

ФГБОУ ВО «БРЯНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ЭКОНОМИКИ И АГРОБИЗНЕСА

Кафедра агрохимии, почвоведения и экологии

Чекин Г.В.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Практикум

для студентов, обучающихся по направлению подготовки
35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение
Профиль Агрэкология

БРЯНСК 2017

УДК 543.5 (076.5)

ББК 24.46

Ч 37

Чекин, Г.В. Физико-химические методы анализа: практикум для студентов, обучающихся по направлению подготовки 35.03.03 «Агрохимия и агропочвоведение», профиль – Агроэкология / Г.В. Чекин. – Брянск: Изд-во Брянского ГАУ, 2017. - 55 с.

СОСТАВИТЕЛЬ: к. с.-х. н., доцент ЧЕКИН Геннадий Владимирович.

РЕЦЕНЗЕНТ: к. с.-х. н., доцент, КРОТОВ Дмитрий Геннадиевич.

Рекомендовано к изданию методической комиссией института экономики и агробизнеса Брянского государственного аграрного университета протокол №3 от 31.01.17 г.

© Брянский ГАУ, 2017

© Г.В. Чекин, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	5
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ.....	6
ЗАНЯТИЕ 1. Математическая обработка результатов химического анализа.....	7
ЗАНЯТИЕ 2. Физико-химические явления и процессы в анализе.....	18
ЗАНЯТИЕ 3. Атомно-эмиссионная фотометрия пламени.....	23
ЗАНЯТИЕ 4. Атомно-абсорбционная спектрофотометрия.....	27
ЗАНЯТИЕ 5. Абсорбционная фотометрия растворов.....	30
ЗАНЯТИЕ 6. Рефрактометрия.....	37
ЗАНЯТИЕ 7. Потенциометрия. Потенциометрическое титрование.....	41
ЗАНЯТИЕ 8. Кондуктометрия.....	48
ЗАНЯТИЕ 9. Инверсионная вольтамперометрия.....	52

ВВЕДЕНИЕ

Целью освоения дисциплины является формирование знаний по принципам и возможностям физико-химических методов анализа, навыков работы с соответствующими приборами и способности критически оценивать полученные результаты. В процессе освоения дисциплины, у обучающегося формируются следующие компетенции:

ОПК-5: готовностью проводить физический, физико-химический, химический и микробиологический анализ почв, химический анализ растений, удобрений и мелиорантов.

Знать: современные методики анализа почв, растений, удобрений и мелиорантов.

Уметь: проводить анализ в соответствии с современными методиками

Владеть: навыками работы на приборах и оборудовании для проведения анализа в соответствии с современными методиками

ПК-15: способностью к проведению почвенных, агрохимических и агроэкологических научных исследований.

Знать: методики, необходимые для проведения почвенных, агрохимических и агроэкологических научных исследований.

Уметь: провести почвенные, агрохимические и агроэкологические научные исследования согласно утвержденным методикам

Владеть: навыками выбора метода анализа природных объектов.

В результате освоения дисциплины обучающийся должен

Знать:

– физические и физико-химические законы, описывающие процессы, которые приводят к формированию аналитического сигнала, особенности аналитических сигналов и способы их регистрации, понимать сущность аналитических операций.

Уметь:

– использовать свойства химических веществ в лабораторной и производственной практике, выбирать метод анализа и прибор, а также критически оценивать полученные результаты.

Владеть:

– методами физико-химического анализа, а также навыками работы на наиболее распространенных аналитических приборах.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: учеб. для вузов. М.: Дрофа, 2004.
2. Русин Г.Г. Физико-химические методы анализа в агрохимии: учеб. пособие для вузов М.: Агропромиздат, 1990.
3. Федоров А.А., Казиев Г.З., Казакова Г.Д. Методы химического анализа объектов природной среды: учеб. для вузов. М.: КолосС, 2008.
4. Кусакина Н.А., Бокова Т.И., Юсупова Г.П. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа [Электронный ресурс]: учебное пособие /. – Электрон. дан. – Новосибирск: НГАУ, 2010 г.

ПОРЯДОК РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

1. За студентом в химической лаборатории закрепляется постоянное рабочее место, которое он обязан содержать в чистоте и порядке.
2. Студент приступает к занятию после предварительного изучения соответствующего раздела настоящего практикума. Ему должна быть ясна цель, значение предстоящей работы и ход ее выполнения.
3. Для обеспечения работы на каждом занятии в помощь лаборанту староста назначает дежурного. В конце занятия студенты сдают рабочие места дежурному, а он – лаборанту.
4. Перестановка и вынос химической посуды, реактивов и оборудования из лаборатории без разрешения преподавателя или лаборанта запрещены.
5. Студент обязан вести тетрадь лабораторно-практических занятий, которая является отчетным документом о выполнении задания.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Лабораторная работа должна быть аккуратно и грамотно оформлена в тетради по следующим правилам:

1. Номер занятия, название лабораторной работы;
2. Цели и задачи лабораторной работы;
3. Посуда и оборудование;
4. Методика выполнения работы (кратко);
5. Первичные данные, полученные на занятии;
6. Расчеты (если они требуются);
7. Выводы.

После оформления лабораторной работы, студент обязан отчитаться по данной теме преподавателю.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Работа в химической лаборатории требует ответственного и осведомленного поведения. В противном случае не исключена возможность аварий и несчастных случаев, для предотвращения которых необходимо соблюдать правила техники безопасности в лаборатории.

1. Работать в химической лаборатории нужно в халате, чтобы попавшие реактивы не загрязняли и не разрушали одежду. На первом же занятии необходимо организовать свое рабочее место, ознакомиться с расположением реактивов и приборов.
2. Рабочее место студента, его посуда и приборы всегда должны быть безукоризненно чистыми. Перед началом работы следует изучить свойства используемых веществ, устройство аппаратуры, меры безопасности.
3. Опыты всегда нужно делать с такими количествами (или концентрациями) веществ и в такой последовательности и условиях, которые указаны в руководстве.
4. Бурно протекающие реакции следует проводить приняв надлежащие меры предосторожности, за стеклом вытяжного шкафа.
5. Нюхать вещества нужно не наклоняясь над сосудом и не вдыхая полной грудью, а только направляя к себе пары или газ движением руки.
6. **Категорически** запрещается пробовать что-либо на вкус, принимать в лаборатории пищу и пользоваться для питья какой-либо химической посудой.
7. Запрещается набирать ртом при помощи пипетки или трубки ядовитые и едкие жидкости. Следует пользоваться пипетками, снабженными специальными всасывающим устройством, бюреткой или мерным цилиндром.
8. Все опыты с ядовитыми и дурно пахнущими веществами проводят в вытяжном шкафу под тягой.
9. Проводя химический опыт, приборы следует располагать таким образом, чтобы реагирующие вещества в случае выбрасывания не могли попасть на самого экспериментатора или людей находящихся поблизости.
10. Строго воспрещается проводить какие-либо опыты с легко воспламеняющимися веществами вблизи огня.
11. В случае возгорания, вещества, не растворимые в воде (бензин, скипидар и др.) следует тушить, накрывая пламя одеялом, засыпая песком или при помощи огнетушителя.
12. Нельзя выливать в раковину концентрированные кислоты и щелочи, выбрасывать осадки, фильтры с почвой, битое стекло, бумагу и т.п. Для этого служат ведра.
13. При пользовании спиртовкой запрещается зажигать их одну от другой, так как при этом можно разлить спирт и вызвать пожар. Нельзя задувать пламя спиртовки, тушат ее, закрывая пламя колпачком.
14. Химическую посуду моют водопроводной водой под краном, пользуясь ершом, затем ополаскивают дистиллированной водой. Сильно загрязненную посуду моют растворами мыла или соды.

Нарушение настоящих правил при работе в химической лаборатории приведшее к порче мебели, оборудования, приборов и т.п., влечет за собой материальную ответственность.

ЗАНЯТИЕ 1

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

План занятия

1. Освоение математической обработки результатов химического анализа и правил их оформления.

Задания для самостоятельной внеурочной работы студентов

1. Законспектировать и выучить математическую обработку результатов химического анализа и их правила оформления.

Основные вопросы для контроля теоретических знаний

1. Оценка правильности результатов. Критерий воспроизводимости.
2. Виды погрешностей анализа и способы их учета.
3. Закон нормального распределения ошибок, другие законы распределения.
4. Значащие цифры и правила округления.

Задания для работы студентов в лаборатории

1. Освоить математическую обработку результатов химического анализа и правила их оформления.

ВИДЫ ПОГРЕШНОСТЕЙ АНАЛИЗА

Ошибки наблюдений. При проведении наблюдений могут происходить те или другие ошибки. Иногда эти ошибки являются следствием случайных причин: несовершенства наших органов чувств, изменений внешних условий (температуры, давления влажности), иногда же они происходят в результате несовершенства применяемых приборов и поэтому повторяются постоянно при наблюдениях.

Ошибки наблюдения, зависящие от случайных причин и несовершенства органов чувств наблюдателя, называются *случайными*.

Ошибки, которые зависят от постоянных причин и повторяются при всех наблюдениях, называются *систематическими*.

Например, при титровании кислотой одного и того же объема щелочи расходуются различные объемы кислоты: 15,26; 15,07; 15,18; 15,65; 15,22; 15,36; 15,43; 15,60; 15,43; 15,10 мл. Эти расхождения могут быть объяснены неточностью определения конца реакции, неточностью отсчета, неполным отеканием жидкости по стенкам бюретки и т.п.; все это – источники случай-

ных ошибок наблюдения. Если же при проверке бюретки окажется, что в результате неправильного нанесения делений на ней объем 15 мл соответствует в действительности 14,9 мл, то это явится причиной систематической ошибки, которая будет повторяться во время всех работ с данной бюреткой.

Из ряда повторных наблюдений можно вывести среднее арифметическое значение измеряемой величины, приближающееся к ее истинному значению.

Среднее, арифметическое значение результатов наблюдений равно сумме полученных величин, деленной на число наблюдений.

Так, для указанного выше случая среднее значение объема кислоты составляет:

$$\frac{15,26+15,07+15,18+15,65+15,22+15,36+15,43+15,60+15,43+15,10}{10} = 15,33\text{мл}$$

Для общего случая, если имеется ряд результатов $m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$ среднее арифметическое (M) определяется по формуле:

$$M = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_n}{n} = \frac{\sum m}{n}$$

где n – число наблюдений.

Отдельные результаты наблюдения могут более или менее отклоняться от среднего значения. Эти отклонения характеризуют *ошибку наблюдения*.

Случайные ошибки имеют разные знаки. Когда результат отдельного наблюдения превышает значение средней величины, ошибка опыта считается положительной. Когда же результат наблюдения меньше среднего значения, ошибка считается отрицательной. Чем больше проводится измерений, тем ближе среднее значение измеряемой величины к ее действительному значению, так как при суммировании результатов наблюдения положительные и отрицательные ошибки взаимно уничтожаются.

Абсолютной ошибкой наблюдения (f) называется разность между результатом наблюдения (m) и средним арифметическим (M):

$$f = m - M$$

Чем точнее проведено исследование, тем меньше будут ошибки наблюдения. Для нашего примера ошибки наблюдения имеют следующие значения:

$$f_1 = 15,26 - 15,33 = - 0,07$$

$$f_6 = 15,36 - 15,33 = + 0,03$$

$$f_2 = 15,07 - 15,33 = - 0,26$$

$$f_7 = 15,43 - 15,33 = + 0,10$$

$$f_3 = 15,18 - 15,33 = - 0,15$$

$$f_8 = 15,60 - 15,33 = + 0,27$$

$$f_4 = 15,65 - 15,33 = + 0,32$$

$$f_9 = 15,43 - 15,33 = + 0,10$$

$$f_5 = 15,22 - 15,33 = - 0,11$$

$$f_{10} = 15,10 - 15,33 = - 0,23$$

Для характеристики точности всей серии наблюдений вычисляют среднее значение ошибки всей серии. В простейшем случае оно может быть вычислено как среднее арифметическое отдельных ошибок, без учета знака ошибки:

$$f_{\text{cp}} = \frac{\sum f}{n}$$

При более точных расчетах принято вычислять средние квадратичные ошибки наблюдения.

При вычислении квадратичных ошибок, во-первых, избегают влияния знака, так как при возведении в квадрат всегда получаются положительные числа, а во-вторых, при этом выявляется роль ошибок в наблюдениях, которые дают результаты, значительно отличающиеся от среднего значения измеряемой величины.

