант.

14.2. Газовая хроматография

Сущность метода.

Газовая (ГХ) - хроматография, в которой подвижная фаза находится в состоянии газа или пара - инертный газ (газ-носитель). Неподвижной фазой является высокомолекулярная жидкость, закрепленная на пористый носитель или на стенки длинной капиллярной трубки, или только твердое пористое вещество, заполняющее колонку, в следствии чего газовая хроматография подразделяется на газо-жидкостную и газо-твердофазную. Газовая хроматография - универсальный метод разделения смесей разнообразных веществ, испаряющихся без разложения. При этом компоненты разделяемой смеси перемещаются по хроматографической колонке с потоком газа-носителя. По мере движения разделяемая смесь многократно распределяется между газом-носителем (подвижной фазой) и неподвижной фазой. Принцип разделения - неодинаковое сродство веществ к летучей подвижной фазе и стационарной фазе в колонке. Компоненты смеси селективно задерживаются последней, поскольку сродство их к этой фазе различно, и таким образом разделяются

(компонентам с большим сродством требуется большее время для выхода из неподвижной фазы, чем компонентам с меньшим сродством). Затем вещества выходят из колонки и регистрируются детектором. Сигнал детектора записывается в виде хроматограммы автоматическим потенциометром (самописцем) или же регистрируется компьютером.

ГХ приобрела большое значение как наиболее эффективный и универсальный метод разделения, качественного и количественного анализа смесей различных веществ.

Разделение компонентов смеси в газовой хроматографии основано на различной адсорбируемости (газовая-адсорбционная хроматография – ГАХ) или растворимости газо-жидкостная хроматография – ГЖХ) анализируемых компонентов при движении их газообразной смеси вдоль поверхности твердого тела или неподвижной жидкости в хроматографической колонке.

ГАХ-Газовой смесью, состоящей из нескольких компонентов, насыщают верхний слой адсорбента, помещенного в колонку. Затем через колонку пропускают инертный газ носитель (азот, аргон, гелий и др.) Разделение смеси на компоненты обуславливается неодинаковым их сродством к адсорбенту и происходит в результате многократного повторения актов адсорбции-десорбции. ГАХ применяется преимущественно для анализа газовых смесей или относительно неполярных веществ с высокой летучестью.

ГЖХ – разделение компонентов газовой смеси основано на их различном распределении между неподвижной жидкой фазой и подвижной- газообразной. На поверхность инертного носителя(кieselгур, пемза и др.) наносят слой нелетучей удерживаемой носителем жидкости (неподвижная фаза) – эфиры высокомолекулярных спиртов, силиконовых масел и др.

Области применения газовой хроматографии

Метод ГХ — один из самых современных методов многокомпонентного анализа, его отличительные черты — экспрессность, высокая точность, чувствительность, автоматизация. Метод позволяет решить многие аналитические проблемы. Количественный ГХ анализ можно рассматривать как самостоятельный аналитический метод, более эффективный при разделении веществ, относящихся к одному и тому же классу (углеводороды, органические кислоты, спирты и т.д.). Этот метод

незаменим в нефтехимии (бензины содержат сотни соединений, а керосины и масла —тысячи), его используют при определении пестицидов, удобрений, лекарственных препаратов, витаминов, наркотиков и др.

ТЕСТЫ К 14 – ОЙ ТЕМЕ

1 Хроматографический метод анализа был предложен в 1903 г русским ученым

- [а] Био
- [б] Велером
- [в] Лебедевым
- [г] Хроматовичем
- [д] Цветом

2 Хроматографический метод основан на...

- [а] различии в распределении компонентов смеси между двумя фазами (жидкой и твердой)
- [б] различии в распределении компонентов смеси между двумя фазами (неподвижной и подвижной)
- [в] различии в распределении компонентов смеси между двумя фазами (газообразной и твердой)
- [г] различии в распределении компонентов смеси между двумя фазами (жидкой и газообразной)
- [д] различии в распределении компонентов смеси между двумя фазами (твердожидкой и гаообразной)

3. Разделение компонентов раствора в жидкостной хроматографии делится на следующие виды

- [а] газо-адсорбционная хроматография, газо-жидкостная хроматография
- [б] адсорбционная, абсорбционная, хемосорбционная
- [в] жидкостная, газовая, ионообменная
- [г] адсорбционно-жидкостная хроматография, распределительная хроматография, хемосорбционная хроматография
- [д] отделительная, распределительная, делительная.

4. В хроматографическом методе применяют следующие способы выполнения анализа

- [а] фронтальный, обширный, заключительный
- [б] вытеснительный, притеснительный, притягательный
- [в] фронтальный, вытеснительный, элюентный
- [г] элюентный, эликвотный, экстагированный
- [д] вытеснительный, элюентный, обширный

5. Хемосорбционная хроматография подразделяется на...

