

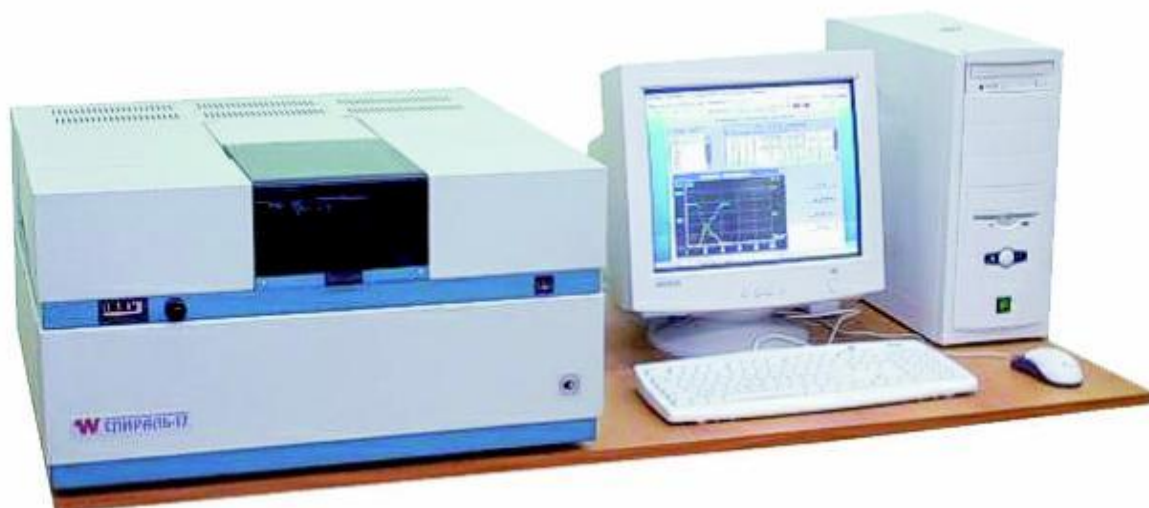
МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ЦЕНТР РАЗВИТИЯ МЕДИЦИНСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ
ТАШКЕНТСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие
для студентов 2 курса фармацевтического факультета

Часть третья

Инструментальный анализ



Ташкент-2016

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ЦЕНТР РАЗВИТИЯ МЕДИЦИНСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ
ТАШКЕНТСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

“УТВЕРЖДАЮ”

Проректор по учебной работе

к.ф.н С.У. Алиев

“-----”

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие
для студентов 2 курса фармацевтического факультета

Часть третья

Инструментальный анализ

Ташкент-2016

Составители: д.х.н., профессор А.А. Шабилалов
к.х.н. доцент М.Фатхуллаева
ассистент А.С.Газиева

Рецензенты: заведующий кафедрой фармацевтической химии
проф. В.Н. Абдуллабекова
заведующий кафедрой аналитической химии
химического факультета НУУз д.х.н., доц. З.А. Сманова

Учебно-методическое пособие обсуждено и утверждено на заседании
Центрального методического совета Ташфарми, протокол № от 2016
года.

Председатель

С.У. Алиев

Утверждено и разрешено к печати на заседании Ученого совета
Ташкентского фармацевтического института, протокол № от “_____”
2016 г.

Ученый секретарь

В.Р. Хайдаров

Введение

Инструментальные методы являются экспрессными. Используются как в количественном, так и в качественном анализе. Результаты инструментальных методов анализа являются более объективными, поскольку в них исключены субъективные факторы, присущие личности выполняющего тот или иной химический метод анализа. Поэтому умение пользоваться классическими инструментальными методами анализа является составной частью практических навыков квалификационной характеристики специалиста провизора.

В соответствии с измеряемыми физическими свойствами инструментальные методы анализа классифицируются на три группы:

1. Оптические методы – основанные на измерении оптических свойств веществ или их растворов. При измерении светопоглощения веществом или его раствором длина волны делится на области: ультрафиолетовую (УФ) (220-340 нм), видимую (В) (340-750 нм) и инфракрасную (ИК) (1-2 мкм). С помощью этих спектров изучается электронное строение вещества, а также колебательное состояние молекул.

2. Электрохимические методы – основанные на измерении электрохимических параметров растворов. В зависимости от измеряемых электрических параметров электрохимические методы также разделяются на две группы:

1. *Методы без наложения постороннего потенциала* – основанные на измерении разности потенциала между электродами, которая возникает в электрохимической ячейке. К ним относится потенциометрия и потенциометрическое титрование.
2. *Методы с наложением внешнего (постороннего) потенциала* – основанные на измерении электрических параметров (сопротивление, количество электричества, затраченное на электролиз) раствора,

возникающих при наложении на электроды внешнего потенциала. К ним относятся следующие электрохимические методы: кондуктометрия, полярография, кулонометрия и др.

3. *Хроматографические методы* – основаны на разделении компонентов сложной смеси в зависимости от различия их сродства к подвижной или неподвижной фазе. К ним относятся ионообменная, газовая, газожидкостная, гель или жидкостная хроматография.

По способу применения оптические и электрохимические методы делятся на две группы:

1. *Прямые методы* – основаны на количественном определении вещества прямым измерением физических свойств, такие методы называются физическими. Концентрация вещества прямо пропорциональна физическому свойству его раствора. Измерив физическое свойство раствора, можно рассчитать его концентрацию.

2. *Косвенные методы* – основаны на измерении изменения физических свойств вещества, обусловленных химической реакцией. Методы, в которых измеряют зависимость физического свойства раствора от количества добавленного титранта, называют физико-химическими.

Инструментальные методы анализа (далее И.М.А.) очень чувствительны и главное их преимущество заключается в том, что они позволяют получить объективные результаты за сравнительно короткий промежуток времени. Благодаря этому, И.М.А. широко используют в клинических, биологических анализах, оценке чистоты продуктов питания, воды и окружающей среды, стандартизации лекарственных форм, средств, а также лекарственного сырья.

Данное методическое руководство предназначено студентам 2 курса фармацевтического факультета для лабораторных занятий по ИМА, запланированных в третьей части IV семестра.

Основные понятия

Основные узлы аналитических приборов

Измерительные аналитические приборы состоят из шести частей:

1.Стабилизатор – снабжающий часть электричества из сети, т.е. блок питания.

2.Источник физического сигнала, взаимодействующего с веществом (батарея, лампа накаливания).

3.Селектор – часть аналитического прибора, выделяющая из общего потока сигналов сигнал с определенными параметрами. Роль селектора выполняет, например, призма и щель в спектрофотометре или светофильтры в фотоэлектроколориметре.

4.Преобразователь – кювета с раствором вещества, где происходит преобразование проходящего через него сигнала.

5.Детектор – часть аналитического прибора, где регистрируется интенсивность измеряемого физического свойства (фотоэлементы, электроды).

6.Регистратор детектора – часть аналитического прибора, где сигнал детектора преобразуется в электрический и индуцируется гальванометром.

Молекулярно-адсорбционные методы – основаны на измерении поглощения молекулами вещества электромагнитного излучения оптического 200-360 нм УФ, 360-750 нм В, 1-2 мк ИК и радиочастотного диапазона (метровые и сантиметровые радиоволны).

В зависимости от измеряемой физической величины молекулярно-адсорбционные методы классифицируются:

1.Колориметрия – визуальное сравнение окраски растворов в стандартных кюветах.

2.Фотоколориметрия – измерение поглощения лучей видимого диапазона в цветных растворах.