Квадратичную ошибку отдельного измерения данной серии наблюдений вычисляют по формуле:

$$F_m = \sqrt{\frac{\sum f^2}{n-1}}$$

а квадратичную ошибку среднего значения данной серии по формуле:

$$F_M = \sqrt{\frac{\sum f^2}{n(n-1)}}$$

Для приведенного выше примера:

$$f_{\text{cp}} = \frac{0,07 + 0,26 + 0,15 + 0,32 + 0,11 + 0,03 + 0,10 + 0,27 + 0,10 + 0,23}{10} = 0,15 \text{ мл}$$

$$F_m = \sqrt{\frac{0,07^2 + 0,26^2 + 0,15^2 + 0,32^2 + 0,11^2 + 0,03^2 + 0,10^2 + 0,27^2 + 0,10^2 + 0,23^2}{10-1}} = 0,20 \text{ мл}$$

$$F_M = \sqrt{\frac{0,07^2 + 0,26^2 + 0,15^2 + 0,32^2 + 0,11^2 + 0,03^2 + 0,10^2 + 0,27^2 + 0,10^2 + 0,23^2}{10 \cdot (10-1)}} = 0,06 \text{ мл}$$

Как видно из приведенного расчета, значения ошибок некоторых опытов значительно превышают среднюю квадратичную ошибку среднего значения. Следовательно, в этих случаях экспериментатором допущены грубые ошибки в измерениях и такие результаты должны быть отброшены. В соответствии с

законами математической статистики грубыми ошибками считают те измерения, для которых:

$$f > 3F_M$$

В приведенном примере такими измерениями являются 2-е, 4-е, 8-е и 10-е измерения, которые и должны быть отброшены. Для оставшихся данных следует вторично рассчитать среднее значение и все остальные величины. Отметим, что большое количество грубых ошибок – больше 10 – 20% – ставит под сомнение точность проведенного исследования. В нашем случае число грубых ошибок составляет 40%, что свидетельствует о плохо проведенном исследовании.

Среднее значение серии результатов наблюдения с учетом средней квадратичной ошибки вычисляют по формуле:

$$M_{cp} = M \pm F_M$$

Для нашего примера после второго пересчета получаем:

$$M_{cp.} = 15,31 \pm 0,04$$

Средняя квадратичная ошибка характеризует точность результатов наблюдений. Если наблюдения сделаны неточно, то полученные значения измеряемых величин резко отличаются друг от друга, а квадратичная ошибка слишком велика. Наоборот, если наблюдатель внимателен и строго соблюдают одинаковые условия работы, то результаты наблюдения близки между собой и квадратичная ошибка невелика.

Для оценки точности наблюдения по квадратичной ошибке среднего значения сравнивают ее с точностью отсчетов на применяемых приборах. Если она лежит в пределах точности отсчетов, то измерения проведены удовлетворительно.

В разобранный выше примере $F = 0,04$. На бюретках отсчеты могут быть сделаны с точностью до 0,02 мл. Следовательно, в данном случае квадратичная ошибка превышает точность отсчетов по бюретке. Очевидно, что измерения проделаны с недостаточной точностью.

Для уменьшения средней квадратичной ошибки, необходимо повторить наблюдения, иногда увеличить число их и обращать особое внимание на точность отсчетов. Если при достаточной точности отсчетов ошибка все же велика, источником ошибки могут быть приборы (плохая очистка, неисправность механизма и т.п.).

При проведении анализов физико-химическими методами ошибки могут возникнуть на разных этапах работы. В качестве основных этапов можно указать следующие:

- 1) отбор средней пробы и взятие навески (ошибка F_1);

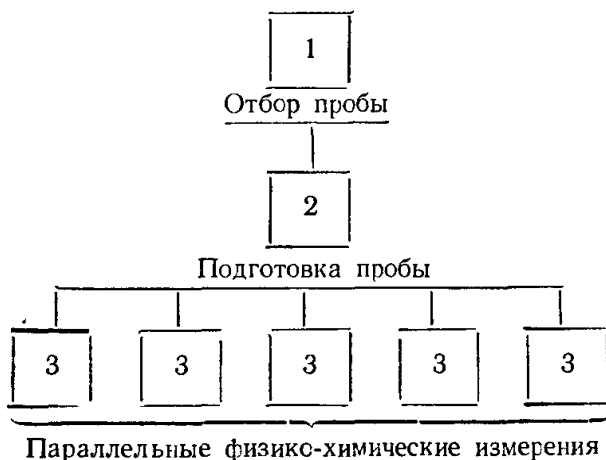
2) подготовка навески к анализу – растворение, выделение анализируемого вещества, создание необходимой окраски и т.д. (ошибка F_2);

3) проведение физико-химического измерения (ошибка F_3).

На каждом из указанных этапов возникающие ошибки различны по величине, и общая ошибка анализа в целом может быть определена из ошибок отдельных этапов по формуле:

$$F_{\Sigma} = \sqrt{F_1^2 + F_2^2 + F_3^2}$$

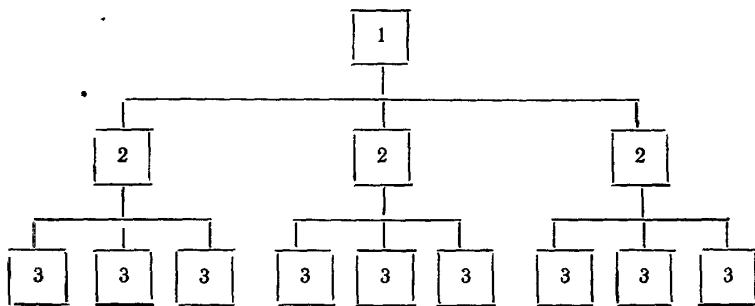
В некоторых случаях бывает необходимо определить ошибки на каждом из указанных этапов. Тогда проводят ряд параллельных определений по приведенным ниже схемам и устанавливают эти ошибки. Чтобы определить ошибку физико-химических измерений, отобранную навеску обрабатывают и затем делят на несколько параллельных проб и проводят необходимые измерения. При таком способе работы ошибка анализа связана исключительно с ошибкой, допускаемой при физико-химических измерениях. Ниже приведен схематический ход такого определения:



В этом случае суммарная ошибка определения равна ошибке физико-химических измерений:

$$F_{\Sigma} = F_3$$

Для определения ошибки, возникающей при подготовке пробы, отобранную навеску делят на несколько аликвотных частей, каждую из них обрабатывают отдельно и проводят физико-химические измерения ряда параллельных проб. Схематически ход определения в этом случае можно представить так:



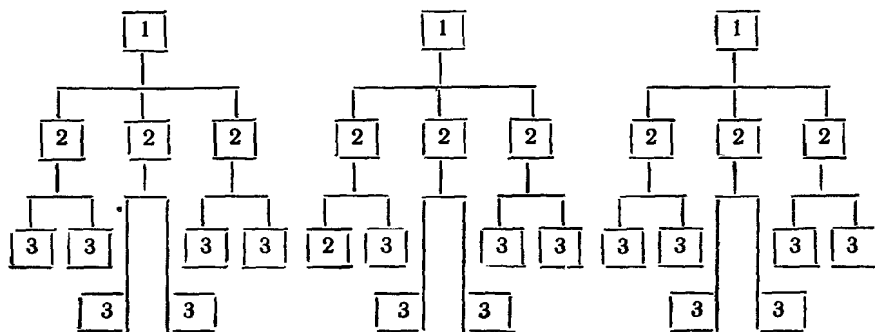
При такой схеме проведения опыта суммарная ошибка будет зависеть не только от ошибки, связанной с физико-химическими измерениями, но и от ошибки, связанной с подготовкой пробы:

$$F_{\Sigma} = \sqrt{F_2^2 + F_3^2}$$

Если ошибка физико-химического определения известна (определена по предыдущей схеме), то

$$F_2 = \sqrt{F_{\Sigma}^2 - F_3^2}$$

Наконец, для определения ошибки, возникающей при отборе пробы, проводят ряд анализов из параллельно отобранных проб. Схему определения в этом случае можно представить так:



Суммарную ошибку такого определения вычисляют по формуле:

$$F_{\Sigma} = \sqrt{F_1^2 + F_2^2 + F_3^2}$$

Откуда, если известны F_2 и F_3 :

$$F_1 = \sqrt{F_{\Sigma}^2 - F_2^2 - F_3^2}$$

Систематические ошибки могут быть обнаружены и устранены при помощи калибровки приборов по эталонам, калибровки по стандартным веществам или проведением «холостых» опытов.

Эталонными приборами называют специально выверенные приборы, показаниям которых можно вполне доверять. Эти приборы изготавливают с особой тщательностью, проверяют в специальных лабораториях и снабжают паспортом, указывающим присущие данному прибору ошибки. Эталонные приборы служат исключительно для проверки приборов, применяемых в повседневной работе. При проверке опыт ставят так, чтобы можно было сделать одновременно отсчеты и по эталонному, и по калибруемому приборам. В некоторых случаях, когда изменение показаний идет быстро и непрерывно, применяют метод чередующихся отсчетов.

Прибор может быть и источником случайной ошибки наблюдения. Например, если катушка амперметра где-либо «заедает», то его показания будут изменяться от опыта к опыту при остальных постоянных условиях. Такую ошибку устранить калибровкой нельзя. Поэтому при калибровке рекомендуется отсчеты проводить по несколько раз и, в случае больших расхождений между ними, вообще отказаться от применения данного прибора до его ремонта.

Другим методом калибровки является *калибровка по стандартным веществам*. Предположим, что необходимо проверить термометр. Для этой цели измеряют калибруемым термометром температуры процессов плавления, кипения, превращения стандартных веществ и сравнивают полученные данные с приведенными в литературе. На основании полученных данных строят график поправок для любых температур в заданном интервале.

При калибровке по стандартным веществам следует особое внимание обратить на чистоту применяемых веществ, так как ничтожные примеси могут значительно изменять результаты калибровки.

В некоторых случаях систематическая ошибка может вноситься не прибором, а методом анализа. Например, ошибка вследствие электропроводности или окраски фона, на котором кондуктометрическим или колориметрическим путем определяют вещество. В этом случае систематическая ошибка наблюдения может быть найдена путем проведения анализа со всеми реагентами, применяемыми в анализе, но без самого определяемого вещества – так назы-

ваемый «холостой» опыт. Соответствующие показания прибора характеризуют ошибки – отклонения, вносимые в показания приборов в отсутствие определяемого вещества.

В ряде случаев систематическая ошибка метода, прибора, самого наблюдателя может быть обнаружена путем проведения анализа вещества с точно установленным содержанием определяемого компонента.

Вполне понятно, что каких-либо общих рекомендаций для выбора метода определения систематической ошибки привести нельзя.

До сих пор говорилось только об абсолютных значениях ошибок. Однако абсолютные значения ошибок не всегда достаточны для характеристики точности проведенных измерений, так как они не связаны с абсолютным значением определяемой величины. Поэтому часто прибегают к определению относительных ошибок. *Относительной ошибкой наблюдения (ε) называется отношение величины абсолютной ошибки (f) наблюдения к абсолютному значению измеряемой величины (N):*

$$\varepsilon = \frac{f}{N}, \text{ или в процентах } \varepsilon = 100 \frac{f}{N}$$

Точность измерений. При расчетах всегда необходимо учитывать точность, с которой ведутся измерения физико-химических величин. Одной из *грубейших* и часто встречающихся ошибок при вычислениях является излишняя, неоправданная точность вычислений.

Например, масса (m) вещества определена на технических весах с точностью до 0,01 г, а объем (V) измерен мензуркой с точностью до 0,1 мл. При этом получено:

$$m = 28,34 \text{ г}; V = 8,4 \text{ мл}$$

При вычислении плотности (ρ) нет никакой надобности делить с точностью до четвертого знака, например:

$$\rho = 28,34/8,4 = 3,3738$$

Подобное выражение результата свидетельствует не о точности измерения, а об отсутствии элементарной математической грамотности. При математических операциях с величинами, измеренными с разной точностью, необходимо строго придерживаться следующих правил.

1. Число знаков в результате, полученном при опыте, должно указывать на точность измерения, причем предпоследний знак должен быть точным, а последний – приближенным (неточность его связана с ошибками измерения).