- [а] ионообменную, осадочную, редоксхроматография, адсорбционно-комплексобразовательная хроматографию.
- [б] осадочную, редоксхроматография, абсорбционно-комплексобразовательная хроматографию, катионнообменную
- [в] осадочную, редоксхроматография, комплексохроматографию
- [г] окислительно-восстановительную, осадочную, кислотно-основную
- [д] редоксхроматография, газовая хроматография, жидкостная хроматография

6. В фронтальном анализе исследуемую смесь непрерывно подают

- [а] в нижнюю часть колонки
- [б] по горизонтали
- [в] в верхнюю часть колонки
- [г] по вертикали
- [д] в круговую

7. При вытеснительном анализе в колонку вводят

- [а] пропускают раствор вещества, абсорбируемость которого выше, чем адсорбируемость разделяемых веществ
- [б] смесь веществ, а затем пропускают раствор вещества, сорбируемость которого выше, чем сорбируемость разделяемых веществ
- [в] смесь веществ, а затем пропускают раствор вещества, сорбируемость которого выше, чем сорбируемость разделяемых веществ
- [г] порцию исследуемого раствора (или газа) смеси компонентов
- [д] в верхнюю часть колонки

8. В элюентном анализе (проявительном) в колонку вводят

- [а] порцию исследуемого раствора каплями
- [б] порцию исследуемого раствора порциями
- [в] порцию исследуемого раствора (или газа) смеси компонентов
- [г] порцию исследуемого раствора частями
- [д] порцию исследуемого раствора в смеси растворов

9. Газо-адсорбционная хроматография это...

- [а] разделение смеси газов на твердом сорбенте.
- [б] разделение смеси газов на жидком сорбенте
- [в] когда из колонки выходят компоненты в порядке увеличения их сорбируемости
- [г] разделение смеси газов на твердо-жидком сорбенте
- [д] когда разделение газовой смеси происходит вследствие различной растворимости компонентов пробы в жидкости

10 Газо-жидкостная хроматография это...

- [а] когда разделение газовой смеси происходит вследствие различной растворимости компонентов пробы в жидкости.
- [б] когда разделение смеси газов на жидком сорбенте
- [в] когда не происходит разделения на составляющие
- [г] когда разделение смеси газов на твердо-жидком сорбенте

ТЕМА 15.

ПРОБЛЕМЫ ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ В АСПЕКТЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

15.1. Анализ сырья пищевой промышленности

15.2. Токсичные вещества, тяжелые металлы. Радиационное заражение.

15.3. Методы контроля.

15.4. Анализ пищевых продуктов на качество.

Ключевые слова: анализ, проблемы, токсичные вещества, методы контроля.

15.1 Анализ сырья пищевой промышленности.

Пищевое сырье и продукты на их основе представляют собой сложные многокомпонентные системы, состоящие из сотен химических соединений. Эти соединения условно можно разделить на следующие три группы.

Соединения, имеющие алиментарное значение. Это необходимые организму нутриенты: белки, жиры, углеводы, витамины, минеральные вещества.

Вещества, участвующие в формировании вкуса, аромата, цвета, предшественники и продукты распада основных нутриентов, другие биологически активные вещества. Они носят условно неалиментарный характер. К этой группе относят также природные соединения, обладающие антиалиментарными (препятствуют обмену нутриентов, например авитамины) и токсическими свойствами (фазин в фасоли, соланин в картофеле).

Чужеродные, потенциально опасные соединения антропогенного или природного происхождения. Согласно принятой терминологии, их называют контаминантами, ксенобиотиками, чужеродными химическими веществами. Эти соединения могут быть неорганической и органической природы, в том числе микробиологического происхождения.

Наибольшую опасность с точки зрения распространенности и токсичности имеют следующие контаминанты:

1. Токсины микроорганизмов – относятся к числу наиболее опасных природных загрязнителей. Наиболее распространены в растительном сырье. (в арахисе, обнаруживаются афлотоксины до 26%).

2. Токсические элементы (тяжелые металлы), основной источник загрязнения – угольная, металлургическая и химическая промышленность)

3. Антибиотики – получили распространение в результате нарушения их применения в ветеринарной практике. (Левомецитин является одним из наиболее опасных антибиотиков)

5. Пестициды – накапливаются в продовольственном сырье и пищевых продуктах вследствие бесконтрольного использования химических средств защиты растений. Особую опасность вызывает одновременное наличие нескольких пестицидов, уровень которых превышает ПДК.

6. Нитраты, нитриты, нитрозоамины. проблема нитратов и нитритов связано с нерациональным применением азотистых удобрений и пестицидов, что приводит к накоплению указанных контаминантов.

7. Радионуклиды – причиной загрязнения могут быть небрежное обращение с природными и искусственными источниками.

8. Пищевые добавки – подсластители, ароматизаторы, красители, антиоксиданты, стабилизаторы и т.д. Их применение должно регламентироваться нормативной документацией с наличие разрешения органов здравоохранения.

15.2 Токсичные вещества, тяжелые металлы.

Радиационное заражение.

Загрязнителями токсического действия являются токсичные элементы или тяжелые металлы (ртуть, свинец, кадмий, мышьяк, цинк, медь, олово, железо), микотоксины, пестициды, нитраты, нитриты. Наибольшую опасность представляют собой ртуть, свинец и кадмий.

Ртуть — токсичный яд кумулятивного действия (т. е. способный накапливаться). Из продуктов животного происхождения ртуть содержится в хищных рыбах, таких как тунец, в почках животных — до 0,2 мг/кг. Из растительных продуктов ртуть больше всего содержится в орехах, какао-бобах и шоколаде — до 0,1 мг/кг. В большинстве остальных продуктов содержание ртути не превышает 0,01-0,03 мг/кг.