3.Спектрофотометрия – измерение спектра поглощения лучей ультрафиолетового и видимого диапазона раствором анализируемого вещества.

4.Инфракрасная спектроскопия – измерение спектра поглощения длинноволновых лучей инфракрасного диапазона.

5.Рефрактометрия – измерение угла преломления полихроматического луча при переходе его из одной фазы в другую.

6.Поляриметрия – измерение угла вращения плоскости поляризации светового луча оптическими антиподами органических веществ, содержащих ассиметричные атомы углерода.

Методы определения концентрации

1.Метод калибровочного графика.

Готовят серию стандартных растворов определяемого вещества и измеряют их физические свойства, затем строят зависимость измеряемого физического свойства от концентрации раствора. Измерив такое же свойство для испытуемого раствора, концентрацию которого требуется определить, по калибровочному графику определяют концентрацию, соответствующую испытуемому раствору.

2.Метод сравнения.

Используется при выполнении прямолинейной зависимости физического свойства L от концентрации C , при этом отношение физических свойств двух растворов различной концентрации равно отношению их концентрации

$$\frac{C_x}{C_c} = \frac{L_x}{L_c} \quad \text{отсюда} \quad C_x = \frac{L_x \cdot C_c}{L_c}$$

3.Метод аналитических факторов.

Основан на использовании значений физических свойств, отвечающих единице концентрации вещества. Применяют два вида аналитических факторов – молярный и удельный.

Молярный аналитический фактор F_m – поглощение света одномолярного раствора в кювете с толщиной 1 см.

$$F_m = L/C_m; \quad C_m = L/F_m$$

Удельный аналитический фактор $F_{\%}$ – поглощение света однопроцентного раствора в кювете с толщиной 1 см.

$$F_{\%} = L/C_{\%}; \quad C_{\%} = L/F_m$$

Литература

Основная:

1. М. Отто “Современные методы аналитической химии” 3-е издание – М., “Техносфера”, 2008 г.
2. Ю.Я. Харитонов «Аналитическая химия. Аналитика», часть II, – М., «Высшая Школа», 2003.

Дополнительная:

3. В.Д. Пономарев «Аналитическая химия», – М., «Высшая школа», часть II, 1982.
4. Практикум по аналитической химии для вузов/Под ред. В.Д. Пономарева, Д.И.Ивановой. – М., «Высшая Школа», 1983.

Целевые задачи

1. Приготовление серии аммиачных растворов меди(II) разбавлением стандартного раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
2. Выбор светофильтра и измерение оптической плотности раствора на фотоэлектроколориметре.
3. Построение калибровочного графика.
4. Измерение оптической плотности испытуемого раствора и нахождение по калибровочному графику концентрации, соответствующей испытуемому раствору.

Задания для самоподготовки:

1. Схема устройства и принцип действия фотоэлектроколориметра.
2. Правила работы на одно- и дулучевых фотоэлектроколориметрах.
3. Выбор светофильтра по цвету раствора.

Необходимое оборудование для лабораторных работ:

Реактивы:

1. Разбавленный раствор аммиака в соотношении 1:1.
2. 0,2% стандартный раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
3. Дистиллированная вода и фильтровальная бумага.

Посуда:

- | | | |
|-------------------------|--------------------|----------|
| 1. Колбы для титрования | 50 см ³ | 6 штук. |
| 2. Бюретки | 25 см ³ | 3 штуки. |
| 3. Кюветы толщиной | 2 см | 2 штуки. |

Приборы:

1. Фотоэлектроколориметр КФО-1 или КФК-2.

Сущность фотоэлектродиметрического метода

Фотоэлектродиметрический метод анализа относится к группе фотометрических методов, основанных на измерении количества света, поглощенного цветным раствором анализируемого вещества.

В основе фотометрии лежит объединенный закон светопоглощения Ламберта-Бугера-Бера, сущность которого заключается в том, что растворы одного и того же вещества при одинаковой концентрации и толщине поглощающего слоя раствора поглощают равные количества световой энергии, т.е. обладают одинаковым светопоглощением. Эту закономерность выражают несколькими формулами, одна из которых имеет вид:

$$\lg \frac{J_0}{J} = E \cdot C \cdot \ell$$

где J_0 – интенсивность падающего на испытуемый раствор потока света.

J – интенсивность светового потока, прошедшего через испытуемый раствор.

E – коэффициент светопоглощения.

C – концентрация светопоглощающего вещества в растворе.

ℓ – толщина поглощающего слоя (толщина кюветы).

Величину $\lg \frac{J_0}{J}$ называют оптической плотностью раствора и обозначают через «А». Тогда вышеуказанное уравнение принимает вид:

$$A = E \cdot C \cdot \ell$$

Светопропускание $T = \frac{J}{J_0} \cdot 100$ и оптическая плотность A взаимосвязаны:

$$A = \lg \frac{100}{T}$$

Для вычисления концентрации (если известен коэффициент поглощения) пользуются формулой:

$$C = \frac{A}{E\ell}$$

Последние две формулы показывают, что между оптической плотностью раствора (A) и концентрацией (C) растворенного вещества существует прямолинейная зависимость.

Коэффициент светопоглощения выражается двумя способами: молярный коэффициент ϵ_m – поглощение света одномолярного раствора в кювете толщиной 1 см.

$$\epsilon_m = A/C_m \cdot \ell$$

Удельный коэффициент $E_{\%}$ – поглощение света однопроцентного раствора в кювете толщиной 1 см.

$$E_{\%} = A/C_{\%} \cdot \ell$$

Удельный E и молярный коэффициенты связаны соотношением:

$$E = 10\epsilon / M$$

Прямолинейная зависимость оптической плотности (A) от концентрации (C) наблюдается лишь при пропускании через раствор монохроматического луча строго определенного цвета или длины волны.

В качестве источника света в фотоэлектроколориметрии служит лампа накала, которая выделяет полихромный свет, состоящий из смеси семи цветов радуги. При пропускании полихромного света лампы через светофильтр происходит монохроматизация света, т.е. выбор луча определенного цвета.

Для фотометрического измерения величины светопоглощения выбирают такой светофильтр, лучи которого поглощаются данным раствором в наибольшей степени. Выбор светофильтра проводят по нижеприводимой таблице:

Цвета растворов и соответствующие им светофильтры

Цвет раствора	Диапазон длин волн (в нм) лучей, максимально поглощаемых раствором данного цвета	Светофильтры
Желто-зеленый	400-500	Фиолетовый
Желтый	450-480	Синий

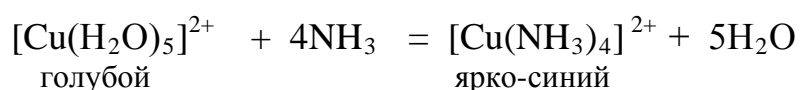
Оранжевый	480-490	Голубой
Красный	490-500	Сине-зеленый
Ало-красный	500-560	Зеленый
Фиолетовый	560-575	Желто-зеленый
Синий	575-590	Желтый
Голубой	590-675	Ало-красный
Сине-зеленый	625-700	Красный

Лабораторная работа 1

Фотоэлектродиметрическое определение меди(II) в контрольном растворе

Приготовление серий стандартных аммиачных растворов разбавлением 0,2% раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Сущность работы: С целью увеличения точности измерений оптической плотности, усиления коэффициента светопоглощения, готовят серию аммиачных растворов, при этом слабая голубая окраска аква комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ становится интенсивно синей вследствие образования аммиакатного $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ комплекса по уравнению:



Измерение величин оптической плотности приготовленных растворов проводят на лучах желтого светофильтра в прямоугольных кюветах толщиной 2 см, изготовленных из оптического стекла. Для этого кюветы с растворителем и раствором устанавливают в кюветодержатель, который помещают в кюветную камеру. По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход работы: Из трех бюреток в первую заправляют $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, вторую дистиллированной водой и третью раствором аммиака разведения (1:1).