Так, например, из ряда наблюдений определено среднее значение плотности $\rho = 0,9345 \text{ г/см}^3$, причем квадратичная ошибка среднего значения составляет 0,0024. Следовательно, в результате определения третья цифра является

уже приближенной и, согласно указанному правилу, получится следующий результат:

$$\rho = 0,935 \pm 0,002 \text{ г/см}^3$$

2. При арифметических действиях над приближенными числами поступают следующим образом:

а) при сложении (и вычитании) сохраняют после запятой столько значащих цифр, сколько их имеется в числе, измеренном с наименьшей точностью;

б) при умножении и делении сохраняют столько значащих цифр, сколько их имеется в числе, измеренном с наименьшей точностью;

в) при возведении в степень и извлечении корня сохраняют в результате вычисления столько значащих цифр, сколько их имеется в возводимом в степень или подкоренном числе;

г) при логарифмировании в результате вычисления сохраняют в мантиссе столько значащих цифр, сколько имеется их в логарифмируемом числе. Например, при сложении чисел 0,284; 25,86; и 3,5894 необходимо оставить в каждом чисел два знака после запятой:

$$0,28 + 25,86 + 3,59 = 29,73$$

Для приведенного выше примера определения плотности в результате вычисления следует оставить только по две значащие цифры:

$$\rho = 28,34/8,4 = 3,4$$

Вычисляя это выражение с помощью логарифмов, следует писать:

$$\lg \rho = \lg 28 - \lg 8,4 = 1,45 - 0,92 = 0,53, \quad \rho = 3,4$$

Проводить арифметические действия по указанному выше правилу необходимо только до получения цифры, следующей за определяемой.

3. При округлении приближенных чисел или результатов действий над ними различают два случая:

а) если отбрасываемая цифра меньше 5, то предшествующая, остающаяся в результате цифра не изменяется;

б) если отбрасываемая цифра равна или больше 5, то остающуюся в результате цифру увеличивают на единицу.

Вычисления ошибок дают возможность установить:

1) точность проведенного наблюдения;

2) основные источники ошибок;

3) точность, с которой должны быть проведены отдельные измерения, чтобы результат наблюдения имел заданную точность.

Графическая обработка результатов наблюдений

При обработке результатов физико-химических измерений широко применяют методы графического изображения и анализа.

Графический метод дает наглядное представление о взаимной связи между изучаемыми величинами и позволяет непосредственно осуществлять измерительные и вычислительные операции (интерполяция, экстраполяция, дифференцирование, интегрирование), причем сделать это (зачастую с достаточно высокой точностью), не прибегая к расчетам, которые могут оказаться сложными и трудоемкими, а подчас и невозможными из-за того, что некоторые зависимости не всегда можно выразить в математической форме.

При графической обработке экспериментальных данных следуют ряду правил:

1. Обычно применяют прямоугольную систему координат. На график наносят совокупность значений x и y , причем по оси абсцисс – значения независимой переменной x , а по оси ординат – значение функции y .

2. Масштабы осей графиков следует выбирать в зависимости от пределов измеряемых величин.

3. Построение графика не обязательно вести от начала координат, а правильнее от нижних пределов измеряемых величин (только в некоторых случаях, когда необходимо установить характер зависимости между исследуемыми величинами, рекомендуется строить график от начала координат).

4. Через нанесенные точки проводят плавную кривую, для чего обычно используют лекало. Если на один график наносят несколько кривых, то точки на каждой из них целесообразно пометить разными значками.

5. Так как результаты опыта в той или иной степени неточны, всегда будет наблюдаться разброс точек. В связи с этим кривую надо проводить так, чтобы она проходила возможно ближе ко всем нанесенным точкам.

Часто графические зависимости получаются в виде сложных кривых, неудобных для использования. В этих случаях применяют функциональные шкалы, причем такого вида, при котором данная кривая преобразуется в линию, близкую к прямой. Типичный пример выпрямления графика – переход от обычных шкал к логарифмическим в тех случаях, когда функция имеет вид: $y = a \cdot x^b$, где a и b – постоянные.

Прологарифмировав уравнение, получаем: $\lg y = \lg a + b \lg x$, т.е. при построении графика в координатах $\lg y = f(\lg x)$ получим линейную зависимость.

В большинстве случаев характер и вид новых функций можно определить, исходя из теории метода.

Правила оформления материалов в таблицах

Таблицы служат инструментом анализа, главное в них – это выводы, показывающие самостоятельность, оригинальность и глубину исследования. В

таблицу вносят данные, которые не поддаются воспроизведению другими способами (с помощью схем, графиков, диаграмм).

1. Все таблицы в пределах одного материала строят однотипно. Рекомендуемые пропорции таблиц 3 : 2 или 3 : 1 (первая цифра характеризует заполнение листа по ширине).

2. Сложные таблицы с соподчиненными графами упрощают, разбивая материал на два-три (но не более) соподчиненных.

3. Таблицы нумеруют. Заголовок из пяти – семи слов строят так, чтобы раскрыть содержание таблицы.

4. В таблице должно быть не более десяти вертикальных граф (столбцов) или горизонтальных (строчек) При большем числе их объединяют в четко различимые подгруппы.

5. Диагональных разделительных линий в заголовках таблиц следует избегать. Если большая часть наименований сопровождается размерностями, то вводят графу «Единицы измерений». Графу «Примечание» вводят, если записи в ней будут относиться не менее чем к $\frac{3}{4}$ строк таблицы. Если из 10 – 12 значений строки или граф изменяются одно-два, то графу «Примечание» исключают и дают примечание к таблице. Если пропусков избежать нельзя, то надо обязательно пометить их тире Начальные слова в графах пишут с прописной буквы. В конце текста в графах таблиц точку не ставят.

6. Вместо некоторых математических терминов употребляют соответствующие символы: примерно – \sim , менее или равно – \leq ; более или равно – \geq . Не следует употреблять в значении «от и до» знак \div .

7. Распашные многостраничные таблицы лучше заменять одностраничными.

При проведении анализов приходится делать большое количество разнообразных расчетов, поэтому приведем некоторые практические указания, касающиеся методики расчетов.

1. Все расчеты следует выполнять последовательными этапами, оформляя их, по возможности, в виде таблиц.

2. Особое внимание нужно уделять знакам при числах (положительные, отрицательные), правильному отделению запятых и необходимой точности вычисления.

3. Желательно, чтобы все расчеты проводились двумя-тремя вычислителями одновременно и независимо друг от друга.

4. Проверку вычислений следует вести так же, как и самые вычисления (по этапам), причем один вычислитель должен проверять работу другого.

5. При расчетах нельзя спешить. Внимательность и аккуратность избавят от дальнейшего отыскивания ошибок расчетов.

Подобный порядок вычисления дает возможность быстро находить случайно допущенные ошибки, так как ошибочно найденные величины будут резко отличаться от всех соседних.

ЗАНЯТИЕ 2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И ПРОЦЕССЫ В АНАЛИЗЕ

План занятия

1. Рассмотрение физико-химических явлений и процессов в анализе.

Задания для самостоятельной внеурочной работы студентов

1. Проработать материал занятия по рекомендуемой литературе.

Основные вопросы для контроля теоретических знаний

1. Понятие об аналитическом сигнале.
2. Особенности аналитических сигналов в различных физико-химических методах анализа.
3. Способы регистрации аналитических сигналов.
4. Линейные и экспоненциальные связи между концентрацией и аналитическим сигналом.

Задания для работы студентов в лаборатории

1. Рассмотреть особенности аналитических сигналов в различных физико-химических методах анализа и способы их регистрации.
2. Рассмотреть возможности и основные характеристики физико-химических методов и приборов.

ПОНЯТИЕ ОБ АНАЛИТИЧЕСКОМ СИГНАЛЕ

После отбора и подготовки пробы наступает стадия химического анализа, на которой и проводят обнаружение компонента или определение его количества. С этой целью измеряют *аналитический сигнал*. В отдельных случаях возможно непосредственное определение содержания. Так, например, в гравиметрическом методе иногда прямо измеряют массу определяемого компонента, например элементарной серы или углерода. В большинстве же методов *аналитическим сигналом служит среднее из измерений физической величины на заключительной стадии анализа, функционально связанной с содержанием определяемого компонента*. Это может быть сила тока, ЭДС системы, оптическая плотность, интенсивность излучения и т. д.

В случае необходимости обнаружения какого-либо компонента обычно фиксируют *появление* аналитического сигнала – появление осадка, окраски, линии в спектре и т. д. Появление аналитического сигнала должно быть надежно зафиксировано. При определении количества компонента измеряется *величина* аналитического сигнала: масса осадка, сила тока, интенсивность

линии спектра и т. д. Затем рассчитывают содержание компонента с использованием функциональной зависимости аналитический сигнал – содержание: $y = f(c)$, которая устанавливается расчетным или опытным путем и может быть представлена в виде формулы, таблицы или графика. Содержание при этом может быть выражено абсолютным количеством определяемого компонента в молях, в единицах массы или через соответствующие концентрации.

При измерении аналитического сигнала учитывают наличие полезного аналитического сигнала, являющегося функцией содержания определяемого компонента, и *аналитического сигнала фона*, обусловленного примесями определяемого компонента и мешающими компонентами в растворах, растворителях и матрице образца, а также «шумами», возникающими в измерительных приборах, усилителях и другой аппаратуре. Эти шумы не имеют отношения к определяемому компоненту, но накладываются на его собственный аналитический сигнал. Задача аналитика состоит в том, чтобы максимально снизить величину аналитического сигнала фона и, главное, сделать минимальными его колебания. Обычно аналитический сигнал фона учитывают при проведении *контрольного (холостого) опыта*, когда через все стадии химического анализа проводится проба, не содержащая определяемого компонента. Полезным сигналом при этом будет аналитический сигнал, равный разности измеренного аналитического сигнала и аналитического сигнала фона.

На основании существующей зависимости между аналитическим сигналом и содержанием находят концентрацию определяемого компонента. Обычно при этом используют методы градуировочного графика, стандартов или добавок.

Наиболее распространен *метод градуировочного графика*. При этом в координатах аналитический сигнал – содержание компонента строят график с использованием образцов сравнения с различным и точно известным содержанием определяемого компонента. Затем, измерив величину аналитического сигнала в анализируемой пробе, находят содержание определяемого компонента по градуировочному графику (рис. 1.).

В *методе стандартов* измеряют аналитический сигнал в образце сравнения (эталонном образце) с известным содержанием компонента и в анализируемой пробе: $y_{\text{эт}} = S c_{\text{эт}}$, и $y_x = S c_x$ где S – коэффициент пропорциональности. Далее расчет производят по формуле: $y_{\text{эт}} / y_x = c_{\text{эт}} / c_x$, откуда

$$c_x = \frac{y_x c_{\text{эт}}}{y_{\text{эт}}}$$

Иногда используют два эталонных образца, в которых содержание компонента отличается от предполагаемого в анализируемой пробе в одном случае в меньшую, в другом – в большую сторону. Этот вариант метода стандартов называют иногда *методом ограничивающих растворов*. Содержание определяемого компонента рассчитывают по формуле:

$$c_x = c_{эт,1} + \frac{(c_{эт,2} - c_{эт,1})(y_x - y_{эт,1})}{y_{эт,2} - y_{эт,1}}$$

В тех случаях, когда при определении малых количеств компонента нужно учесть влияние матрицы образца на величину аналитического сигнала, часто используют *метод добавок* – расчетный и графический

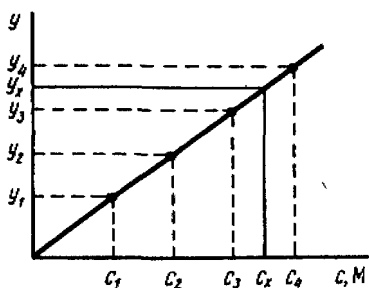


Рис. 1. Метод градуировочного графика

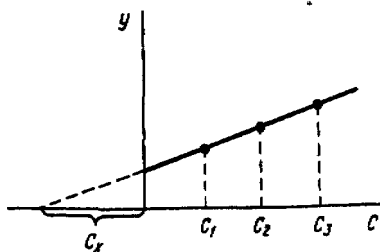


Рис. 2. Метод добавок

При определении содержания *расчетным методом* берут две аликвоты раствора анализируемой пробы. В одну из них вводят добавку определяемого компонента известного содержания. В обоих пробах измеряют аналитический сигнал – y_x и $y_{x+доб}$. Неизвестную концентрацию определяемого компонента рассчитывают по формуле:

$$c_x = \frac{y_x V_{доб} c_{доб}}{y_{x+доб} V_{доб} + (y_{x+доб} - y_x) V}$$

где $V_{доб}$ и $c_{доб}$ – объем и концентрация добавленного раствора определяемого компонента; V – аликвота анализируемой пробы.