Свинец — яд высокой токсичности. Его естественное содержание в растительных и животных продуктах обычно не превышает 0,5-1 мг/кг. Больше свинца обнаруживают в хищных рыбах (тунце — до 2 мг/кг), моллюсках и ракообразных (до 10 мг/кг). Чаще всего повышенное содержание свинца наблюдается в консервах, хранящихся в сборной жестяной таре. Жестяные банки спаивают сбоку и к крышке припоем, содержащим определенное количество свинца. Продукты в такой таре не рекомендуется хранить более 5 лет. Сильное загрязнение свинцом происходит от сгорания этилированного бензина. Тетраэтилсвинец, добавляемый в количестве около 0,1% в бензин для повышения октанового числа, весьма летуч и более токсичен, чем сам свинец и его неорганические соединения. Тетраэтилсвинец легко попадает в почву и загрязняет пищевые продукты. Поэтому продукты, выращенные вдоль автострад, содержат повышенное количество свинца.

Весьма токсичный элемент — кадмий. Его естественный уровень в пищевых продуктах примерно в 5-10 раз ниже, чем свинца. Повышенные концентрации кадмия наблюдаются в какао-порошке (до 0,5 мг/кг), почках животных (до 1 мг/кг) и рыбе (до 0,2 мг/кг). Содержание кадмия увеличивается в консервах из сборной жестяной тары, поскольку он, как и свинец, содержится в припое.

Изучение радиационных воздействий на организм человека показывает, насколько опасно влияние радиации. Причем, как показали последние исследования, действия малых доз радиации на человека в большой период времени, т.е. фактор Чернобыля, более опасно по сравнению с большими кратковременными дозами. В связи с этим, важнейшим фактором для населения, проживающего на загрязненных радионуклидами территориях, является соблюдение особых норм поведения, землепользования, питания, чтобы свести радиационные последствия к минимуму и увеличить резерв нашего организма по отношению к разрушительным воздействиям радиации.

Важнейшим принципом для организации рационального питания служит биологическое правило избирательного поглощения организмом схожих элементов.

Природа распорядилась так, что если в нашем организме не хватает какого-нибудь элемента, то происходит компенсация его за счет другого похожего элемента. В связи с этим возникает возможность поставить барьер для поступления в организм радионуклидов.

Радиоактивные элементы часто ведут себя, как и подобные им нерадиоактивные. Принцип избирательного поглощения основан на известном биологическом факте: когда клетки организма человека насыщаются необходимыми питательными веществами, то уменьшается вероятность поглощения радиоактивных схожих элементов. С другой стороны если наши органы не получают достаточных количеств необходимых элементов, таких, как кальций и калий в течение длительного времени, то организм начинает интенсивно поглощать доступные в данный момент радиоактивные вещества, подобные недостающим.

Например, стронций-90 схож по химическим свойствам с кальцием. Стронций-90, радионуклид, обнаруживаемый во всех ядерных выбросах и выделениях с ядерных установок, участвует в тех же химических реакциях, что и калий. Человеческий организм использует эти элементы для одной цели, а именно для построения костной ткани и зубов.

Стронций-90 прочно фиксируется в костной ткани, медленно выводится, причем, костная ткань молодого организма накапливает его быстрее, чем взрослого. Большая часть стронция-90 находится в 5-сантиметровом слое почвы, в содержащем гумус черноземе, и 30-35-сантиметровом слое почвы, имеющем песчаную структуру. Он активно накапливается в торфяных и глиняных почвах. Следует отметить, что черноземы сильнее связывают радионуклиды, чем торфяники, пески, подзолистые почвы.

Стронций хорошо усваивается растениями, особенно на необрабатываемых почвах и лесных массивах. Максимальное количество стронция содержат лишайники, мхи, грибы, бобовые культуры. Стронций легко вымывается водой, попадая при этом в водоемы. В связи с этим уровни содержания стронция в воде в 40 раз жестче, чем для цезия.

Сегодня в основном "аварийным" источником облучения населения, проживающего в зонах, пострадавших от чернобыльского выброса, является цезий-137, который определяет 90-95% суммарной дозы.

В настоящее время доза внутреннего облучения человека от радиоцезия является основной, она даёт вклад в суммарную дозу более 50%.

Цезий химически активен и легко вступает в соединения. В основном цезий не стабилен, в стабильном состоянии встречается очень редко. Период полураспада 30 лет. Цезий легко растворимый элемент, обладает большой подвижностью, следовательно, попадая в организм

человека с продуктами питания, он хорошо растворяется в крови человека и переносится по всему организму, создавая равномерную концентрацию.

В природе существует также и стабильный цезий, но в очень малых количествах. Обладая свойствами, подобными калию, цезий ведёт себя в окружающей среде и в организме человека аналогично. Калий крайне нужен любой живой структуре на Земле (растениям, животным, человеку). При недостатке калия во внутренних органах человека поглощённый радиоактивный цезий концентрируется в мышцах и органах воспроизводства, в частности в яичниках.

Так как радиоактивный цезий легко всасывается в ткани и кровь, то природа уравнивает процессы поглощения и выведения его из организма.

Время, в течение которого выводится половина поступившего в организм с пищей Cs--137, зависит от возраста человека. У детей до 1 года -- за 9 суток выводится половина инкорпорированного с продуктами питания цезия, до 9 лет -- за 38 суток. У взрослых в возрасте 30 лет -- за 70 суток, 70 лет -- за 90 суток.

Значительно стимулируется вывод цезия при обогащении рациона питания калием, о чём будет рассказано ниже.

Стронций-90 имеет период полураспада 28,1 года, период полного распада около 560 лет, бета-радиоактивен. При попадании в организм с продуктами питания и через кожу аккумулируется, в основном, в костной ткани. Большая концентрация стронция наблюдается в зерне и корнеплодах. В растениях он концентрируется в надземной части. В организме человека стронций замещает кальций, как строительный материал костной ткани, поэтому блокировка стронция в организме может осуществляться за счет кальциевой диеты.