I. Готовят серию стандартных растворов аммиаката меди в пяти колбах вместимостью 50 мл, руководствуясь данными нижеприведенной таблицы. Раствор сравнения бесцветный, не содержит ионы Cu^{+2} .

№	V $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	V NH_3	V H_2O	Содер. меди %	Вид раствора	A	E
0	0	5	15	–	раствор сравнения	0,00	0,000
1	3	5	12	0,0077	контрольный		
2	5	5	10	0,0128	контрольный		
3	7	5	8	0,0179	контрольный		
4	9	5	6	0,0230	контрольный		
5	11	5	4	0,0282	контрольный		

Процентное содержание иона меди в исходном 0,2% стандартном растворе $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равно:

$$C_{\text{Cu}}^{\%} = \frac{C_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}^{\%} \cdot M_{\text{Cu}}}{M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,2 \cdot 64}{250} = 0,0512\% \text{ Cu}$$

Процентное содержание иона меди в разведенных контрольных растворах рассчитывают:

$$C_n = \frac{C_1 V_1}{V_n}$$

где $C_1 \cdot V_1$ – объем и концентрация исходного стандартного раствора.

C_n, V_n – концентрация и объем разведенного раствора $n=1$ до 5,

$$V_n = 20 \text{ см}^3.$$

$$C_1 = \frac{0,0512 \cdot 3}{20} = 0,0077\% \text{ и т.д.}$$

II. Измерение оптической плотности раствора на фотоэлектроколориметре. Существуют разные виды фотоэлектроколориметров. В 1960-1970 годах выпускался ФЭК-56 двухлучевого образца, в котором

регистрировалась оптическая плотность цветных растворов по барабану шкалы оптических плотностей. В настоящее время существуют фотоэлектроколориметры типа КФО-1, КФК-2 однолучевого образца, в котором значение оптической плотности записывают по шкале стрелочного прибора.

Правила работы на однолучевых фотоэлектроколориметрах.

1. Подключение фотоэлектроколориметра к источнику питания. Нажимают кнопку питания, после чего загорается лампа накала.
2. Наполняют две одинаковые кюветы толщиной 2 см растворами сравнения и измерения.
3. Наружные стенки кюветы протирают фильтровальной бумагой, затем устанавливают в кюветодержатель.
4. Кюветодержатель с кюветами помещают в кюветную камеру прибора.

5.Выбор светофильтра. Светофильтр выбирают, пользуясь таблицей светофильтров. Для синего раствора выбирают желтый светофильтр, лучи с длиной волны от 575 до 590 нм. Светофильтр выбирают поворотом рукоятки светофильтров ФЭКа.

6.Установка нуля. На световой поток ставят кювету с бесцветным раствором сравнения. При открытой крышке кюветной камеры, т.е. шторка фотоэлемента закрыта, поворотом ручки «ноль» устанавливают стрелки прибора на нулевое положение шкалы пропускания.

7.Установка луча на 100% пропускания. Закрыв крышку кюветной камеры, рукояткой установки 100% ставят стрелку прибора на деление «100% пропускания» (по шкале «Т пропускания»).

8.Измерение оптической плотности раствора. Передвигая рукоятку кюветной камеры, выставляют на путь луча кювету с цветным анализируемым раствором и записывают показания прибора по шкале оптических плотностей (Д или А). Измеренные величины оптических

плотностей записывают в вышеуказанную таблицу и вычисляют удельный коэффициент поглощения E для каждого раствора по формуле:

$$E_{\%} = A/C_{\%} \cdot \ell$$

III. Построение калибровочного графика зависимости оптической плотности «А» от концентрации анализируемого иона. На миллиметровке по оси абсцисс откладывают содержание меди $C_{\%}$, по оси ординат измеренную оптическую плотность каждого стандартного раствора. Получается прямолинейная зависимость светопоглощения от концентрации. По точкам, нанесенным на калибровочный график, проводят прямую линию. Рассчитывают удельный коэффициент поглощения по формуле $E=A/C \cdot \ell$. Вычисляют среднюю величину E .

IV. Определение содержания меди в контрольном растворе.

К известному объему контрольного раствора сульфата меди добавляют 5 мл аммиака и разбавляют объем дистиллированной водой до 20 мл. Полоскают кювету с анализируемым раствором и наполняют ее до метки. Капли раствора, оставшиеся с наружной стороны стенок кюветы снимают, протирая их фильтровальной бумагой и измеряют оптическую плотность раствора на ФЭКе. По калибровочному графику зависимости A от $C_{\%(\text{Cu}^{2+})}$, находят содержание меди в растворе $C_{\%}$, а также по средней величине удельного коэффициента поглощения E , рассчитывают концентрацию меди.

$$C_{\%} = A_x / E \cdot \ell$$

где A_x – оптическую плотность раствора неизвестной концентрации меди.

E – удельный коэффициент поглощения.

ℓ – толщина поглощающего раствора, т.е. слоя (кюветы).

Контрольные вопросы

1. Сущность закона светопоглощения и его математическое выражение.
2. Сущность визуальной- и фотоэлектроколориметри и их отличие?

3. Эталонный раствор и раствор сравнения, их назначение.
4. Почему методом фотоэлектроколориметрии анализируются только растворы, имеющие окраску?
5. Сущность поли- и монохроматичных лучей.
6. Какова основная оптическая схема и принцип работы двухлучевого фотоэлектроколориметра?
7. Основные понятия дифференциальной и экстракционной фотометрии.
8. В чем сущность фотоэлектроколориметрического титрования?

Ситуационные задачи

1. По результатам работы рассчитать удельный и молярный коэффициент поглощения CuSO_4 .
2. Как измерить оптическую плотность разбавленных или концентрированных растворов, если их оптическая плотность в используемой кювете ниже 0,2 или выше 0,8 относительных единиц оптической плотности.

Задачи для самостоятельного решения

1. Концентрация иона меди в кювете с толщиной слоя 2 см равна $9,6 \text{ мг/дм}^3$, а оптическая плотность раствора равна $A=0,127$. Рассчитать молярный коэффициент светопоглощения иона меди. (*Ответ* 423,3).
2. Оптическая плотность раствора равна $A=0,562$. Рассчитать значение процента пропускания. (*Ответ* 27,41%).
3. Светопропускание раствора равно 50,85%. Рассчитать оптическую плотность раствора. (*Ответ* 0,294).
4. Удельный коэффициент светопоглощения перманганат иона MnO_4^- при зеленых лучах с длиной волны $\lambda=528 \text{ нм}$ равен 20. Рассчитать молярный коэффициент светопоглощения перманганат иона.

5. Молярный коэффициент светопоглощения иона никеля, в растворе диметилглиоксимата никеля при $\lambda=530$ нм (зеленые лучи) равен 15000 относительных единиц. Рассчитайте удельный коэффициент поглощения.

Тестовые вопросы

1. Какие индикаторы применяют в осадительном титровании?