При определении содержания компонента *графическим методом* берут n аликвот анализируемой пробы: 1, 2, 3, ..., n . В аликвоты 2, 3, ..., n вводят известные, возрастающие количества определяемого компонента. Во всех аликвотах измеряют аналитический сигнал и строят график в координатах аналитический сигнал – содержание определяемого компонента, приняв за условный нуль содержание определяемого компонента в аликвоте без добавки (аликвота 1). Экстраполяция полученной прямой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок, расположенный влево от условного нуля координат, величина которого в выбранном масштабе и единицах измерения соответствует искомому содержанию (c_x) определяемого компонента (рис. 2).

Метод стандартов и метод добавок применимы для линейной градуировочной функции. Метод градуировочного графика допускает использование как линейной, так и нелинейной функций аналитический сигнал – содержание. В последнем случае требуется большее число экспериментальных данных, и результат определения содержания компонента бывает, как правило, менее точным.

Для построения градуировочного графика, наилучшим образом удовлетворяющего экспериментальным данным, обычно используют *метод наименьших квадратов* (МНК). Основное положение МНК утверждает, что если для каждой из m экспериментальных точек провести на оптимальную кривую прямые, параллельные оси ординат, то для оптимальной (теоретической) кривой сумма квадратов отклонений точек от кривой (δ_i) должна быть минимальной, т.е.

$$\sum_{i=1}^m \delta_i^2 = \min$$

В химическом анализе чаще всего используют прямолинейные градуировочные графики, построенные для определенного *диапазона определяемых содержаний*, т.е. в области значений, предусмотренных данной методикой. Уравнение прямой можно записать в виде $y = a + bx$. Если имеется m экспериментальных точек $(x_1y_1, x_2y_2, \dots, x_my_m)$, то, используя постулат МНК, можем найти параметры a и b прямой, наилучшим образом удовлетворяющей экспериментальным данным:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^m y_i \sum_{i=1}^m x_i^2 - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m x_i y_i}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2} \quad b = \frac{m \sum_{i=1}^m x_i y_i - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2}$$

Для градуировочной прямой, проходящей через начало координат $y=b \cdot x$,

$$b = \frac{\sum_{i=1}^m x_i y_i}{\sum_{i=1}^m x_i^2}$$

Заметим, что параметры a и b тем точнее и, следовательно, построенный градуировочный график тем ближе к теоретическому, чем в более широком диапазоне определяемых содержаний строится график, и чем большее число образцов сравнения (эталонов) m было взято для его построения.

Во всех методах определения неизвестного содержания компонента используют функциональную зависимость $y = S \cdot x$. Коэффициент чувствительности S (иногда его называют просто чувствительность) характеризует отклик аналитического сигнала на содержание компонента. Коэффициент чувствительности – это значение первой производной градуировочной функции при данном определенном содержании. Для прямолинейных градуировочных графиков – это тангенс угла наклона прямой:

$$S = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{c_2 - c_1} = \frac{y_3 - y_2}{c_3 - c_2}$$

Чем больше коэффициент чувствительности S , тем меньшие количества компонента можно обнаруживать и определять, получая один и тот же аналитический сигнал. Чем выше S , тем точнее можно определить одно и то же количество вещества. Вот почему при разработке нового метода или методики химического анализа исследователь, стремясь увеличить коэффициент чувствительности, использует различные приемы: концентрирование, усовершенствование аппаратуры, создание новых реагентов и т. п.

Во всех рассмотренных способах используют образцы сравнения (эталонны), т.е. образцы, пробы, растворы с точно установленным содержанием компонента. Методы анализа, использующие образцы сравнения называются *относительными методами* химического анализа. *Абсолютных (безэталонных) методов* в аналитической химии немного, например, методы гравиметрии, прямой кулонометрии, некоторые варианты радиохимических методов.

Образцы сравнения для относительных методов анализа могут быть приготовлены из химически чистых, устойчивых веществ известного состава (стандартные вещества). В этом случае содержание определяемого компонента вычисляют по химической формуле стандартного вещества. Возможно приготовление образцов сравнения в отдельной лаборатории, учреждении, отрасли, когда содержание компонента устанавливают разными методами, на разных приборах многие аналитики. Наиболее надежные результаты получают, когда в качестве образцов сравнения используют *стандартные образцы* (СО) – специально приготовленные материалы, состав и свойства которых достоверно установлены и официально аттестованы специальными государственными метрологическими учреждениями.

При проведении химического анализа обычно не ограничиваются *единичным определением*, а проводят несколько *параллельных определений* (как правило, 3 – 5) для одной и той же пробы в одинаковых условиях. Средний результат параллельных определений называют *результатом анализа* и обозначают через \bar{c} или \bar{x} . Отклонение результата анализа от истинного содержания определяемого компонента ($c_{ист}$, $x_{ист}$) называют *погрешностью* (или *ошибкой*) определения.

Наряду с обнаружением или определением содержания компонента важна оценка достоверности полученных результатов, погрешностей измерения.

ЗАНЯТИЕ 3 АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ

План занятия

1. Контроль теоретических знаний (допуск к лабораторно-практическому занятию) по теоретическим вопросам темы: «Оптические методы анализа».
2. Изучение техники безопасности при работе с пламенным фотометром.
3. Изучение порядка работы на пламенном фотометре ФПА-2-01.
4. Освоение методики определения K^+ в растворе.

Задания для самостоятельной внеурочной работы студентов

1. Проработать тему по конспекту лекций, рекомендуемой литературе и практикуму.
2. Законспектировать и выучить порядок работы на ФПА-2-01
3. Законспектировать и выучить методику определения калия методом фотометрии пламени.

Основные вопросы для контроля теоретических знаний

1. Сущность метода пламенной фотометрии. Области применения.
2. Резонансные линии в спектре свободного атома, их интенсивность.
3. Зависимость интенсивности резонансного излучения атома от температуры.
4. Связь мощности излучения с концентрацией определяемого элемента.
5. Пламя – источник возбуждения атомов. Структура пламени.
6. Основные виды пламен, применяемые в пламенной фотометрии, их характеристики.
7. Диспергирование определяемой пробы в пламени.
8. Основные помехи в пламенно-фотометрическом анализе.
9. Подготовка пробы к анализу методом фотометрии пламени.

Задания для работы студентов в лаборатории

1. Изучить технику безопасности при работе с пламенным фотометром.
2. Изучить порядок работы на пламенном фотометре ФПА-2-01.
3. Освоить методики определения калия и натрия на ФПА-2-01.

УСТРОЙСТВО И ПОРЯДОК РАБОТЫ НА ФОТОМЕТРЕ ПЛАМЕННОМ АВТОМАТИЧЕСКОМ ФПА-2-01

Фотометр пламенный автоматический ФПА-2-01 предназначен для измерения массовой концентрации химических элементов (калия, кальция, натрия, лития) в растворах.

Принцип действия фотометров основан на эмиссионном методе фотометрии пламени. Раствор исследуемого элемента в виде аэрозоля вводится в пламя газовой горелки. Под действием тепловой энергии пламени возникает спектр излучения характерный для данного элемента. Спектральная линия этого элемента выделяется дифракционной решеткой и воспринимается линейкой из 512 фотоприемников. Сигнал с фотоприемников после усиления и обработки выводится на цифровое табло. Обработку текущей информации и управление работой фотометра осуществляет встроенная микро-ЭВМ. Конструктивно фотометр состоит из двух блоков: оптико-электронного и компрессора. Компрессор обеспечивает подачу воздуха в горелку. В состав блока оптико-электронного входят: усилитель, микро-ЭВМ, устройство ввода-вывода, узел горелки и узел питания.



Рис. 3. ФПА-2-01, вид спереди

Порядок работы на ФПА-2-01

1. «Включите фотометр»

2. «Зажгите газ»

– включите компрессор, откройте вентиль газовой магистрали или баллона и через дверцу в правой боковой стенке фотометра зажгите пламя. Отрегулируйте давление воздуха и газа. Фотометр будет иметь наибольшую чувствительность при высоте внутренних конусов 5 – 8 мм и голубовато-зеленом их цвете.

3. «Произведите калибровку шкалы»

Операция производится в режиме 1 («Калибровка»). Следуйте инструкциям на табло прибора.

4. «Произведите фотометрирование образцовых и испытуемых растворов»

Фотометрирование проводить в порядке возрастания концентрации образцовых растворов, после каждого измерения промыть капилляр дистиллированной водой.

5. «Выключите прибор»

Отключите прибор, закройте вентиль газовой магистрали, отключите компрессор

Указания по технике безопасности при работе с пламенным фотометром

1. При работе с пламенным фотометром необходимо соблюдать правила работы с горючими газами;
2. Необходимо строго соблюдать порядок включения и выключения прибора: сначала открыть вентиль «воздух», а затем «газ». При выключении сначала перекрыть вентиль «газ», потом вентиль «воздух»;
3. Если погасло пламя в приборе, перекрыть вентиль «газ» и продуть прибор в течении 5 минут, затем снова зажечь газ;
4. При неисправности работы прибора немедленно прекратить доступ газа в прибор, отключить питание. Применять открытый огонь для проверки утечки газа категорически запрещено;
5. Перегибать и натягивать шланги во время работы запрещается. Шланги должны быть защищены от всевозможных повреждений;
6. При обрыве шлангов необходимо немедленно погасить пламя и прекратить доступ газа, перекрыв соответствующий вентиль.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ МЕТОДОМ ФОТОМЕТРИИ ПЛАМЕНИ

Посуда и оборудование:

Мерные колбы емкостью 100 мл, 6 шт.; мерные колбы емкостью 1000 мл, 1 шт.; пипетки на 1, 5 и 10 мл; фотометр пламенный автоматический ФПА-2-01

Реактивы:

Хлорид калия, хч.

Приготовление эталонных растворов

1. Приготовление эталонного раствора калия

КСl (хч) просушивают в сушильном шкафу при $t = 110 - 120^{\circ}\text{C}$ в течение часа, охлаждают в эксикаторе, берут навеску 1,907 г помещают в мерную колбу ($V = 1$ л) и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до метки. Концентрация K^+ в растворе 1 мг/мл. Для получения рабочих образцовых растворов необходимо отмерить основной эталонный раствор в мерные колбы емкостью 100 мл в следующих количествах:

Количество основного эталонного раствора, мл	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0
Содержание K^+ , мг/л	5	10	20	50	100

Довести объем содержимого колб дистиллированной водой до метки, хорошо перемешать

Определение содержания калия в растворе

Провести калибровку фотометра с помощью рабочих образцовых растворов. Профотометрировать испытуемый раствор (не менее 2-х раз). Записать результаты в тетрадь.

Обработка результатов анализа

По результатам анализа испытуемого раствора, предложенного преподавателем вычислить: повторяемость, погрешность, прецизионность (для расчета использовать данные полученные всеми микрогруппами. Сделать вывод о качестве работы Вашей группы при проведении анализа

Звено	Результат контрольного определения			Результат контрольной процедуры		
	X_1	X_2	X_{cp}	для контроля		
				повторяемости $r = X_1 - X_2 $	погрешности $K = X - C$	внутрилабораторной прецизионности $R = X_1 - X_{1-1} $
1						
2						
3						
4						

Контрольная карта	Для контроля		
	повторяемости	погрешности	внутрилабораторной прецизионности
Пределы предупреждения	$r_{np} = 2,834s_r =$	$K_{np, \sigma(n)} = \Delta_l (-\Delta_l) =$	$R_{np} = 2,834s_{R.l} =$
Пределы действия	$r_d = 3,686s_r =$	$K_{d, \sigma(n)} = 1,5$ $K_{np} (-1,5 K_{np}) =$	$R_d = 3,686s_{R.l} =$
Средняя линия	$r_{cp} = 1,128s_r =$	$K_{cp} = 0$	$R_{cp} = 1,128s_{R.l} =$

ЗАНЯТИЕ 4

АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

План занятия

1. Контроль теоретических знаний (допуск к лабораторно-практическому занятию) по теоретическим вопросам темы: «Оптические методы анализа»
2. Изучение техники безопасности при работе с атомно-абсорбционным спектрофотометром.
3. Изучение порядка работы на атомно-абсорбционном спектрофотометре.
4. Освоение методики определения тяжелых металлов в растворах.

Задания для самостоятельной внеурочной работы студентов

1. Проработать тему по конспекту лекций, рекомендуемой литературе и практикуму.
2. Законспектировать и выучить порядок работы на атомно-абсорбционном спектрофотометре.
3. Законспектировать и выучить методики определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды.