Йод - вещество, потребляемое щитовидной железой при образовании определённых гормонов. Йодосодержащие гормоны важны для регуляции процессов в организме. Если в пище недостаточно йода, организм поглотит радиоактивный йод-131, который заполнит щитовидную железу. Радиоактивный йод может попасть из воздуха (в виде паров) или поступать во внутрь организма в виде солей йода. В любом случае, попав в щитовидную железу, он начнёт облучать окружающие клетки и, в зависимости от концентрации, может нарушить функцию щитовидной железы, что приводит к замедлению роста, рождению недоношенных детей, развитию рака щитовидной железы. Всемирная организация

Здравоохранения рекомендует всем, кто проживает на территории йоддефицитного региона, принимать дополнительно к основному рациону следующие дозы йода: - для возраста от 0 до 2 лет – 50 мкг йода в сутки; - для возраста от 2 до 6 лет – 50-100 мкг йода в сутки; - для возраста от 7 до 12 лет – 100 мкг йода в сутки; для возраста от 12 лет и старше - 150 мкг; йода в сутки для беременных женщин и кормящих матерей - 200 мкг йода в сутки

Плутоний-239 имеет период полураспада 24360 лет, обладает высокой альфа-радиоактивностью, слабым гамма-излучением. Схож по структуре с железом, может поглощаться в крови и переноситься к клеткам печени и костного мозга. Главную опасность для человека и животных, плутоний представляет при вдыхании с воздухом. Он попадает в лёгкие, где, окислившись, остаётся в течение многих лет, прожигая близлежащие ткани.

Плутоний, попав в кровь, быстро связывается с белками и переносится, в основном, в печень. Период полувыведения плутония -- 4000 дней.

Мы остановились лишь на основных радиоактивных элементах Чернобыльского выброса, которые вносят наибольший вклад в суммарную дозовую нагрузку человека.

15.3 Методы контроля.

При сертификации пищевого продукта определяющее значение имеют биологическая ценность, вкус и аромат. Сенсорная оценка этих характеристик довольно субъективна и требует значительных временных затрат. Биологическая ценность определяется энергетической способностью продукта, а также совокупностью компонентов, определяющих состав пищевого продукта (углеводы, белки, жиры, минеральные соли, микроэлементы и т.д.).

Вкус и аромат пищевого продукта в основном характеризуется большой совокупностью неорганических и органических соединений на молекулярном, ионном и атомном уровнях (кислот, спиртов, альдегидов, кетонов и других соединений в малых и очень малых дозах).

Оценка вкуса и аромата продукта в основном проводится путем сенсорного анализа, что обеспечивает научную основу дегустации, а

также аналитическим методом с применением химических средств. Применение сенсорного метода оценки вкуса и аромата пищевых продуктах (например, х/б изделий, вина, пива и др.) объясняется превосходством человеческих органов чувств над аналитическим методом. Это превосходство выражается и в чувствительности, и в специфичности.

Однако последние достижения в области промышленной электроники, микропроцессорной и вычислительной техники вселяют надежду, что проблему оценки вкуса и аромата пищевого продукта можно решить аналитическим методом с помощью специальных инструментальных методов спектрального анализа, хроматографией, масс-спектрометрией с достаточно объективной оценкой.

Хроматография является одним из универсальных инструментальных методов анализа вкуса и аромата пищевых продуктов. Известно, что в хлебе было найдено 211 соединений, которые могут участвовать в образовании его вкуса и аромата, в вине это количество несколько выше.

Таким образом, приборы предназначенные для контроля состава, свойства пищевого продукта называются анализаторами качества.

Лабораторные анализаторы качества призваны решать периодический контроль параметров качества пищевых продуктов в лабораторных условиях.

Скорость определения не является решающим фактором, так как существуют спектрометры, производящие десятки и сотни последовательных записей полос поглощения за время, которое требуется среднему недисперсионному анализатору.

В последнее время анализаторы качества оснащаются микропроцессорной и вычислительной техникой, которая в автоматическом режиме решает вопросы идентификации, записи и расшифровки спектров с выдачей результатов анализа и цифровой индикации.

Решение проблемы повышения качества продуктов питания требует дальнейшего совершенствования и обеспечения достоверности информации средств измерений (СИ), систем контроля и управления параметрами технологических процессов производства. При этом основной задачей является предотвращение технологического брака в процессе формирования качества продукции. Для этого необходимо объективно и достоверно оценить его качество в процессе производства и хранения.

Это возможно на основе сбора, обработки, анализа и хранения информации о состоянии контролируемого объекта (продукта). Контроль и

управление процесса формирования качества продукции обусловлено тем, чтобы выявить и исправить его дефекты, а также предотвратить появление нестандартного продукта у потребителя.

15.4 Анализ пищевых продуктов на качество.

В соответствии с нормативными документами по системам управления качеством очень важно разграничивать две их составные части: контроль качества и обеспечение качества.

Применительно к анализу пищевых продуктов: контроль качества — это совокупность различных процедур, инструкций и деятельности, включающая обычные контрольные проверки, которые выполняются для контроля и поддержания качества выполняемых анализов; обеспечение качества — это деятельность, обеспечивающая уверенность в том, что выполняются все требования к качеству проведения анализов.

Другими словами, контроль качества — это то, что должен делать химик-аналитик для обеспечения правильности и воспроизводимости своих результатов, а обеспечение качества — то, что должно делать руководство лаборатории для гарантии правильности выполнения аналитиком процедуры контроля качества. В дальнейшем мы будем понимать под контролем качества как собственно контроль качества, так и обеспечение контроля качества.