1. осадительные 2. редоксиндикаторы 3. адсорбционные
4. металлохромные 5. кислотно-основные.
А) 1,2,3. В) 2,3,5 С) 2,3,4 Д) 1, 2, 4 Е) 1, 3, 4

2. Укажите стандартные вещества, применяемые в следующих методах:

1. трилометрический а) NaCl
2. аргентометрический в) AgNO₃
3. меркурометрический с) MgSO₄ · 7H₂O
4. тиоцианометрический д) NH₄SCN
А) 1с; 2а; 3а; 4в Д) 1с; 2д; 3в; 4а
В) 1а; 2в; 3д; 4с Е) 1д; 2а; 3с; 4д
С) 1в; 2а; 4а; 3с

3. Какие факторы влияют на устойчивость комплексонов ЭДТА:

1. природа иона металла 2. зарядность металла
3. электронная конфигурация металла
4. pH среды.
А) 1 В) 2,3 С) 2,3,4 Д) 1,2,3,4 Е) 2

4. Укажите адсорбционные индикаторы осадительного титрования.

1. K₂CrO₄ 2. Железоаммонийные квасцы 3. эозин
4. флюоресцеин 5. дифенилкарбазон
А) 1,2 В) 3,4 С) 3 Д) 3,4,5 Е) 2, 3,4,5

5. Кривая комплексометрического титрования:

- А) Зависимость pH раствора от количества (объёма) прибавленного титранта.

- В) Зависимость равновесного редокс потенциала раствора окислителя от количества (объёма) добавленного титранта восстановителя.
- С) Зависимость показателя концентрации осаждаемого иона от объёма (количества) добавляемого титранта осадителя.
- Д) Зависимость показателя концентрации иона металла от добавляемого к нему количества титранта комплексона III.
- Е) Зависимость электропроводности титруемого электролита от объёма добавленного раствора титранта.

6. Количественное определение каких из ниже перечисленных ионов можно провести методом Мора.

1. Хлориды 2. Бромиды 3. Иодиды 4. Роданиды 5. Фториды

- А) 1,4 В) 2,3 С) 3,4 Д) 1,2 Е) 1,5

7. В каком из ниже указанных растворителей наблюдается нивелирующий эффект кислотности, перхлорной, соляной и уксусной кислот.

- А) Бензол
- В) Сжиженный аммиак
- С) Ледяная уксусная кислота
- Д) Четыреххлористый углерод
- Е) Хлороформ

8. Протогенные растворители:

1. повышают 2. понижают 3. нивелируют
4. дифференцируют 5. не меняют силу растворенных в ней оснований

- А) 1 В) 2 С) 3 Д) 4 Е) 5

9. С какими элементами трилон Б образует наиболее прочные комплексонаты.

1. S^1 – элементы 2. Р- элементы 3. d-элементы 4. S^2 -элементы
5. Со всеми перечисленными

- А) 1,2 В) 2,3 С) 3,4 Д) 4 Е) 5

10. Дифференцирующее действие неводного растворителя

- А) Протофильное действие
- В) Протогенное свойство
- С) Выровнивания силы протолитов
- Е) Гигроскопическое свойство неводного растворителя
- Д) Увеличение различий в силе протолитов

Литература

1. 180-223
2. 303-354.
3. 169-195.
4. 207-212.

Целевые задачи

1. Расчет навески.
2. По точной навеске приготовить и разбавить раствор резорцина.
3. Схема и принцип действия спектрофотометра.
4. Определение понятия спектра поглощения.
5. Расчет массовой доли резорцина по спектру поглощения.

Задания для самоподготовки:

1. Принцип работы на спектрофотометре, схема устройства.
2. Разбавление раствора до рассчитанной по формуле $C = A/E \cdot \ell$ оптимальной концентрации.
3. Наполнение кварцевых кювет растворами, вставка их в кюветодержатель.

Необходимое оборудование для лабораторных работ:

Реактивы:

1. Порошок резорцина.
2. Дистиллированная вода.
3. Фильтровальная бумага.

Посуда:

1. Мерная колба 250 мл 1 шт, 100 мл 1 шт.
2. Пипетка Мора 10 мл 1 шт.

Приборы:

1. Спектрофотометры СФ-16, СФ-26.
2. Кварцевые кюветы, $\ell = 1$ см.
3. Электронные весы.
4. Аптечные весы.
5. Аналитические разновесы.

Сущность спектрофотометрического метода анализа

Спектрофотометры снабжены двумя различными источниками света: дейтериевая лампа, излучающая лучи 200-360 нм, УФ-диапазона и лампа накала, излучающая лучи 360-400 нм видимого диапазона, что позволяет измерять оптическую плотность как окрашенных растворов (видимая область), так и бесцветных растворов в УФ-области. Монохроматизация света на спектрофотометрах осуществляется более точно, чем на фотоэлектроколориметрах кварцевой призмой (дифракционной решеткой) с точностью ± 1 нм. По результатам измерений строят кривую зависимости величины светопоглощения оптической плотности A (по оси ординат) от длины волны луча, проходящего через анализируемый раствор (по оси абсцисс), которая называется **спектром поглощения**.

Индивидуальное вещество имеет спектр поглощения, присущий только данному веществу, то есть характеризуется длиной волны максимального светопоглощения (λ_{\max}) и величиной удельного поглощения E_{\max} . Поэтому полоса поглощения характеризуется двумя величинами λ_{\max} и E_{\max} , которые являются как бы паспортными данными индивидуальности или подлинности вещества.

Например:

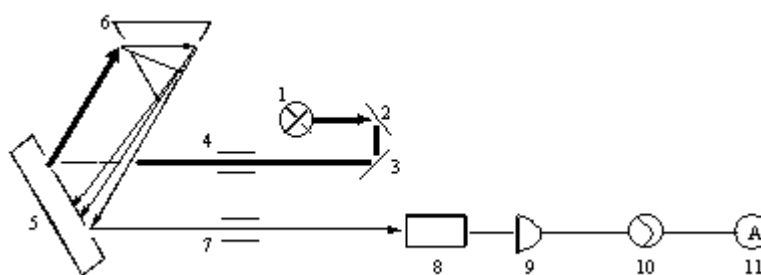
Чистое вещество	λ_{\max}	E_{\max}
Бензол	255	230
Фенол	270	1450
Фенолят ион	289	2600

Смещение максима поглощения λ_{\max} в длинноволновую сторону называется батохромным смещением, а в коротковолновую сторону – гипсохромным смещением. Повышение интенсивности полосы поглощения называется гиперхромным, а понижение интенсивности – гипохромным

эффектом. По величинам λ_{\max} и E_{\max} выполняется качественный и количественный анализ вещества.

Схема устройства спектрофотометра

Спектрофотометр – оптический прибор, измеряющий спектры поглощения растворов в УФ- и В-области электромагнитных лучей. Измерение спектров поглощения проводят на спектрофотометрах марки СФ-4, СФ-16, выпущенных в 1960-1970 годах. Существуют спектрофотометры СФ-48, СФ-26 с автоматической записью спектра. Оптическая схема спектрофотометра изображена на рис.



- 1 – Источник сигнала: лампа накаливания (400-760 нм), водородная или дейтериевая (200-400 нм).
- 4 – входная щель
- 5 – зеркало конденсатора
- 6 – призма (дифракционная решетка)
- 7 – выходная щель
- 8 – кювета с раствором
- 9 – светофильтр
- 10 – фотоэлемент
- 11 – гальванометр

Принцип действия и правила работы на спектрофотометре

Луч света из источника сигнала (1) (водородная, дейтериевая или лампа накаливания), пройдя входную щель (4) и зеркало конденсатора (5), попадает на кварцевую призму, где распадается на спектр, с помощью выходной щели (7) и ручки конденсатора выбирают луч нужной длины волны и направляют ее в кювету с раствором (8), за которым установлены детекторы-фотоэлементы (10), записывают значение на шкале оптической плотности (11).