Основные вопросы для контроля теоретических знаний

1. Атомно-абсорбционная спектрофотометрия: сущность метода.
2. Атомно-абсорбционная спектрофотометрия: общие аналитические характеристики.
3. Законы поглощения света свободными атомами в плазме. Резонансное поглощение.
4. Интенсивность поглощения, и ее зависимость от концентрации определяемого вещества.
5. Способы атомизации исследуемого вещества. Факторы, влияющие на атомизацию и интенсивность поглощения.
6. Источники резонансного излучения (лампы с полым катодом).
7. Способы диспергирования пробы, требования к анализируемой пробе.
8. Принципиальная схема атомно-абсорбционных спектрофотометров.
9. Требования к эталонным растворам при атомно-абсорбционной спектрофотометрии и построение калибровочных графиков. Оптимизация режимов анализа.

Задания для работы студентов в лаборатории

1. Изучить технику безопасности при работе с атомно-абсорбционным спектрофотометром.

2. Изучить порядок работы на атомно-абсорбционном спектрофотометре.
3. Освоить методики определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды.

Атомно-абсорбционный метод отличается от традиционных аналитических методов простотой выполнения анализа и высокой производительностью. Он обеспечивает предел обнаружения многих элементов $0,1 - 0,01$ мкг/см³ (с атомизацией в пламени) и ниже, что в большинстве случаев оказывается достаточным для применения метода для анализа объектов окружающей среды.

УСТРОЙСТВО И ПОРЯДОК РАБОТЫ НА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРЕ

Подготовку атомно-абсорбционного спектрофотометра к работе, его включение и выведение на рабочий режим осуществляют в соответствии с инструкциями по эксплуатации.



Рис. 4. Атомно-абсорбционный спектрофотометр AA-7000 Shimadzu



Рис. 5. Атомно-абсорбционный спектрофотометр Квант Z.ЭТА

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ

Посуда и оборудование:

Мерные колбы емкостью 100 мл, 5 шт.; пипет-дозатор переменного объема 100-1000 мкл; атомно-абсорбционный спектрофотометр АА-7000; атомно-абсорбционный спектрофотометр Квант Z.ЭТА.

Реактивы:

ГСО цинка, марганца, меди, свинца, кадмия, кобальта, никеля, железа, хрома.

Приготовление эталонных растворов

В качестве основных стандартных растворов используют государственные стандартные образцы (ГСО) с гарантированной концентрацией элемента или комплекса элементов –100 мг/дм³.

Рабочие стандартные растворы элементов готовят разбавлением основных растворов в соответствии с рекомендациями методики определения конкретного элемента.

Стандартные растворы сравнения могут быть как смешанными, так и моноэлементными. Растворы с концентрацией металла от 1 до 10 мкг/ см³ хранят в герметичной посуде не более 1 месяца, растворы с концентрацией менее 1 мкг/см³ должны быть свежеприготовленными.

В качестве нулевого стандарта (бланк) как правило используют 0,1н. раствор азотной кислоты.

Проведение измерений

Измерения производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора. При проведении градуировки сначала распыляют в пламя нулевой стандарт. Затем в порядке возрастания концентрации измеряют абсорбцию стандартных растворов сравнения. В приборах АА-7000 и Квант Z.ЭТА калибровочный график строится автоматически.

После окончания градуировки прибора измеряют величину абсорбции исследуемого раствора, выданного преподавателем. Измерение проводят не менее двух раз.

Обработка результатов анализа

По результатам анализа испытуемого раствора, предложенного преподавателем вычислить: повторяемость, погрешность, прецизионность (для расчета использовать данные полученные всеми микрогруппами. Сделать вывод о качестве работы Вашей группы при проведении анализа

Звено	Результат контрольного определения			Результат контрольной процедуры		
	X_1	X_2	X_{cp}	для контроля		
				повторяемости $r = X_1 - X_2 $	погрешности $K = X - C$	внутрилабораторной прецизионности $R = X_i - X_{i-1} $
1						
2						
3						
4						

Контрольная карта	Для контроля		
	повторяемости	погрешности	внутрилабораторной прецизионности
Пределы предупреждения	$r_{np} = 2,834s_r =$	$K_{np, \sigma(n)} = \Delta_l$ $(-\Delta_l) =$	$R_{np} = 2,834s_{R.l} =$
Пределы действия	$r_d = 3,686s_r =$	$K_{d, \sigma(n)} = 1,5$ $K_{np} (-1,5$ $K_{np}) =$	$R_d = 3,686s_{R.l} =$
Средняя линия	$r_{cp} = 1,128s_r =$	$K_{cp} = 0$	$R_{cp} = 1,128s_{R.l} =$

ЗАНЯТИЕ 5 АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ РАСТВОРОВ

План занятия

1. Контроль теоретических знаний (допуск к лабораторно-практическому занятию) по теоретическим вопросам темы: «Оптические методы анализа»
2. Изучение порядка и методики работы на спектрофотометре Unico 2100

Задания для самостоятельной внеурочной работы студентов

1. Проработать тему по конспекту лекций, рекомендуемой литературе и практикуму.
2. Законспектировать и выучить порядок работы на спектрофотометре Unico 2100

Основные вопросы для контроля теоретических знаний

1. Абсорбционная спектрофотометрия растворов: сущность метода.
2. Абсорбционная спектрофотометрия растворов: общие аналитические характеристики.
3. Взаимодействие света с веществом, электронные спектры поглощения.
4. Законы поглощения света (закон Бугера-Ламберта-Бэра).
5. Оптическая плотность, молярный коэффициент поглощения.
6. Отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бэра.
7. Спектрофотометрия: принципиальная схема устройства спектрофотометров
8. Колориметрия: принципиальная схема устройства фотоколориметров.
9. Способы монохроматизации света.
10. Основы спектрофотометрического анализа растворов: типы реакций и органические реагенты, используемые абсорбционной спектрофотометрии.
11. Основы спектрофотометрического анализа растворов: способы устранения влияния сопутствующих компонентов.
12. Основы спектрофотометрического анализа растворов: способы обработки результатов анализа.
13. Области применения спектрофотометрии и колориметрии. Элементы, определяемые методами спектрофотометрии и колориметрии. Преимущества методов.

Задания для работы студентов в лаборатории

1. Изучение порядка и методики работы на спектрофотометре Unico 2100.

Абсорбционный фотометрический анализ является одним из самых распространенных методов определения элементов в природных объектах. Это объясняется надежностью метода, простотой и относительно малой величиной предела обнаружения. Метод может быть использован для количественных определений элементов в широком диапазоне концентраций их в образце.

Порядок работы на Unico 2100



Рис. 6. Спектрофотометр Unico 2100

Фотометры ЮНИКО предназначены для измерения процента пропускания ($T\%$) и оптической плотности (D) образцов в спектральном диапазоне 325 нм -1000 нм. Рабочая длина кювет, см: 5, 3, 2, 1, 0,5.

1. Включить спектрофотометр в сеть.
2. Выбрать режим работы.
3. Установить требуемую длину волны.
4. Поместить в кюветное отделение в световой поток кювету с нулевым раствором и установить ноль.
5. Провести измерения стандартных и исследуемых растворов.

Рабочие поверхности кювет перед каждым измерением тщательно протирают спирто-эфирной смесью. При установке кювет в кюветодержатели нельзя касаться пальцами рабочих участков поверхностей (ниже уровня жидкости в кювете). Загрязнение или капли раствора на рабочих поверхностях кюветы приводят к неверным результатам измерений.

Жидкость в кюветы наливают до метки на ее боковой стенке. Жидкость в ограниченном объеме кюветы иногда образует мениск: по капиллярам, особенно по углам кюветы, она поднимается на значительную высоту (4...6 мм). Если уровень жидкости превышает метку на боковой стенке, наблюдается переполезание жидкости по углам, что создает впечатление протекания кюветы. Нельзя наклонять кювету с жидкостью при установке в кюветодержатель. Измерение повторяют не менее 2-х раз. Окончательным значением считают среднее арифметическое полученных результатов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ВИДЕ РОДАНИДНОГО КОМПЛЕКСА

Посуда и оборудование:

Мерные колбы емкостью 50 мл, 6 шт.; мерные колбы емкостью 1000 мл, 1 шт.; пипетки на 1, 5 и 10 мл; спектрофотометр Unico 2100.

Реактивы:

Железоаммонийные квасцы, хч; роданид аммония (или калия), 10 % раствор; азотная кислота, разбавленная (1:1); серная кислота, концентрированная

Приготовление эталонных растворов

Берут навеску железоаммонийных квасцов массой 0,864 г, помещают в мерную колбу ($V = 1$ л) и растворяют в дистиллированной воде, подкисленной 5 мл концентрированной серной кислоты. Доводят объем до метки. Концентрация Fe в растворе 0,1 мг/мл. Для получения рабочих образцовых растворов необходимо отмерить бюреткой основной эталонный раствор в мерные колбы емкостью 50 мл в следующих количествах:

Объем стандартного раствора, мл	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
Содержание Fe, мкг	50	100	200	300	400

Добавляют в каждую из колб по 1 мл разбавленной (1:1) азотной кислоты и по 5 мл раствора роданида. Довести объем содержимого колб дистиллированной водой до метки, хорошо перемешать. Оптическую плотность (D) каждого раствора измеряют не менее 2-х раз. Вычисляют среднее арифметическое значение оптической плотности для каждого раствора и по ним строят калибровочную кривую.

Определение содержания ионов железа в исследуемом растворе

Исследуемый раствор помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, подкисляют 1 мл разбавленной азотной кислоты (1:1), прибавляют 5 мл 10 % раствора роданида аммония (или калия), доводят объем дистиллированной водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 1 см при $\lambda = 490$ нм. Оптическую плотность исследуемого раствора измеряют не менее 2-х раз.

Результаты записывают в таблицу:

Содержание Fe, мкг	50	100	200	300	400	Проба
Оптическая плотность (D)						

Обработка результатов анализа

По результатам анализа испытуемого раствора, предложенного преподавателем вычислить: повторяемость, погрешность, прецизионность (для расчета использовать данные полученные всеми микрогруппами. Сделать вывод о качестве работы Вашей группы при проведении анализа

Звено	Результат контрольного определения			Результат контрольной процедуры		
	X_1	X_2	$X_{ср}$	для контроля		
				повторяемости $r = X_1 - X_2 $	погрешности $K = X \cdot C$	внутрилабораторной прецизионности $R = X_i - X_{i-1} $
1						
2						
3						
4						

Контрольная карта	Для контроля		
	повторяемости	погрешности	внутрилабораторной прецизионности
Пределы предупреждения	$r_{np} = 2,834s_r =$	$K_{np, \sigma(n)} = \Delta_L (-\Delta_L) =$	$R_{np} = 2,834s_{R.L} =$
Пределы действия	$r_d = 3,686s_r =$	$K_{d, \sigma(n)} = 1,5$ $K_{np} (-1,5 K_{np}) =$	$R_d = 3,686s_{R.L} =$
Средняя линия	$r_{cp} = 1,128s_r =$	$K_{cp} = 0$	$R_{cp} = 1,128s_{R.L} =$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА И МАРГАНЦА ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ В РАСТВОРЕ

Посуда и оборудование:

Мерные колбы емкостью 50 мл, 11 шт.; мерные колбы емкостью 1000 мл, 2 шт.; пипетки на 1, 5 и 10 мл; спектрофотометр Unico 2100.

Реактивы:

Перманганат калия, хч; бихромат калия, хч; серная кислота, разбавленная (1:1); серная кислота, концентрированная; персульфат аммония, 25%-ный раствор; нитрат серебра, 0,1%-ный раствор; фосфорная кислота, концентрированная.