Самодостаточная программа контроля качества анализа пищевых продуктов в лаборатории должна состоять из следующих элементов качества:

- обращения с пробами;
- подготовки проб к анализу;
- окружающей производственной среды (в том числе и лабораторных помещений);
- средств измерительной техники и оборудования;
- эталонных веществ и реактивов;
- методик выполнения измерений и их валидации;
- прослеживаемости измерений;
- ведения рабочих журналов (записей);
- квалификации персонала лаборатории;
- техники безопасности.

Химик-аналитик обычно не отбирает пробу пищевого продукта для анализа, а имеет дело с пробой, которая отобрана и доставлена в лабораторию для анализа лицом или организацией, аккредитованными на проведение таких работ, поэтому химик-аналитик несет ответственность за то, чтобы любая подпроба, которая будет отобрана из доставленной в лабораторию пробы, была представительной, и чтобы не произошло перекрестного загрязнения пробы от оборудования, используемого для пробоподготовки, или при любом другом обращении химика-аналитика с пробой.

В лаборатории должна быть разработана инструкция, регламентирующая правила обращения с пробами и требования к их хранению. В соответствии с требованиями этой инструкции пробы должны храниться в помещении, которое надлежащим образом охраняется и в котором поддерживается соответствующая температура и влажность. Любое перемещение пробы должно фиксироваться в специальном журнале. Печати на контейнере, где хранится проба, должны быть неповреждены. После каждого вскрытия контейнер с пробой должен быть снова опечатан. У химика-аналитика она должна надлежащим образом охраняться и содержаться

Принимая во внимание объем необходимой информации, которая должна быть получена в результате анализа различных пищевых продуктов, методика выполнения измерений (МВИ) остатков токсикантов должна обеспечивать:

- достоверное отделение анализируемого вещества от мешающих примесей;
- однозначную идентификацию анализируемого вещества;
- низкий предел количественного определения;
- короткое время анализа;
- низкую стоимость;
- разумную степень точности и правильности результатов;
- надежность получаемых результатов.

Надежность получаемых результатов о содержании ксенобиотиков в пищевых продуктах не может быть достигнута без контроля качества выполнения всех стадий анализа, которые в совокупности составляют процесс анализа, т.е. без системы управления, направляющей и контролирующей деятельность лаборатории, занимающейся анализом пищевых продуктов.

Качество подготовки проб к анализу. В соответствии с правилами отбора проб отобранная и доставленная в лабораторию проба представляет собой всю массу (партию) пищевого продукта, из которого она отобрана. Поэтому при подготовке пробы к анализу химик-аналитик должен продолжить этот процесс таким образом, чтобы порция пробы, доставленной в лабораторию для анализа, имела прямую связь с доставленной пробой и посредством этого с массой (партией) пищевого продукта, из которого она была отобрана.

Процесс подготовки пробы состоит из нескольких стадий:

- получение лабораторной пробы, которое происходит в результате уменьшения (и, если необходимо, измельчения) пробы, доставленной в лабораторию для получения удобной порции для последующей обработки;
- гомогенизация лабораторной пробы настолько, насколько это возможно с помощью вибраторов, измельчителей, мельниц, миксеров и другого возможного оборудования;
- взятие навески из гомогенизированной лабораторной пробы для извлечения (экстракции) анализируемых веществ.

Качество окружающей производственной среды (в том числе и лабораторных помещений). Контроль качества окружающей среды включает контроль качества воздуха, температуры и использования косметических средств и средств личной гигиены.

Использование персоналом лаборатории косметических (кремы, пудра) и моющих средств может приводить к ситуации, когда эти средства попадают в пробу и обуславливают сигналы используемых детекторов. Особенно это может представлять проблему, когда в процесс анализа включаются новые сотрудники.

Качество (чистота) воздуха должно быть предметом пристального внимания. Очень часто пыль, находящаяся в воздухе, может содержать остатки пестицидов. Не допускается наличие пыли на поверхностях лабораторных столов, полок, склянок с растворами и реактивами, приборах и оборудовании, стенах, полах и потолках рабочих помещений. Температура в рабочих помещениях должна поддерживаться в пределах от 20 до 23°C

Предметом постоянного контроля должно быть качество работы и состояния вытяжных шкафов, холодильников и морозильников, аварийных душевых и постов для промывки глаз.

Качество средств измерительной техники и оборудования. Средства измерительной техники (СИТ) и оборудование, которое имеется в лаборатории, должно поддерживаться в состоянии, обеспечивающем получение качественных данных анализа. Для этого раздел лабораторной программы обеспечения качества, относящийся к СИТ и оборудованию, должен включать:

- установление критериальных параметров для ключевых лабораторных СИТ и их включение в инструкцию по эксплуатации соответствующих СИТ;

- наличие журналов для регистрации работы на каждом СИТ;

- регулярные проверки критериальных параметров каждого СИТ (раз в квартал для СИТ, используемых ежедневно, и каждый раз перед работой СИТ, которые редко используются);

- наличие журнала для регистрации проверок каждого СИТ и проведенных наладок и ремонтов;

- прикрепление табличек к СИТ, вышедшим из строя, предупреждающих их использование до тех пор, пока не будет проведен необходимый ремонт.

Оборудование, используемое в анализе пищевых продуктов, не требует установления критериальных параметров. Однако если данное оборудование не может обеспечить удовлетворительную эксплуатацию, оно считается вышедшим из строя и подлежит ремонту.