Лабораторная работа

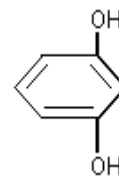
Определение массовой доли резорцина в сухом препарате

1. Расчет навески, приготовление раствора.

Молярная масса резорцина – 110

Максимальное поглощение λ_{\max} – 273 нм

Удельный коэффициент поглощения E_{\max} – 180



Расчет концентрации анализируемого раствора, соответствующей оптимальной величине оптической плотности $A_{\max} = 0,700$

$$C_{\%} = A / E \cdot 1 = 0,700 / 180 \cdot 1 = 3,9 \cdot 10^{-3} \%$$

Для приготовления анализируемого раствора с концентрацией $3,9 \cdot 10^{-3}$ % около 0,1 г препарата (точная навеска) растворяют в воде в мерной колбе 250 см³ и доводят объем раствора до метки.

2. Разбавление приготовленного раствора до истинной концентрации. В мерную колбу 100 см³ переносят 10 см³ этого раствора и доводят объем раствора водой до метки. Измеряют оптическую плотность этого раствора в кювете толщиной 1 см, на спектрофотометре при $\lambda_{\max} = 273$.

Правила работы

1. Включив тумблер дейтериевой лампы, подключают спектрофотометр к источнику сигнала, ручкой конденсатора выставляют луч длиной волны 273 нм и выжидают накала лампы в течение 10-20 минут. Ручку фотоэлементов установить на режим работы в УФ области.
2. Кюветы с растворами помещают в кюветодержатель.

УФ лучи не проходят через кюветы обычного стекла, поэтому применяют кварцевые кюветы толщиной 1 см. В одну из двух кювет наливают раствор сравнения – дистиллированную воду, в другую – анализируемый раствор резорцина. Наружную часть стекла кювет после заполнения их раствором следует осторожно протереть фильтровальной бумагой. Кювета должна вставляться в держатель свободно. В гнездо,

помеченное точкой, вставляется кювета с растворителем. Кюветодержатель нужно установить в каретку кюветной камеры так, чтобы метка в кюветодержателе совпадала с меткой основания каретки.

Внимание! Прежде чем открыть кюветную камеру, закрыть шторку фотоэлементов.

3. Установка нуля:

- а) Рукоятку кювет ставят в положение “1”;
- б) Крышка кюветной камеры и шторка фотоэлементов закрыта;
- в) При закрытой шторке ручкой темного тока устанавливают нуль в центре стрелки гальванометра СФ-16, а в СФ-26 ставят стрелку в положение 100% пропускания по шкале (Т).

4. Выбор оптимальной величины щели:

- а) Ручкой конденсатора выбирают луч определенной длины волны ();
- б) устанавливают на пути луча раствор сравнения, (растворитель);
- в) при закрытой камере;
- г) открывают шторку фотоэлемента;
- д) на СФ-16 ручкой оптической плотности смещают стрелку гальванометра в среднее нулевое положение и закрывают шторку. Устанавливают 2-3 раза поворотом ручки выходной щели, переводят стрелку на нуль оптической плотности или 100% пропускания и измеряют оптическую плотность «А» следующим образом.

5. Измерение оптической плотности.

- а) Ручку каретки кюветной камеры выставляют в положении “2”, т.е. на пути луча устанавливают анализируемый раствор;
- б) на СФ-16 ручкой “отсчет” приводят стрелку гальванометра в среднее нулевое положение и по шкале “Д” барабана оптических плотностей записывают величину оптической плотности. На СФ-26 стрелка гальванометра показывает величину оптической плотности измеряемого раствора. Закрывают шторку фотоэлементов. Повторить измерение 2-3 раза, чтобы избежать ошибки.

Измерения проводят в интервале длины волн 245-300 нм через каждые 5 нанометров. Максимальное поглощение записывают при длинах волн 270, 272, 273, 275, 280 нм и строят график спектра поглощения.

6. Построение спектра поглощения.

На миллиметровке по оси ординат ставят величины «А», а по оси абсцисс λ нм и строят график спектра поглощения резорцина.

7. Расчет результатов:

Расчет массовой доли резорцина в сухом препарате по формуле:

$$\% \text{рез} = \frac{A_{\text{max}} \cdot W' \cdot W''}{E \cdot \ell \cdot a \cdot V_{\text{алк}}}$$

Здесь: $E = 180$, $\ell = 1$ см, a – навеска,

A_{max} = оптическая плотность, максимальное поглощение при длине волны 273 нм,

W' – объем мерной колбы, в которой растворена навеска,

W'' – объем мерной колбы, в которой разбавлена аликвотная часть резорцина.

Контрольные вопросы

1. Схема и принцип действия спектрофотометра.
2. Сущность и построение спектра поглощения.
3. Сходство и отличительные признаки СФ и ФЭК.
4. Последовательность операций, выполняемых на спектрофотометре при записи спектра поглощения.
5. Источники излучения, используемые в видимой и ультрафиолетовой части спектра, фотоэлементы и их назначение.
6. Батохромные и гипсохромные смещения, гипо- и гиперхромные эффекты полос поглощения?

Задачи для самостоятельного решения

1. Оптическая плотность стандартного $6 \cdot 10^{-3}$ молярного раствора рутина (витамина Р) при длине волны максимального поглощения $\lambda_{\max} = 253$ нм равна $A_{\max} = 0,650$. Рассчитайте концентрацию рутина в моль/дм³ и мг/дм³ в контрольном растворе с оптической плотностью $A_{\max} = 0,730$. Молярная масса рутина 610 а.е.
2. Рассчитайте коэффициент молярного поглощения хромат иона, если его удельный коэффициент поглощения при $\lambda_{\max} = 373$ нм равен 121 (г/100 см³)⁻¹ см⁻¹.
3. Концентрация витамина В₁₂ в растворах, выставляемых для продажи в аптеках, должна быть в пределах $0,18 - 0,22$ мг/мл. Для контроля качества лечебного препарата содержимое одной ампулы объемом 1 см^3 раствора витамина В₁₂ разбавили в 9 см^3 воды и измерили его оптическую плотность при $\lambda_{\max} = 361$, что составило $0,363$. Рассчитать концентрацию витамина В₁₂ мг/см³ в ампуле, если удельный коэффициент поглощения $E = 207$. Соответствует ли рассчитанная концентрация вышеуказанной дозированной концентрации.

Литература

1. 180-223
2. 334-336.
3. 172-179.
4. 213-214 (практикум).

Блиц-игра

Укажите правильную последовательность действий при измерении оптической плотности на спектрофотометре.

Проводимые действия	Ответы студентов			Верная последовательность	Оценка
	I группа	II группа	III группа		
1. Запись величины оптической плотности по шкале оптических плотностей					
2. Установление кювет в кюветодержатель					
3. Установление точки «0» регистратора					
4. Установка кюветодержателя в кюветную камеру					
5. Закрытие шторки					
6. Установка требуемой длины волны					
7. Открытие шторки					
8. Установление на пути луча кюветы с растворителем					
9. Установление стрелки регистратора на 100% пропускание					
10. Установление на пути луча кюветы с раствором					

Занятие № 34**Флуориметрия. Определение массы H_2SO_4 алкалометрическим титрованием, используя флуоресцирующие индикаторы.**

Цель занятия – дать понятие о прямых и косвенных методах флуориметрического анализа.