Сущность работы: Окисляют хром и марганец соответственно до дихромата и перманганата. Растворы фотометрируют и строят калибровочный график для $KMnO_4$ 550 и 430 нм, для $K_2Cr_2O_7$ при 430 нм. Измеряя оптическую плотность исследуемой смеси при $\lambda_2 = 550$ нм, определяют концентрацию марганца, т.к. влияние $K_2Cr_2O_7$ при этой длине волны можно пренебречь, затем измеряют оптическую плотность D_{λ_1} , анализируемой смеси при $\lambda_1 = 430$ нм. По второму градуировочному графику для марганца при 430 нм определяют оптическую плотность, соответствующую найденному количеству марганца и вычитают его значение из оптической плотности испытуемого раствора при 430 нм. Эта разность оптических плотностей будет соответствовать содержанию хрома, которое и определяют по градуировочному графику, построенному для хрома при 430 нм (рис. 9):

$$D_{\lambda_1} = D_1\lambda_1 + D_2\lambda_1; D_1\lambda_1 = D_{\lambda_1} - D_2\lambda_1$$

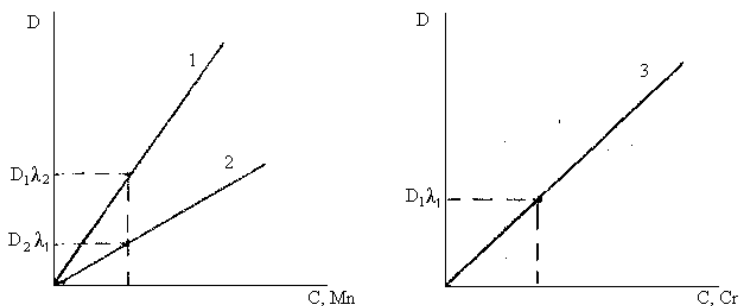


Рис. 7. Калибровочный график для определения марганца и хрома
 1. KMnO_4 при $\lambda = 550$ нм; 2. KMnO_4 при $\lambda = 430$ нм; 3. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при $\lambda = 430$ нм

Приготовление эталонных растворов

Берут навеску перманганата калия массой 2,87 г, помещают в мерную колбу ($V = 1$ л) и растворяют в дистиллированной воде, подкисленной 4 мл концентрированной серной кислоты. Доводят объем до метки. Концентрация Mn в растворе 1 мг/мл. Для получения рабочих образцовых растворов необходимо отмерить бюреткой основной эталонный раствор в мерные колбы емкостью 50 мл в следующих количествах:

Объем стандартного раствора, мл	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
Содержание Mn , мкг/мл	20	50	100	150	200

Добавляют в каждую из колб по 5 мл серной кислоты. Довести объем содержимого колб дистиллированной водой до метки, хорошо перемешать. Оптическую плотность (D) каждого раствора измеряют не менее 2-х раз при 550 и 430 нм. Вычисляют среднее арифметическое значение оптической плотности для каждого раствора и по ним строят калибровочные кривые (1 и 2).

Берут навеску дихромата калия массой 2,818 г, помещают в мерную колбу ($V = 1$ л) и растворяют в дистиллированной воде. Доводят объем до метки. Концентрация Cr в растворе 1 мг/мл. Для получения рабочих образцовых растворов необходимо отмерить бюреткой основной эталонный раствор в мерные колбы емкостью 50 мл в следующих количествах:

Объем стандартного раствора, мл	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
Содержание Cr , мкг/мл	20	50	100	150	200

Довести объем содержимого колб дистиллированной водой до метки, хорошо перемешать. Оптическую плотность (D) каждого раствора измеряют не менее 2-х раз при 430 нм. Вычисляют среднее арифметическое значение оп-

тической плотности для каждого раствора и по ним строят калибровочные кривые (3). Оптическую плотность измеряют в кювете с толщиной слоя 1 см.

Определение содержания ионов марганца и хрома в растворе

К испытываемому раствору, содержащему 1 – 5 мг хрома и 1-5 мг марганца, прибавляют 1 мл H_3PO_4 , 5 мл H_2SO_4 , 2 мл $AgNO_3$, 5 мл персульфата аммония и нагревают на электрической плитке в течение 1,5 – 2 мин (пока окраска не перестанет усиливаться). Раствор охлаждают, доводят водой до метки (50 мл), тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность.

Результаты записывают в таблицы:

Содержание Mn, мкг/мл	20	50	100	150	200	Проба
Оптическая плотность (D), $\lambda = 430$ нм						
Оптическая плотность (D), $\lambda = 550$ нм						

Содержание Cr, мкг/мл	20	50	100	150	200	Проба
Оптическая плотность (D), $\lambda = 430$ нм						

Обработка результатов анализа

По результатам анализа испытываемого раствора, предложенного преподавателем вычислить: повторяемость, погрешность, прецизионность (для расчета использовать данные полученные всеми микрогруппами. Сделать вывод о качестве работы Вашей группы при проведении анализа

Звено	Результат контрольно-го определения			Результат контрольной процедуры		
	X_1	X_2	X_{cp}	для контроля		
				повторяемости $r = X_1 - X_2 $	погрешности $K = X - C$	внутрилабораторной прецизионности $R = X_i - X_{i-1} $
1						
2						
3						
4						

Контрольная карта	Для контроля		
	повторяемости	погрешности	внутрилабораторной прецизионности
Пределы предупреждения	$r_{np} = 2,834s_r =$	$K_{np, в (n)} = \Delta_l (-\Delta_l) =$	$R_{np} = 2,834s_{R.l} =$
Пределы действия	$r_d = 3,686s_r =$	$K_{d, в (n)} = 1,5$ $K_{np} (-1,5 K_{np}) =$	$R_d = 3,686s_{R.l} =$
Средняя линия	$r_{cp} = 1,128s_r =$	$K_{cp} = 0$	$R_{cp} = 1,128s_{R.l} =$

ЗАНЯТИЕ 6 РЕФРАКТОМЕТРИЯ

План занятия

1. Контроль теоретических знаний (допуск к лабораторно-практическому занятию) по теоретическим вопросам темы: «Оптические методы анализа»
2. Изучение порядка и методики работы на рефрактометре RL - 1

Задания для самостоятельной внеурочной работы студентов

1. Проработать тему по конспекту лекций, рекомендуемой литературе и практикуму.
2. Законспектировать и выучить порядок работы на рефрактометре RL - 1

Основные вопросы для контроля теоретических знаний

1. Рефрактометрия. Принцип метода. Общие аналитические характеристики.
2. Рефрактометрия. Оборудование. Область применения.
3. Поляриметрия. Принцип метода. Общие аналитические характеристики.
4. Поляриметрия. Оборудование. Область применения.

Задания для работы студентов в лаборатории

1. Изучение порядка и методики работы на рефрактометре RL - 1

Устройство и порядок работы на рефрактометре RL - 1

Устройство рефрактометра RL – 1

Лабораторный рефрактометр RL - 1 отличается упрощенной конструкцией, обеспечивающей удобное и несложное обслуживание. Наружный вид рефрактометра представлен на рис. 1 и 2. Основную часть прибора составляет рефрактометрическая призма в оправе (1) с горизонтально расположенной

измерительной плоскостью (2). Благодаря горизонтальному расположению измерительной плоскости исследуемая жидкость не стекает с призмы. Каналы внутри оправы призм, а также соединения (3) предоставляют возможность приключения рефрактометра к термостату. Ртутный термометр (4) включенный в циркуляцию жидкости из термостата позволяет осуществлять постоянный контроль температуры в пределах 0 - 75°C. Цена деления термометра - 1°C. Специальная оправа (6) предохраняет термометр от повреждения. Над рефрактометрической призмой расположена прикрывающая призма (6) в шарнирно закрепленной оправе (7). Оконце в оправе прикрывающей призмы предназначено для освещения веществ исследуемых в проходящем свете. Для освещения веществ исследуемых в отраженном свете предназначено зеркало, шарнирно закрепленное на оправе рефрактометрической призмы. Во время измерения пучок световых лучей направляется на призму зеркалом или освещающим оконцем, преломляется на измерительной плоскости и попадает внутрь корпуса рефрактометра (8). После прохода сквозь направляющую призму лучи попадают в систему призм Амичи. Вращение призм Амичи расщепляет белый свет, что позволяет удалить окраску граничной линии. Вращение системы призм производится с помощью головки с накаткой (9) на корпусе рефрактометра. На головке нарезаны деления, что предоставляет возможность дополнительного измерения дисперсии. Затем лучок лучей падает на объектив и фокусируется в верхнем оконце поля зрения окуляра. Специальный винт, выдающийся из оправы объектива снаружи корпуса рефрактометра служит для передвижения объектива во время регулировки рефрактометра. Гайка (10) предохраняет регулировочный винт перед случайным перемещением. В нижнем оконце поля зрения окуляра видна шкала показателей преломления и процентного содержания сахара.

Перемещение граничной линии и шкалы показателей преломления в поле зрения окуляра осуществляется путем вращения головки с накаткой (11). Шкала освещается светом направленным плоским зеркалом (12) закрепленным в наклонно-вращательной оправе (13).

Желто-зеленый фильтр (14) в осветлительной системе дает приятную, не утомляющую зрения окраску изображения шкалы в окуляре рефрактометра. Окуляр (15) передвигается в пределах плюс - минус 5 диоптрий.

Перед работой рефрактометра, а в особенности перед серийными измерениями, следует проверить правильность его регулировки.

Проверка и регулировка

Проверку и регулировку следует производить с помощью поставляющейся с рефрактометром эталонной плитки с гравированным показателем преломления. Проверка производится в проходящем свете, ввиду чего одна из боковых граней плитки отполирована. Плитку следует расположить на измерительной плоскости предварительно увлажненной монобромнафталеном. Боковая отполированная грань плитки должна быть расположена по направле-

нию наружного края оправы рефрактометрической призмы. Полированную боковую грань плитки осветить светом направленным параллельно к измерительной плоскости и произвести отсчет показателя преломления на шкале рефрактометра. Измерение следует произвести несколько раз. Среднее значение измеренного показателя преломления должно соответствовать значению, выгравированному на плитке. Если такой результат не получается, следует установить шкалу рефрактометра на значение выгравированное на плитке и, вращая регулировочный винт, навести граничную линию светлого и темного поля точно на середину перекрестия в верхнем оконце окуляра. Затем проверить точность показаний, измеряя несколько раз показатель преломления плитки.

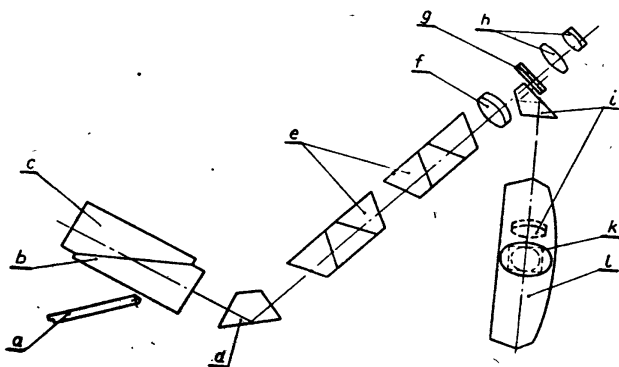


Рис. 8. Оптическая схема лабораторного рефрактометра RL - 1

a - зеркало; b - рефрактометрическая призма; c - осветительная призма; d - управляющая призма; e - призмы Амичи; f - объектив; g - окуляр; h - окуляр; i - система отсчета; k - осветительная система; l - плитка со шкалой.

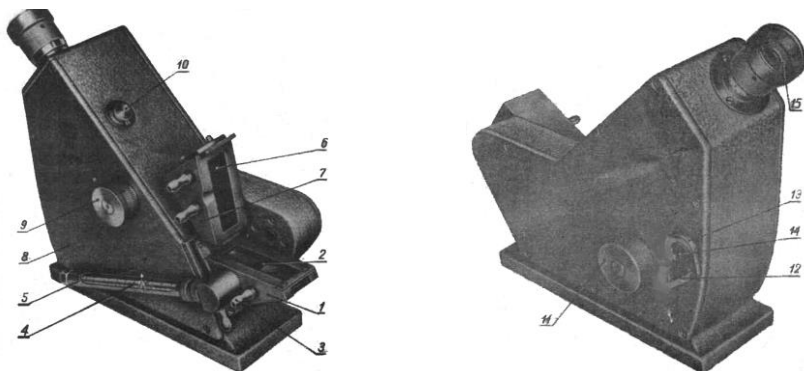


Рис. 9. Лабораторный рефрактометр RL – 1

1 - рефрактометрическая призма; 2 - измерительная плоскость; 3 - соединения для подключения к термостату; 4 - термометр; 5 - оправа термометра; 6 - прикрывающая призма; 7 - оправа; 8 - корпус рефрактометра; 9 - головка с накаткой; 10 - предохранительная гайка; 11 - головка с накаткой; 12 - плоское зеркало; 13 - оправа; 14 - фильтр; 15 - окуляр

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ САХАРОЗЫ В РАСТВОРЕ

Посуда и оборудование:

Сахароза; рефрактометр лабораторный RL - 1.

Порядок работы

Готовят стандартные растворы с содержанием сахарозы 1, 3, 5, 10%. Измеряют коэффициент преломления данных растворов. Для этого помещают порцию раствора на измерительную призму, направляют прибор на свет и вращением винта на тубусе добиваются четкого изображения в окуляре вертикальной шкалы с делениями, обозначающими показатель преломления. Результаты записывают в тетрадь. По полученным данным строят калибровочный график.

% сахарозы	1,0	3,0	5,0	10,0
n				

Аналогичным образом проводят измерения исследуемого раствора, выданного преподавателем.