Качество эталонных веществ и реактивов. При обращении с эталонными веществами (аналитическими стандартами) нужно помнить, что ряд пестицидов являются чрезвычайно токсическими веществами, которые могут причинить серьезный вред здоровью человека при пероральном, ингаляционном или кожном воздействии. Поэтому все операции с эталонными веществами должны выполняться только в вытяжном шкафу (за исключением операции взвешивания).

После поступления эталонного вещества в лабораторию, на контейнере указывается дата и инициалы лица, получившего эталонное вещество.

Стандартные растворы должны иметь этикетку с указанием соединения, даты приготовления, используемого растворителя, концентрации и нормативного документа, в соответствии с которым раствор был приготовлен. Эти данные необходимо занести в журнал регистрации стандартных растворов.

Сразу после приготовления стандартного раствора должна быть получена его хроматограмма. Она сравнивается с хроматограммой, полученной после приготовления последнего (предыдущего) стандартного раствора. Обе хроматограммы сохраняются в журнале регистрации стандартных растворов.

Эталонные вещества необходимо хранить в условиях, которые предотвращают или минимизируют их разложение. Эталонные вещества, нестабильные при комнатной температуре, хранятся в холодильнике или морозильнике. Все стандартные растворы (когда они не используются) должны храниться в холодильнике.

Реактивы и растворители должны храниться в помещениях, где не проводятся какие-либо операции анализа, ни в коем случае не использовать для этой цели лабораторные вытяжные шкафы.

Качество методик выполнения измерений и их валидации. В соответствии с Законом Украины "Про метрологію і метрологічну діяльність" измерения, которые осуществляются в сфере государственного метрологического надзора, включая контроль качества и безопасность пищевых продуктов, должны выполняться в соответствии с аттестованными МВИ [8]. Перед использованием МВИ химик-аналитик должен провести валидацию МВИ, т.е. оценить правильность и повторяемость своих результатов с использованием эталонных веществ и сравнить полученные параметры с нормативными значениями.

Качество прослеживаемости измерений. Химик-аналитик должен обеспечить прослеживаемость выполняемых измерений (передачу размера единиц) от сертифицируемого эталонного вещества до стандартного раствора, который используется при построении градуировочной зависимости для количественного определения ксенобиотика в пробах пищевых продуктов.

Качество ведения рабочих журналов. Рабочий журнал предназначен для регистрации данных, получаемых во время процесса анализа. Следует отметить, что не существует какой-либо одной обязательной формы ведения журнала, но в нем необходимо отражение следующей информации:

- идентификация анализируемой пробы (номер пробы, название или описание пробы);
- описание процедур подготовки пробы к измерениям;

- запись всех первоначальных (необработанных) данных, получаемых в процессе анализа, в том числе и параметров СИТ;

- наличие копий хроматограмм или диаграмм, получаемых в процессе анализа;

- расчет результатов анализа.

Качество квалификации персонала лаборатории. Персонал лаборатории должен быть компетентен в тех областях анализа, которые выполняет лаборатория. Обязанности каждого сотрудника, связанные с выполнением конкретных анализов, должны быть четко расписаны в должностных инструкциях. В лаборатории должна быть программа повышения квалификации персонала [9]. Функционирование системы контроля качества предусматривает трехъярусную ответственность персонала лаборатории: руководитель лаборатории, контролеры, которые помогают руководителю составить представление об уровне функционирования системы контроля качества в лаборатории, химики-аналитики и вспомогательный персонал.

Руководитель лаборатории, на заключительном этапе контроля качества:

- разрабатывает стандартные операционные процедуры для работы лаборатории и гарантирует, что они соответственно выполняются;

- гарантирует осознанность каждого сотрудника лаборатории в его ответственности за элементы контроля качества, находящиеся в его компетенции;

- проверяет достаточность работы для гарантии того, чтобы программа обеспечения качества выполнялась в полном объеме.

Контролеры:

- проверяют продукцию, выпускаемую лабораторией (МВИ, результаты по содержанию ксенобиотиков в пищевых продуктах и др.), на предмет ее соответствия требованиям нормативной документации;

- оценивают проблемы, возникающие в работе лаборатории, и предпринимают корректирующие действия по их устранению;

- информируют руководителя лаборатории относительно возникших проблем и предпринятых действий по их устранению.

Химики-аналитики и вспомогательный персонал:

- поддерживают высокий уровень качества выполняемых работ;

- непрерывно повышают уровень своих знаний и совершенствуют профессионализм;

- сохраняют используемые МВИ, СОПы, другие инструкции, нормативные и регламентирующие документы.

Качество техники безопасности. В лаборатории должна быть разработана и внедрена программа техники безопасности и система проверки функционирования этой программы для гарантии того, что производственная среда в лаборатории не представляет опасности для здоровья персонала, а СИТ и оборудование, эталонные вещества и реактивы используются в соответствии с установленными (безопасными) процедурами. В этой программе должны отражаться:

- состояние окружающей производственной среды и санитария;
- защитная одежда и оборудование;
- электричество;
- помещения лаборатории;
- сжатые газы;
- эталонные вещества;
- химические реактивы;
- пожарная безопасность.

Для осуществления программы контроля качества анализов пищевых продуктов, необходимо функционирование программы обеспечения качества. Суть этой программы заключается в документальном подтверждении выполнения персоналом лаборатории всех вышеперечисленных элементов контроля качества. В основе этой программы лежат периодические проверки всей деятельности лаборатории лицами (контролерами) из штата лаборатории, которые, однако, не принимают непосредственного участия в выполнении анализов.