Значимость темы: Флуориметрия – один из чувствительных методов инструментального анализа. Для измерений используют концентрацию ионов $10^{-4} - 10^{-6}$ г/см³. Знание теории и практические навыки, приобретенные на лабораторных занятиях, необходимы для изучения последующих тем.

Кислотно-основное титрование:	Количественный анализ кислот и оснований в цветных растворах без применения обычных кислотно-основных индикаторов
-------------------------------	---

Интеграция с профильными дисциплинами

Токсикологическая химия	Качественный и количественный анализ следов ядовитых веществ в продуктах питания.
Фармакогнозия	Определение подлинности лекарственных веществ.

Целевые задачи

1. Виды флуоресцентных индикаторов.
2. Наблюдение свечений флуоресцирующих индикаторов Уф-лучами.

3. Определение количества кислоты в присутствии индикатора β -умбелиферона в цветном растворе алкалиметрическим титрованием.

Задания для самоподготовки:

1. Виды и явления люминесценции.
2. Закон Стокса и Вавилова.
3. Устройство и принцип работы флуориметра.
4. Прямая и косвенная флуориметрия.

Реактивы и приборы для лабораторных занятий

Реактивы:

1. Децимолярный раствор щелочи.
2. 0,1% спиртовой раствор β - умбелиферона.
3. Растворы разных красителей.
4. Дистиллированная вода.
5. Окрашенный раствор кислоты.

Посуда:

1. Бюретка 25 см³.
2. Пипетка Мора 10,00; 20,00 см³.
3. Колба для титрования 100 см³ 8 штук.

Приборы:

1. Источник света УФ – ВИО-1 лампа кварцевая.
2. Темная камера для титрования.

Сущность флуориметрического анализа

Метод флуориметрии основан на явлении люминесценции – излучении веществом более длинноволновых лучей при облучении его коротковолновыми лучами (закон Стокса). Обычно для флуориметрических изме-

рений используют очень разбавленные ($< 10^{-4}$ М) растворы. В этих пределах интенсивность флуорисценции от концентрации прямолинейна. При увеличении концентрации и температуры раствора происходит ослабление свечения (закон Вавилова).

Оптический прибор, измеряющий интенсивность флуорисцентного излучения разбавленных растворов называют *флуориметром*.

Прямой метод флуориметрии основан на измерении интенсивности свечения разбавленных растворов. Концентрацию раствора рассчитывают по методу сравнения по формуле:

$$C_x = \frac{(n_x - n_k)C_{ст}}{n_{ст} - n_k}$$

n_k – интенсивность свечения контрольного растворителя,

$n_{ст}$, ($C_{ст}$) – интенсивность свечения и концентрация стандартного раствора,

n_x , (C_x) – интенсивность свечения и концентрация анализируемого раствора.

Сущность косвенного метода флуориметрии

Основан на использовании флуоресцирующих индикаторов, которые при некотором значении рН проявляют флуорисцентное излучение. Используют для установления точки эквивалентности в титриметрических методах.

Флуоресцентные индикаторы и их виды

Вещества, флуоресцирующие лишь при определенном значении рН называют *флуоресцирующими индикаторами*. Некоторые виды флуоресцирующих индикаторов указаны в таблице:

Пределы pH и изменение окраски флуорисценции флуоресцирующих индикаторов

№	Индикатор	Цвет свечения	Предел pH	Цвет свечения
1	Салициловая кислота	бесцветный	2,5 – 4,0	синий
2	Флуоресцин	бледно-желтый	4 – 5	зеленый
3	Умбеллиферон	бесцветный	6,5 – 7,6	голубой
4	Папаверин	желтый	9,5 – 11,0	голубой

Такие индикаторы удобны для установления точки эквивалентности при кислотном-основном титровании технологически окрашенных растворов кислот и оснований, где применение обычных индикаторов невозможно.

Лабораторная работа

Определение массы серной кислоты в окрашенном технологическом растворе

Сущность работы: При титровании сильной кислоты с щелочью эквивалентная точка $pH = 7$. Поэтому для титрования кислоты в окрашенном растворе используем индикатор β -умбеллиферон. По существу, работа является алкалиметрическим титрованием.

Выполнение работы:

1. Включить лампу VIО-1 УФ.
2. К окрашенному контрольному раствору добавить 1-2 капли раствора индикатора β -умбеллиферона и титровать 0,1 N раствором NaOH в темной камере, облучаемой УФ-лучами, до появления ярко-голубого свечения, не исчезающего при перемешивании. Определение массы кислоты рассчитывают по формуле, как в алкалиметрии.

$$m_{H_2SO_4} = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot \mathcal{E}_{H_2SO_4} / 1000$$

Контрольные вопросы

1. Сущность явления люминесценции.
2. Сущность закона Стокса.
3. Виды люминесценции.
4. Закон Вавилова.
5. Сущность поли- и монохроматичных лучей.
6. Устройство и принцип работы флуориметра.

Литература

1. 224-229
2. 356-369.
3. 197-205.
4. 214-219.

Занятие № 35

Тест-4. Потенциометрия. Определение массы серной кислоты в контрольном растворе рН-метрическим титрованием

Цель занятия – дать понятие о прямом и косвенном потенциометрическом методе. Выработать навык работы определения рН растворов на рН-метре. Тестирование знаний студентов по инструментальному методу анализа. 4-тестовый контроль.

Значимость темы: Потенциометрический метод анализа широко применяется при анализе лекарственных веществ и поэтому является фармакопейным методом.

Знание теории и практические навыки, приобретенные на лабораторных занятиях, необходимы для изучения последующих тем.

Титриметрические методы анализа:

Кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осадительные.

Интеграция с профильными дисциплинами

Фармацевтическая химия

Определение количества сильных и слабых кислот, оснований, гидролизующих солей

Фармакогнозия

Определение среды настоек, экстрактов

Токсикологическая химия

Определение токсинов по их кислотно-основному свойству.

Целевые задачи

1. Настройка рН метра по буферному раствору.
2. Потенциометрическое титрование растворов сильных кислот (оснований).

3. Построение интегральных и дифференциальных кривых потенциометрического титрования и расчет количества определяемого вещества.

Задания для самоподготовки:

1. Устройство и принцип работы рН метра.
2. Приобрести навыки: промывания электродов, протирания их фильтровальной бумагой; погружения в электролитическую ячейку с анализируемым раствором электродов и наблюдение изменения величины рН в процессе титрования анализируемого раствора.

Необходимые приборы для лабораторной работы:

Реактивы:

1. Децинормальный раствор щелочи.
2. Дистиллированная вода.
3. Куски фильтровальной бумаги.
4. Испытуемый раствор кислоты.

Посуда:

1. Электролитическая ячейка – стакан объемом 50 или 100 мл.
2. Бюретка (25 мл).
3. Пипетка (10 мл) или пипетка Мора.

Приборы:

1. рН метр с электродами.
2. Магнитная мешалка.

Виды электрохимического анализа

Электрохимические методы основаны на измерении электрических (сопротивление, ЭДС, сила тока) параметров электрохимических явлений, возникающих в исследуемом растворе.

В зависимости *от измеряемых электрических параметров* методы разделяются на две группы:

1. **Методы с наложением внешнего (постороннего) потенциала**, основаны на измерении электрохимических параметров при наложении на электроды внешнего потенциала.
2. **Методы без наложения постороннего потенциала**, основанные на измерении разности потенциалов, возникающих в электрохимической ячейке (потенциометрические методы).