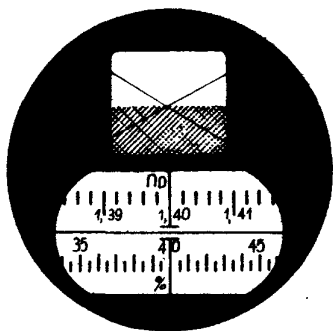


Рис. 10. Вид поля в окуляре рефрактометра.

Деление шкалы, через которое проходит горизонтальная граница между светлым и темным полями, соответствует показателю преломления (рис. 12). Для каждого варианта делают не менее 2-х определений. При переходе от одного варианта к другому призму протирают сначала влажной, а затем сухой фильтровальной бумагой, чтобы смыть предыдущий раствор.

Обработка результатов анализа

По результатам анализа испытуемого раствора, предложенного преподавателем вычислить: повторяемость, погрешность, прецизионность (для расчета использовать данные полученные всеми микрогруппами. Сделать вывод о качестве работы Вашей группы при проведении анализа

Звено	Результат контрольного определения			Результат контрольной процедуры		
	X_1	X_2	X_{cp}	для контроля		
				повторяемости $r = X_1 - X_2 $	погрешности $K = X - C$	внутрилабораторной прецизионности $R = X_i - X_{i-1} $
1						
2						
3						
4						

Контрольная карта	Для контроля		
	повторяемости	погрешности	внутрилабораторной прецизионности
Пределы предупреждения	$r_{np} = 2,834s_r =$	$K_{np, \sigma(n)} = \Delta_l (-\Delta_l) =$	$R_{np} = 2,834s_{R.l} =$
Пределы действия	$r_d = 3,686s_r =$	$K_{d, \sigma(n)} = 1,5$ $K_{np} (-1,5 K_{np}) =$	$R_d = 3,686s_{R.l} =$
Средняя линия	$r_{cp} = 1,128s_r =$	$K_{cp} = 0$	$R_{cp} = 1,128s_{R.l} =$

ЗАНЯТИЕ 7 ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

План занятия

1. Контроль теоретических знаний (допуск к лабораторно-практическому занятию) по теоретическим вопросам темы: «Электрохимические методы анализа»
2. Ознакомление с устройством и порядком работы на иономере.
3. Освоение методики определения концентрации анионов и катионов с помощью ионселективных электродов.
4. Освоение методики потенциометрического титрования.

Задания для самостоятельной внеурочной работы студентов

1. Проработать тему по конспекту лекций, рекомендуемой литературе и практикуму.
2. Законспектировать и выучить порядок работы на иономере.
3. Законспектировать и выучить методики прямого определения катионов и анионов с помощью ионселективных электродов.
4. Законспектировать и выучить методику потенциометрического титрования.

Основные вопросы для контроля теоретических знаний

1. Классификация электрохимических методов. Их особенности.
2. Потенциометрия: сущность метода, общие аналитические характеристики.
3. Связь между ЭДС и активностью потенциалопределяющих веществ в растворе. Уравнение Нернста.
4. Типы электродов и их характеристики.
5. Принципиальная схема потенциометра-иономера.
6. Прямая потенциометрия. Область применения. Применяемые электроды, условия проведения измерений, пределы обнаружения, точность измерений.
7. Потенциометрическое титрование. Назначение и условия проведения.
8. Кривые потенциометрического титрования.

Задания для работы студентов в лаборатории

1. Изучить устройство и порядок работы на иономере Экотест-001-4.
2. Освоить методики прямого определения катионов и анионов с помощью ионселективных электродов.

Потенциометрия является одним из основных методов физико-химического анализа. Этот метод позволяет вести измерения в мутных и окрашенных растворах, пастах, живых биологических объектах. Многокомпонентные смеси можно анализировать без предварительного разделения. Измерения производятся довольно быстро, возможна их автоматизация. Точность определений 0,1%.

Работа иономера основана на преобразовании э.д.с. электродной системы в постоянный ток, пропорциональный измеряемой величине. Преобразование э.д.с. электродной системы в постоянный ток осуществляется высокоомным преобразователем автокомпенсационного типа.

Иономер состоит из преобразователя и подставки, предназначенной для крепления электродов и установки сосудов с контролируемым раствором.



А



Б

Рис. 11. Иономеры Эксперт-001-4 (А) и И-150 (Б)

Общий вид преобразователя показан на рис. 13. На лицевой панели расположены цифровой дисплей и органы управления (клавиатура).

Настройка ионмера и порядок работы на нем приведены в руководстве по эксплуатации прибора.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНОВ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ИОНОМЕТРИИ

Посуда и оборудование:

Мерные колбы емкостью 100 мл, 5 шт.; мерные колбы емкостью 1000 мл, 1 шт.; пипетки на 1, 5 и 10 мл; ионмер И-150.

Реактивы:

Квасцы алюмокалиевые; нитрат калия;

Порядок работы

Приготовление стандартных растворов:

Исходный 0,1 М раствор KNO_3 : взвешивают 10,11 г соли KNO_3 , предварительно перекристаллизованной и высушенной при $105^\circ C$, растворяют в 1%-м растворе алюмокалиевых квасцов в колбе объемом 1000 см^3 и доводят до метки тем же раствором.

Далее из него путем разбавления 1%-м раствором алюмокалиевых квасцов готовят стандартные растворы с концентрацией 0,01, 0,001 и 0,0001 моль/л KNO_3 . Растворы хранят в холодильнике в течение месяца.

Измерение активности нитрат-ионов в мВ

Нитратный электрод подключают к гнезду «ИЗМ», а хлорсеребряный – к гнезду «ВСП». Выбирают род работ «мВ» и производят измерение ЭДС электродной пары. Концентрацию ионов NO_3^- находят по калибровочному графику. По оси абсцисс откладывают величины pNO_3 , соответствующие стандартным растворам KNO_3 в молях, а по оси ординат – ЭДС, мВ.

С (NO_3^-), моль/л	0,1	0,01	0,001	0,0001
pNO_3	1	2	3	4
ЭДС, мВ				

После измерения ЭДС электродной пары в стандартных растворах проводят измерение ЭДС в пробе, предложенной преподавателем. Рассчитывают концентрацию нитрат-ионов.

Обработка результатов анализа

По результатам анализа испытуемого раствора, предложенного препода-

вателем вычислить: повторяемость, погрешность, прецизионность (для расчета использовать данные полученные всеми микрогруппами. Сделать вывод о качестве работы Вашей группы при проведении анализа

Звено	Результат контрольного определения			Результат контрольной процедуры		
	X_1	X_2	X_{cp}	для контроля		
				повторяемости $r = X_1 - X_2 $	погрешности $K = X - C$	внутрилабораторной прецизионности $R = X_i - X_{i-1} $
1						
2						
3						
4						

Контрольная карта	Для контроля		
	повторяемости	погрешности	внутрилабораторной прецизионности
Пределы предупреждения	$r_{np} = 2,834s_r =$	$K_{np, \sigma(n)} = \Delta_l (-\Delta_l) =$	$R_{np} = 2,834s_{R.l} =$
Пределы действия	$r_d = 3,686s_r =$	$K_{d, \sigma(n)} = 1,5$ $K_{np} (-1,5 K_{np}) =$	$R_d = 3,686s_{R.l} =$
Средняя линия	$r_{cp} = 1,128s_r =$	$K_{cp} = 0$	$R_{cp} = 1,128s_{R.l} =$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ СМЕСИ СИЛЬНОЙ И СЛАБОЙ КИСЛОТ

Посуда и оборудование:

Цилиндр 100 мл; микробюретка; иономер Эксперт-001-4.

Реактивы:

Соляная кислота, 0,1н; уксусная кислота, 0,1н; гидроксид натрия, 4н.

Методика проведения потенциометрического титрования

1. Потенциометр приводят в рабочее состояние, согласно прилагаемой к нему инструкции;
2. В чистый стакан емкостью 100 – 150 мл, предварительно промытый испытуемым раствором, переносят аликвотную часть испытуемого раствора и ставят его с раствором на титровальный столик;

3. В стакан с раствором помещают электродную пару (хлорсеребряный и стеклянный электроды);
4. Бюретку наполняют стандартным титрованным раствором гидроксида натрия, устанавливают мениск раствора на нулевом делении. Включают мешалку и начинают титровать. Перемешивание не прекращается в течение всего титрования;
5. Проводят ориентировочное титрование для приближенного нахождения конечной точки титрования (к.т.т.). С этой целью из бюретки прибавляют по 1 мл титрованного раствора и после каждой порции измеряют э.д.с. Изменение э.д.с. не должно превышать 2 – 3 мВ в 1 минуту. Титрование продолжают до тех пор, пока изменение э.д.с. не достигнет максимального значения, а при дальнейшем прибавлении новой порции титранта не упадет до малой величины. Полученные данные записывают по следующей форме (таблица 1.). Как видно из таблицы скачок потенциала лежит между 5-м и 6-м объемом титранта.

Таблица 1

Форма записи результатов ориентировочного потенциометрического титрования

Объем раствора титранта, мл	э.д.с., мВ	ΔE , мВ
0	654	
1	652	2
2	649	3
3	645	4
4	630	15
5	609	21
6	369	240
7	348	21
8	336	12

6. После ориентировочного титрования, приступают к точному, которое проводят описанным ниже способом, или с помощью микробюретки. В чистый стакан берут новую порцию испытуемого раствора и начинают титровать, прибавляя на 1 мл меньше значения к.т.т., найденной при ориентировочном титровании. В нашем примере $V_1 = 5,5 - 1 = 4,5$ мл. Ждут пока э.д.с. цепи станет постоянной. После этого продолжают прибавлять титрованный раствор по каплям до нахождения к.т.т. После достижения скачка потенциала убеждаются в уменьшении и малом изменении ΔE при дальнейшем титровании по каплям. Отмечают общий объем титрованного раствора в мл ($V_2 = 5,92$ мл по данным таблицы 1). Далее вычисляют объем одной капли V_3 в мл, исходя из общего числа капель:

$$V_3 = \frac{V_2 - V_1}{m}$$

Объем титрованного раствора, отвечающего конечной точке титрования, вычисляют по формуле:

$$V = V_1 + \left[\left(m + \frac{n}{2} \right) V_3 \right]$$

где: m – число капель, прибавленных до скачка потенциала; n – число капель, вызвавшее скачок.

Исходя из данных таблицы 2:

$$V_3 = \frac{5,92 - 4,50}{38} = 0,0374 \text{ мл}$$

$$V_{\text{к.т.т.}} = 4,5 + \left(26 + \frac{2}{2} \right) \cdot 0,0374 = 5,51 \text{ мл}$$

7. При необходимости определения двух и более компонентов в исследуемом растворе обнаруживают в процессе ориентировочного титрования (порциями раствора по 1 мл) соответствующие скачки потенциала для каждого вещества в области каждой к.т.т. Затем в этих областях проводят точное титрование до обнаружения максимума ΔE .

Содержание второго и следующих веществ находят по разности: из общего объема титрованного раствора, затраченного на титрование двух веществ, вычитают объем, затраченный для достижения первого скачка потенциала.

Таблица 2.

Форма записи результатов потенциометрического титрования для точного нахождения конечной точки титрования

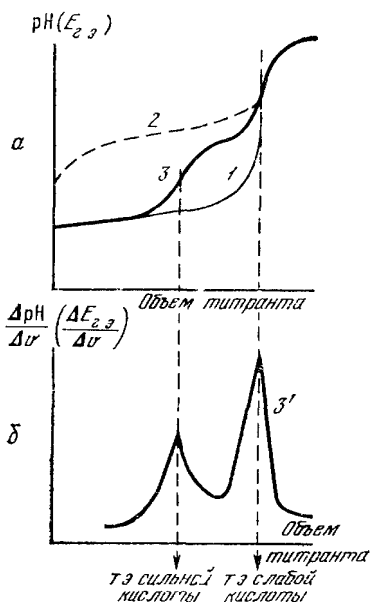
Объем раствора титранта, V_1 , капель	э.д.с., мВ	ΔE , мВ	Объем раствора титранта, V_1 , капель	э.д.с., мВ	ΔE , мВ
4,50 мл	624		22	568	16
2	624	0	24	550	18
4	622	2	26	520	30
6	620	2	28	441	79
8	617	3	30	411	30
10	614	3	32	392	19
12	610	4	34	377	15
14	606	4	36	367	10
16	601	5	38	360	7
18	594	7	5,92 мл		
20	584	10			

8. По полученным данным строят интегральную кривую потенциометрического титрования: э.д.с. гальванического элемента (или pH раствора при титровании растворов кислот и оснований) (ось ординат) – количество прибавленного титранта (ось абсцисс) и дифференциальную кривую потенциометрического титрования: $(\Delta E/\Delta V) = f(V)$. Пик на дифференциальной кривой соответствует точке эквивалентности. Дифференциальная кривая обязательно строится при обработке результатов потенциометрического титрования растворов: слабых кислот или оснований, многоосновных кислот или многокислотных оснований, а также растворов, содержащих сильные и слабые кислоты или основания. Для построения дифференциальной кривой потенциометрического титрования точки откладывают по значению $(\Delta E/\Delta V)$ или $(\Delta pH/\Delta V)$ и V_{CP} (среднее между последующими объемами). Например, в титруемый раствор влило 2,5 мл титранта. От последующего приливания 0,5 мл титранта E изменилась на 5 мВ. Всего влило титранта 3 мл. Следовательно:

$$(\Delta E/\Delta V) = 5,0/0,5 = 10 \text{ и } V_{CP} = (2,5 + 3,0)/2 = 2,75 \text{ мл}$$

Порядок работы

Титрование смеси растворов уксусной и соляной кислоты.