На заключительном этапе программы обеспечения качества анализа используются контрольные пробы, т.е. пробы пищевых продуктов с известным содержанием ксенобиотиков, получаемые химиком-аналитиком вместе с пробами, которые являются обычной рабочей нагрузкой. Желательно, чтобы химик-аналитик не знал, что среди полученных им проб присутствуют контрольные пробы. В результате анализа контрольных проб можно сделать заключение о качестве работы химика-аналитика и оценить результаты конкретной лаборатории по сравнению с другими лабораториями.

ТЕСТЫ К 15-ОЙ ТЕМЕ

1. Соединения содержащие в пищевом сырье – это ...

[а] необходимые организму нутриенты; вещества, участвующие в формировании вкуса, цвета, аромата, биологически активные вещества; чужеродные, потенциально опасные соединения

[б] углеводы, белки, жиры

[в] витамины и минеральные вещества

[г] биологически активные вещества

[д] чужеродные, потенциально опасные соединения

2. Пищевые добавки - это

[а] химические вещества и природные соединения, которые сами по себе не употребляются в пищу, а добавляются в нее для улучшения качества сырья и готовой продукции.

[б] химические вещества, которые добавляются для улучшения качества готовой продукции

[в] химические вещества, которые добавляются для повышения калорийности готовой продукции

[г] химические вещества, которые добавляются для улучшения цвета, запаха, вкуса готовой продукции

[д] химические вещества, которые употребляются в пищу сами по себе

3. Наибольшую опасность с точки зрения распространенности и токсичности имеют следующие контаминанты

[а] тяжелые металлы, бактерии, вирусы, фаги,

[б] токсины микроорганизмов, токсические элементы, антибиотики, пестициды, нитраты, нитриты, нитрозоамины, радионуклиды, пищевые добавки

[в] пестициды, нитраты, нитриты, нитрозоамины

[г] жиры, белки, углеводы

[д] спирты, кислоты, щелочи

4. Вопросами рассмотрения и утверждения уровня пищевых добавок для конкретных продуктов питания занимается специальная комиссия

[а] ИЛАК

- [б] ГАТТ
- [в] ФАО/ВОЗ
- [г] ИСО/МЭК
- [д] ЕАСТ

5. Содержание ароматизатора L- глутаминовой кислоты в пищевом продукте не должно превышать

- [а] не более 6 мг/кг
- [б] не более 7 мг/кг
- [в] не более 8 мг/кг
- [г] не более 5 мг/кг
- [д] не более 4 мг/кг

6 Консерванты с соединением серы разрушают

- [а] витамин А, тиамин и биотин
- [б] витамин РР, тиамин и биотин
- [в] витамин С, тиамин и биотин
- [г] витамин Д, тиамин и биотин
- [д] витамин Е, тиамин и биотин

7. Уровень суточного потребления консервантов на основе соединения серы

- [а] 0,7 мг/кг массы тела
- [б] 0,5 мг/кг массы тела
- [в] 0,6 мг/кг массы тела
- [г] 0,8 мг/кг массы тела
- [д] 0,4 мг/кг массы тела

8. Антимикробное действие консерванта бензоатов основано на действии

- [а] подавлять активность ферментов расщепляющие жиры и крахмал.
- [б] подавлять активность ферментов расщепляющие углеводы и белки.
- [в] подавлять активность ферментов расщепляющие витамины
- [г] подавлять активность ферментов расщепляющие микроэлементы.
- [д] подавлять активность ферментов расщепляющие витамины и микроэлементы.

9. Пищевые добавки E700-800 -- это

[а] консерванты

[б] запасные индексы для другой возможной информации

[в] ароматизаторы

[г] стабилизаторы

[д] красители

10. Что произойдет если в пище будет недостаточно йода

[а] организм поглотит радиоактивный йод-131, который заполнит щитовидную железу.

[б] у взрослого человека может развиваться узловой зоб

[в] у беременных женщин может быть выкидыш, развивается врожденная аномалия плода

[г] умственная отсталость (дебелизм).

[д] все ответы верны

ГЛОССАРИЙ

Аналитическая химия – наука о методах определения качественного и количественного состава вещества и материалов, идентификации и установления структуры химических систем.

Аналитический сигнал – среднее значение результатов измерения физической величины в заключительной стадии анализа, функционально связанное с содержанием определяемых компонентов.

Активность (a) – эффективная, кажущаяся концентрация вещества (иона), соответственно которой оно действует в химической реакции. Выражается в тех же единицах, что и концентрация раствора (моль/л).

Адсорбентом называют твердые тела на поверхности которых происходит поглощение адсорбируемого вещества.

Градуировочная характеристика – зависимость аналитического сигнала от содержания определяемого компонента, устанавливаемая опытным или расчетным путем и выраженная в виде формул (градуировочная функция), таблиц, графиков. Градуировочный график может представлять зависимость между преобразованными величинами аналитического сигнала и определяемого содержания.

Диапазон определяемых концентраций – предусмотренная данной методикой область значений определяемых содержаний.

Ионная сила раствора (m) – полусумма произведений концентраций всех присутствующих в растворе ионов на квадрат заряда данного иона

Количественный анализ — совокупность методов определения количественного состава тел, т. е. количественных соотношений, в которых находятся химические элементы или отдельные соединения в анализируемом веществе.

Коэффициент активности (f) – отношение активности к действительной концентрации иона (c): $f = a/c$.