По способу проведения подразделяются на:

Прямой метод – по измеренной физической величине рассчитывают концентрацию.

Косвенный метод – установление точки эквивалентности по зависимости электрического параметра раствора величины от объема прибавленного титранта.

К первой группе электрохимического метода относятся:

1. **Кондуктометрический метод** – измерение удельной электропроводности раствора электролита. Этот метод основан на законе Ома.
 $E = J \cdot R$ (E – напряжение в вольтах, J – сила тока в амперах, R – сопротивление в ом/см²).
2. **Полярографический метод** – изучение вольтамперной характеристики анализируемого раствора между однородными электродами.
3. **Кулонометрический метод** – измерение количества электричества, затраченного на электрохимическое превращение анализируемого вещества. Этот метод основан на законе Фарадея:

$$m = M \cdot J \cdot t / n \cdot F$$

Здесь: M – молярная масса вещества,

J – сила тока, t – время в секундах,

n – число электронов, F – число Фарадея.

Сущность потенциометрического анализа

Потенциометрический анализ – основан на измерении разности потенциалов между разнородными электродами, погруженными в анализируемый раствор.

Электроды с постоянной величиной потенциала называются стандартным электродом. К ним относятся хлорсеребряный электрод ($\text{Ag}^0/\text{AgCl}/\text{KCl}$) и каломельный электрод ($\text{Hg}^0/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$). Величину потенциалов в электроде рассчитывают по уравнению Нернста:

$$E_p = E^0 + 0,059 / n \lg [\text{Ox}] / [\text{Red}]$$

Здесь: E_p – равновесный потенциал, E^0 – стандартный потенциал,

n – число электронов, $[\text{ox}] / [\text{red}]$ – молярное отношение окисленной и восстановленной формы

Хлорсеребряный и каломельный электроды представляют собой металл, покрытый слоем своей труднорастворимой соли, которая находится в контакте с насыщенным раствором KCl. Хлорид ион, одноименный с анионом нерастворимого осадка, подавляет растворимость и без того малорастворимого осадка, таким образом, отношение $[\text{Ag}^+] / [\text{Ag}]$ не меняется, отношение $[\text{ox}]/[\text{red}]$ становится постоянным. Электроды, потенциал которых чувствителен к концентрации определяемых ионов, называют **индикаторными электродами**. Потенциал индикаторного электрода изменяется отношения концентрации окисленной и восстановленной формы анализируемого элемента (вещества).

Существуют два вида индикаторных электродов:

1. Металлическая пластинка, погруженная в раствор его соли. Например, медная пластинка, погруженная в раствор CuSO_4 или пластинка серебра, погруженная в раствор AgNO_3

$$E_M = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Cu}^{+2}] / [\text{Cu}^0] = 0,43 + 0,059 / 2 \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

Поскольку концентрация восстановленной формы в пластинке постоянна, величина потенциала электрода зависит от концентрации соответствующих ионов металлов.

- Ион селективные, мембранные (стеклянные) электроды, на поверхности которых возникает мембранный потенциал. Мембранный стеклянный электрод часто применяется на рН-метрах для определения концентрации $[H^+]$.

Устройство и принцип работы рН-метра

рН-метр состоит из электрохимической ячейки с анализируемым раствором, в которую погружены стандартный и индикаторный электроды, а также блока измерения разности потенциалов. рН-метр снабжают бюреткой для титрования и магнитной мешалкой.

Перед проведением измерений необходимо провести калибровку рН-метра, пользуясь шкалой стандартных буферных растворов.

Калибровка рН-метра выполняется нижеследующими буферными растворами:

№	Буферный раствор	$t^0 = 20^0C$, рН	Ёмкость буферного раствора моль/л
1	0,05 мол/л гидрооксалат калия	1,68	0,070
2	0,25 м гидрофталат калия	6,88	0,029
3	0,01 м бура	9,22	0,02
4	Ca(OH) ₂ насыщ. раствор	12,45	0,09

Сущность калибровки сводится к тому, что стрелку рН-метра с помощью ручки «калибровка» подводят на соответствующую величину рН буферного раствора, залитого в ячейку.

Принцип работы рН-метра

1. Подключение рН-метра к источнику сигнала.
2. Стекланные электроды промыть промывалкой и протереть фильтровальной бумагой.
3. В электрохимическую ячейку налить анализируемый раствор.
4. Электроды опустить в раствор на расстоянии 0,5-1 см от дна стакана.
5. Записать показания значений рН по шкале рН-метра.

Лабораторная работа

Определение массы серной кислоты в окрашенном растворе рН-метрическим титрованием

Одним из преимуществ инструментальных методов является то, что инструментальное титрование проводят без индикатора. Для иллюстрации такой возможности поставлена задача определения кислоты в окрашенном технологическом растворе, где использование кислотно-основных индикаторов не представляется возможным.

Выполнение работы: В электрохимическую ячейку объемом 50 см^3 с помощью пипетки Мора наливают $10,00 \text{ см}^3$ окрашенного анализируемого раствора серной кислоты, опускают магнитный смеситель и погружают туда индикаторный электрод и электрод сравнения. Доливают в стакан воды так, чтобы рабочие участки электродов погрузились в раствор и не касались магнитного смесителя. Устанавливают бюретку с титрантом (щелочью) над электрохимической ячейкой.

Потенциометрическое (рН-метрическое) титрование

До титрования включают магнитную мешалку и записывают величину рН раствора на рН-метре. В начале титрования прибавляют по 2 см^3 титранта, наблюдая прирост рН значений и записывают эти значения в нижеследующую таблицу:

$V_{\text{NaOH}}, \text{мл}$	ΔV	pH	ΔpH	$\Delta \text{pH} / \Delta V$

Прибавляют объем титранта сначала 2, 4, 6, 8 см³, затем, при заметном росте величины pH 9; 9,5; 10; 10,5; 11; 12 и далее по 2 см³ – 14, 16, 18, 20 см³. Скачок титрования наблюдается при небольшом изменении объема добавленного титранта между 9 – 11 см³. По данным таблицы строят график интегральной зависимости pH от объема титранта, израсходованного на титрование.

В некоторых случаях, при титровании слабых электролитов, скачок титрования получается не резким, в этих случаях строят дифференциальный график титрование в координатах $\Delta \text{pH} / \Delta V$ от объема прибавленного титранта.

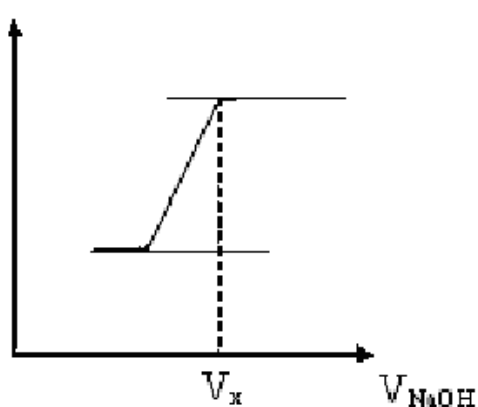


Рис. 1. Вид интегральной кривой титрования

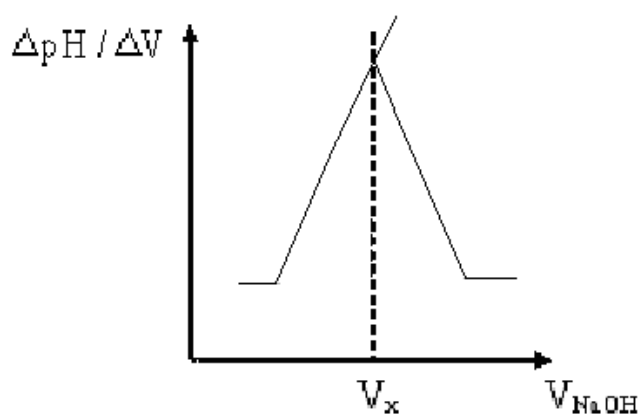


Рис. 2. Дифференциальный вид кривой титрования

Для определения объема титранта соответствующей точки эквивалентности опускают перпендикуляр на ось абсцисс из средней точки скачка титрования или максимума из графика дифференциальной зависимости.