Провести потенциометрическое титрование растворов уксусной, соляной кислоты и их смеси в той же последовательности как описано выше. Вычислить концентрацию раствора. Сравнить полученные интегральные кривые потенциометрического титрования с кривыми титрования на рис. 12. Результаты внести в таблицу по форме, приведенной выше.

Рис. 12. Кривые потенциометрического титрования водных растворов сильной кислоты (1), слабой кислоты (2), смеси сильной и слабой кислот (3 и 3') водным раствором сильного основания.

Обработка результатов анализа

По результатам анализа испытуемого раствора, предложенного преподавателем построить кривые потенциометрического титрования и дифференциальные кривые потенциометрического титрования, вычислить: повторяемость, погрешность, прецизионность (для расчета использовать данные полученные всеми микрогруппами. Сделать вывод о качестве работы Вашей группы при проведении анализа

Звено	Результат контрольного определения			Результат контрольной процедуры		
	X_1	X_2	X_{cp}	для контроля		
				повторяемости $r = X_1 - X_2 $	погрешности $K = X - C$	внутрилабораторной прецизионности $R = X_i - X_{i-1} $
1						
2						
3						
4						

Контрольная карта	Для контроля		
	повторяемости	погрешности	внутрилабораторной прецизионности
Пределы предупреждения	$r_{np} = 2,834s_r =$	$K_{np, \sigma(n)} = \Delta_l (-\Delta_l) =$	$R_{np} = 2,834s_{R.l} =$
Пределы действия	$r_d = 3,686s_r =$	$K_{\sigma, \sigma(n)} = 1,5$ $K_{np} (-1,5 K_{np}) =$	$R_d = 3,686s_{R.l} =$
Средняя линия	$r_{cp} = 1,128s_r =$	$K_{cp} = 0$	$R_{cp} = 1,128s_{R.l} =$

ЗАНЯТИЕ 8 КОНДУКТОМЕТРИЯ

План занятия

1. Контроль теоретических знаний (допуск к лабораторно-практическому занятию) по теоретическим вопросам темы: «Электрохимические методы анализа»
2. Ознакомление с устройством и порядком работы на кондуктометре.
3. Освоение методики определения солей (CH_3COONa , NH_4Cl) методом кондуктометрического титрования

Задания для самостоятельной внеурочной работы студентов

1. Проработать тему по конспекту лекций, рекомендуемой литературе и практикуму.
2. Законспектировать и выучить порядок работы на кондуктометре
3. Законспектировать и выучить методики определения солей (CH_3COONa , NH_4Cl) методом кондуктометрического титрования.

Основные вопросы для контроля теоретических знаний

1. Кондуктометрия: сущность метода.
2. Зависимость между электрической проводимостью раствора и суммарной концентрацией ионов.
3. Принципиальные схемы электролитических ячеек и кондуктометрического моста.
4. Прямая кондуктометрия: принцип метода.
5. Отсутствие избирательности аналитического сигнала в кондуктометрии. Погрешность метода. Область применения.
6. Кондуктометрическое титрование. Измерение электрической проводимости в ходе реакций нейтрализации, осаждения, комплексообразования.

Задания для работы студентов в лаборатории

1. Изучить устройство и порядок работы на кондуктометре.
2. Освоить методики определения солей (CH_3COONa , NH_4Cl) методом кондуктометрического титрования.

Общая методика кондуктометрического титрования. Полумикробюретку емкостью 10 мл наполняют стандартным раствором титранта и устанавливают над сосудом для титрования. В стакан вносят 100 мл анализируемого 0,1 – 0,05 н. раствора и определяют электропроводность с помощью кондуктометра.

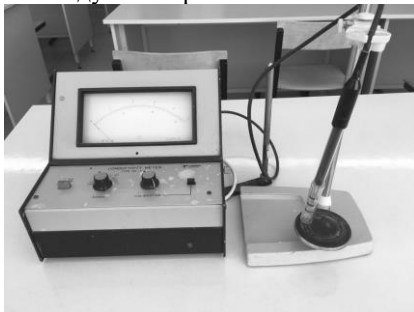


Рис. 13. Кондуктометр

Затем в стакан добавляют титрант порциями по 0,2 мл. После добавления каждой порции титранта раствор перемешивают. Результаты измерений записывают в таблицу:

Титранта, мл													
Электропроводность, мСм													

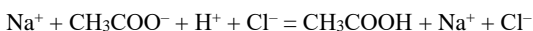
Кондуктометрическую кривую строят, откладывая по оси абсцисс число миллилитров добавленного титранта, а по оси ординат – электропроводность раствора, приведенную к первоначальному объему. Затем графическим методом по излому кондуктометрических кривых устанавливают точку эквивалентности и определяют число миллилитров стандартного раствора, вступившего в реакцию. Зная объем и нормальность стандартного раствора титранта, израсходованного на титрование определяемого вещества, рассчитывают содержание его по известным формулам. При определении содержания сильных кислот и кислот средней силы в расчетах используют значение нормальности NaOH, установленной по метиловому оранжевому, а при определении слабых кислот – по фенолфталеину.

При определении содержания солей слабых оснований в вычислениях необходимо использовать фактическую нормальность стандартного раствора NaOH, соответствующую содержанию в нем только NaOH.

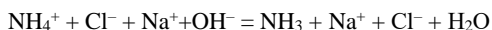
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ (CH₃COONa, NH₄Cl) МЕТОДОМ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Определение ацетата натрия основано на вытеснении слабой уксусной кислоты сильной кислотой:



Определение хлорида аммония основано на реакции вытеснения аммиака сильным основанием:



Порядок работы

Для титрования аликвотную часть анализируемого раствора соли вносят в электролитическую ячейку. Кондуктометрическое титрование ацетата натрия проводят 1,0н раствором HCl, а хлорида аммония – 1,0н раствором NaOH. При титровании CH₃COONa электропроводность раствора до точки эквивалентности немного увеличивается, при титровании NH₄Cl основанием, наоборот, электропроводность раствора до точки эквивалентности немного понижается.

По кондуктометрическим кривым определяют число миллилитров титранта, участвующего в реакции, и рассчитывают содержание соли в титруемом растворе:

$$N_{\text{НА}} = N_{\text{МОН}} V_{\text{МОН}} / V_{\text{НА}}$$

$$X = V_{\text{МОН}} T$$

где $N_{\text{НА}}$ и $N_{\text{МОН}}$ – нормальность кислоты и основания, x – масса соли взятая для титрования; T – титр раствора МОН по НА.

Обработка результатов анализа

По результатам анализа испытуемого раствора, предложенного преподавателем построить кривые кондуктометрического титрования, вычислить: повторяемость, погрешность, прецизионность (для расчета использовать данные полученные всеми микрогруппами. Сделать вывод о качестве работы Вашей группы при проведении анализа

Звено	Результат контрольного определения			Результат контрольной процедуры		
	X_1	X_2	X_{cp}	для контроля		
				повторяемости $r = X_1 - X_2 $	погрешности $K = X - C$	внутрилабораторной прецизионности $R = X_i - X_{i-1} $
1						
2						
3						
4						

Контрольная карта	Для контроля		
	повторяемости	погрешности	внутрилабораторной прецизионности
Пределы предупреждения	$r_{np} = 2,834s_r =$	$K_{np, \sigma(n)} = \Delta_l (-\Delta_l) =$	$R_{np} = 2,834s_{R.l} =$
Пределы действия	$r_d = 3,686s_r =$	$K_{d, \sigma(n)} = 1,5$ $K_{np} (-1,5 K_{np}) =$	$R_d = 3,686s_{R.l} =$
Средняя линия	$r_{cp} = 1,128s_r =$	$K_{cp} = 0$	$R_{cp} = 1,128s_{R.l} =$

ЗАНЯТИЕ 9 ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

План занятия

1. Контроль теоретических знаний (допуск к лабораторно-практическому занятию) по теоретическим вопросам темы: «Электрохимические методы анализа».
2. Ознакомление с устройством и порядком работы на вольтамперометрическом анализаторе TA-Lab.
3. Освоение методики инверсионного вольтамперометрического определения концентрации ионов.

Задания для самостоятельной внеурочной работы студентов

1. Проработать тему по конспекту лекций, рекомендуемой литературе и практикуму.
2. Законспектировать и выучить порядок работы на анализаторе вольтамперометрическом TA-Lab
3. Законспектировать и выучить методики определения предложенных преподавателем ионов методом инверсионной вольтамперометрии.

Основные вопросы для контроля теоретических знаний

1. Полярография: сущность метода.
2. Общие аналитические характеристики метода.

Задания для работы студентов в лаборатории

1. Изучить устройство и порядок работы на анализаторе вольтамперометрическом TA-Lab.
2. Освоить методики определения ионов методом инверсионной вольтамперометрии.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЙОДИД-ИОНОВ В ВОДЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Посуда и оборудование:

Склянка, темн. стекло емкостью 30 мл.; склянка, темн. стекло емкостью 60 мл; пробирки мерные емкостью 10 мл, 5 шт.; стаканчики кварцевые 3 шт. (в комплекте к TA-Lab); пипет-дозаторы 50-50 мкл и 100-1000 мкл; инверсионный вольтамперометрический анализатор TA-Lab.

Реактивы:

ГСО йодид-ионов; муравьиная кислота.

Выполнение работы



Рис. 14. Вольтамперометрический анализатор TA-Lab

1. Приготовить по 10 мл стандартных рабочих растворов, согласно методики определения йодид-ионов в воде.
2. Согласно руководства по эксплуатации, подготовить прибор для выполнения анализа.
3. Провести холостые измерения, измерения пробы, измерения пробы с добавкой согласно методики определения йодид-ионов в воде.
4. Используя возможности программного обеспечения прибора, рассчитать содержание йодид-ионов в предложенном образце воды.

Обработка результатов анализа

По результатам анализа испытуемого раствора, предложенного преподавателем построить кривые кондуктометрического титрования, вычислить: повторяемость, погрешность, прецизионность (для расчета использовать данные полученные всеми микрогруппами. Сделать вывод о качестве работы Вашей группы при проведении анализа

Звено	Результат контрольного определения			Результат контрольной процедуры		
	X_1	X_2	$X_{ср}$	для контроля		
				повторяемости $r = X_1 - X_2 $	погрешности $K = X - C$	внутрилабораторной прецизионности $R = X_i - X_{i-1} $
1						
2						
3						
4						

Контрольная карта	Для контроля		
	повторяемости	погрешности	внутрилабораторной прецизионности
Пределы предупреждения	$r_{np} = 2,834s_r =$	$K_{np, \sigma(n)} = \Delta_l (-\Delta_l) =$	$R_{np} = 2,834s_{R.l} =$
Пределы действия	$r_d = 3,686s_r =$	$K_{\sigma, \sigma(n)} = 1,5$ $K_{np} (-1,5$ $K_{np}) =$	$R_d = 3,686s_{R.l} =$
Средняя линия	$r_{cp} = 1,128s_r =$	$K_{cp} = 0$	$R_{cp} = 1,128s_{R.l} =$

Учебное издание

ЧЕКИН Геннадий Владимирович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Практикум

для студентов, обучающихся по направлению подготовки
35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение
Профиль Агрэкология

Редактор Павлютина И.П.

Подписано к печати 4.04. 2018 года. Формат 60x84 1 /16.
Бумага офсетная. Усл. п. л. 3,19. Тираж 100 экз. Изд. 5687.

Издательство Брянского государственного аграрного университета
243365 Брянская обл., Выгоничский район, с. Кокино, Брянский ГАУ