Коэффициент чувствительности (S) – значение первой производной градуировочной функции при данном определяемом содержании. Для градуировочных графиков, построенных без преобразования аналитического сигнала и определяемого содержания, коэффициент чувствительности (S) равен угловому коэффициенту градуировочного графика: $S = (dy/dc)c_i$. Чувствительность в количественном анализе выражают в процентах.

Метод пипетирования – для титрования берут не весь раствор, а только часть его (аликвоту), отмеренную пипеткой. Для расчета используют формулу

Обнаружение – установление факта присутствия или отсутствия вещества или его компонента в образце.

Окклюзия – вид соосаждения, при котором примеси захватываются растущим кристаллом и распределяются по всему осадку неравномерно. Окклюдируемые примеси занимают преимущественно те места, где в кристаллической решетке осадка имеются дефекты.

Определение – установление содержания (количества, концентрации) какого-либо компонента в изучаемом образце.

Предел обнаружения (C_{\min} , ρ , мкг/мл) – минимальная концентрация или минимальное количество вещества, которое может быть обнаружено или идентифицировано данным методом с какой-то допустимой погрешностью (p – доверительная вероятность).

Предельное разбавление ($V_{\text{пред.}}$, мл/г) – величина, обратная предельной концентрации, которая показывает, в какой массе растворителя содержится 1 г определяемого иона:

$$V_{\text{пред.}} = 1 : V \cdot 106 / C_{\min}, \rho.$$

Реагент специфический – реагент для обнаружения искомым ионов в присутствии других ионов. Применяется при проведении дробного метода анализа.

Реагент избирательный (селективный) – реагент, который реагирует с ограниченным числом ионов. Используют как в дробном, так и в систематическом анализе.

Точность анализа выражается значением относительной ошибки, которая не должна в большинстве случаев превышать 1–2%.

Физические и физико – химические методы обнаружения – методы, основанные на изучении физических свойств исследуемых веществ (оптические, электрохимические, магнитные и др.); аналитический сигнал получают и регистрируют с помощью специальной аппаратуры.

Химический анализ – совокупность готовых приемов анализа, в результате применения которых устанавливается химический состав.

Химические методы обнаружения – методы, основанные на использовании аналитических реакций; аналитический сигнал наблюдают главным образом визуально.

Хромофоры (др.-греч. χρῶμα — цвет и φέρω — несу) — ненасыщенные группы атомов, обуславливающие цвет химического соединения. В то же время поглощающие электромагнитное излучение независимо от наличия окраски. Так, карбонильная группа $C=O$ является хромофором, поглощающим в области 280 нм, в то же время кетоны, содержащие $C=O$ — бесцветные вещества. Хромофорная теория возникновения окраски была предложена в 1878 г. немецким учёным Виттом. К хромофорам относят азогруппу $-N=N-$, нитрогруппу $-NO_2$, нитрозогруппу $-N=O$, карбонильную группу $=C=O$, сопряжённые системы двойных связей, хиноидные группировки и др.

Введение других групп, называемых ауксохромами (от др.-греч. αὐξω — увеличиваю) ($-OH$, $-NH_2$ и др.), способствует углублению окраски.

Ятрохимия, устар. иатрохимия (от др.-греч. ἰατρός — врач) — рациональное направление алхимии XVI и XVII вв., стремившееся поставить химию на службу медицине. Главная цель — приготовление лекарств.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Под редакцией академика Ю.А. Золотова Основы аналитической химии - М.; «ВШ» 2002
2. Васильев В.П. Аналитическая химия - М.; «ВШ» 1989
3. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия - М.; «Химия» 1990
4. Харитонов Ю.А. Аналитическая химия - М.; 2002
5. Крешков А.П. Основы аналитической химии - М.; «Химия» 1970
6. Под редакцией профессора В.Б.Алексовского и проф. К. Б. Яцимирского «Физико-химические методы анализа» - М.; «Химия» 1971
7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. М.: Химия. 1987. 265 с.
8. Интернет источники

Исабаева Гулсим Максutowна

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

(количественные, физико-химические методы анализа)

Учебное пособие

Бумага офсетная Формат 60x100 1/16
Плотность 80г/м². Белизна 95%. Печать РИЗО.
Усл.печ.стр. 11.25 Объем 180 стр.



Подготовлено к изданию и отпечатано
в издательстве «Эверо»
РК, Алматы, ул. Байтурсынова, 22
тел.: 8 (727) 233 83 89, 233 83 43,
233 80 45, 233 80 42
e-mail: evero08@mail.ru

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

www.calc.ru



Д.И. Менделеев
1834-1907

Периоды	Ряды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																Атомный номер
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		
		а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	
1	1	[Table content]														He 2	2	
2	2	[Table content]														Ne 10	10	
3	3	[Table content]														Ar 18	18	
4	4	[Table content]														Kr 36	36	
	5	[Table content]																
5	6	[Table content]														Xe 54	54	
	7	[Table content]																
6	8	[Table content]														Rn 86	86	
	9	[Table content]																
7	10	[Table content]																
ВЫШЕ ОКСИДЫ		R ₂ O		RO		R ₂ O ₃		RO ₂		R ₂ O ₅		RO ₃		R ₂ O ₇		RO ₄		
ПЕРВЫЕ ВОСЬМОУЮ СОЕДИНЕНИЯ						RH ₄		RH ₃		H ₂ R		HR						

СИМВОЛ ЭЛЕМЕНТА ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР



- s-элементы
- p-элементы
- d-элементы
- f-элементы

ЛАНТАНОИДЫ

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

АКТИНОИДЫ

89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
-------	-------	-------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--------	--------	--------	--------