Массу кислоты рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{1000}$$

Рассчитайте массу H_2SO_4 в 500 см^3 технологического раствора и его титр.

Контрольные вопросы

1. Сущность закона Нернста.
2. Виды применяемые электроды в потенциометрии.
3. Устройства прибора рН-метра.
4. Виды кривые в потенциометрии.

Тестовые вопросы

1. Сущность калибровочного графика.

- А) корректировка (исправление) показаний измерительного устройства с помощью эталонных растворов
- В) графическая зависимость показаний прибора от концентрации анализируемого вещества
- С) графическая зависимость показаний прибора от концентраций эталонных растворов анализируемого вещества
- Д) линейная зависимость показаний прибора от количества добавленного титранта
- Е) линейная зависимость показаний прибора от объёма раствора

2. Гипсохромное смещение в спектрах поглощения.

- А) повышение интенсивности полосы поглощения.
- В) понижение интенсивности полосы поглощения.
- С) длинноволновое смещение максимума полосы поглощения.
- Д) коротковолновое смещение максимума полосы поглощения.
- Е) Изменение окраски раствора в зависимости от поглощения их лучей.

3. Какую роль выполняет (дифракционная решётка) кварцевая призма и выходная щель в спектрофотометрах.

- 1) источника излучения 2) селектора
 - 3) детектора 4) преобразователя 5) монохроматора
- А) 1 В) 2 С) 5 Д) 3,4 Е) 2,5

4. Укажите источник излучения в методе фотоэлектроколориметрии.

- А) водородная лампа
- В) кислородноцезиевая лампа
- С) лампа накаливания
- Д) кварцевая лампа
- Е) дейтериевая лампа

5. Гиперхромный эффект в спектрах поглощения.

- А) повышение интенсивности полосы поглощения.
- Б) понижение интенсивности полосы поглощения.
- С) длинноволновое смещение максимума полосы поглощения.
- Д) коротковолновое смещение максимума полосы поглощения.
- Е) Изменение окраски раствора в зависимости от поглощения их лучей.

6. Укажите сущность ионообменной хроматографии.

- А) основан на обмене иона титранта с ионом анализируемого вещества
- В) основан на обратимом обмене ионов раствора титранта и ионита
- С) это равновесный обмен ионов стандартного вещества с определяемым ионом
- Д) обратимый обмен ионов анализируемой смеси с ионогенными группами ионита
- Е) осаждение ионов разделяемой смеси катионитами или анионитами

7. На каком законе основаны количественные определения методом кулонометрии.

- А) эквивалентов
- В) Ома
- С) Фарадея
- Д) Гей-Люссака
- Е) Пруста

8. Какой индикаторный электрод используется в рН-метрии.

- А) хлорсеребряный
- В) платиновый
- С) каломельный
- Д) ртутный капаящий электрод
- Е) стеклянный мембранный электрод

9. Какие электроды используются в полярографии.

- А) хлорсеребряный
- В) хингидронный
- С) каломельный
- Д) ртутный капаящий электрод

Е) стеклянный мембранный электрод

10. Батохромное смещение в спектрах поглощения.

А) повышение интенсивности полосы поглощения.

В) понижение интенсивности полосы поглощения.

С) длинноволновое смещение максимума полосы поглощения.

Д) коротковолновое смещение максимума полосы поглощения.

Е) Изменение окраски раствора в зависимости от поглощения их лучей.

Литература

1. 286-299
2. 446-457.
3. 218-229.
4. 220-226.

Занятие № 36

Определение массы Na_2SO_4 в растворе методом ионообменной хроматографии.

Цель занятия – дать понятие о хроматографических методах анализа. Определить массу Na_2SO_4 методом ионообменной хроматографии.

Значимость темы: Хроматографические методы анализа являются экспрессным, универсальным методом и применяются для качественного и количественного анализа лекарственных, а также биологически активных веществ. Знание теории и практические навыки, приобретенные на лабораторных занятиях, необходимы для изучения последующих тем.

Интеграция с профильными дисциплинами

Фармацевтическая химия	Подтверждение подлинности витаминов и лекарственных препаратов
Токсикологическая химия	Качественный и количественный анализ токсинов
Фармакогнозия	Изучение качественного и количественного состава лекарственных форм

Хроматография является современным физико-химическим методом и очень широко применяется для анализа лекарственных и биологически активных веществ.

Хроматографические методы – основаны на избирательном поглощении компонентов смеси твердыми (или жидкими сорбентами, нанесенными на твердый носитель) веществами-адсорбентами. Общая сущность хроматографических методов анализа сводится к тому, что анализируемая смесь веществ в составе подвижной фазы, то есть носителя (газа или жидкости), продвигаясь через стационарную, неподвижную фазу, разделяется из-за различного сродства разделяемых компонентов смеси к неподвижной и подвижной фазе.

Тонкослойная хроматография выполняется на тонком слое сорбента, нанесённого на пластинку. На стартовую линию, начерченную мягким карандашом на расстоянии 1,5 см от края хроматографической пластинки, наносят одну каплю смеси разделяемых компонентов и пластинку опускают в колонку со специально подобранной элюентной жидкой фазой. Анализируемая смесь веществ в составе подвижной фазы, продвигаясь через стационарную неподвижную фазу, разделяется из-за различного сродства разделяемых компонентов к неподвижной и подвижной фазе. После того, как линия смачивания элюентом (линия фронта) достигнет 10-12 см от старта, хроматографическую пластинку вынимают из колонки, сушат и опрыскивают специальными реагентами (проявителем), образующими окрашенные пятна хроматографическую пластинку в форме эллипса.

Качественный анализ проводят по величине R_f , вычисляемой отношением двух отрезков: расстояния от линии старта до центра пятна (а) на расстояние от линии старта до фронта (в) хроматографической пластинки.

По величине площади пятна выполняют количественный анализ.

Сущность и выполнение газо или газо-жидкостной хроматографии:

Газовая или газо-жидкостной хроматография проводится на стационарных приборах. Сущность метода заключается в следующем:

Через колонку, представляющую собой трубку небольшого диаметра, наполненную твердым сорбентом, при постоянной температуре, пропускают подвижную фазу газа, в составе которого имеется анализируемая смесь веществ. В хроматографической колонке протекает многократный процесс перераспределения разделяемых компонентов между подвижной и неподвижной фазами. На выходе из колонки разделенные на индивидуальные вещества компоненты смеси, поступают с потоком газа в детекторе и регистрируется в виде соответствующих сигналов.

Графическую зависимость интенсивности сигнала детектора от времени удерживания компонентов смеси в колонке называют **хроматограммой**, на которой каждой компоненте смеси отвечает соответствующий пик. По

времени удерживания вещества на колонке (положение пика на оси абсцисс хроматограммы) проводят качественный, а по площади пика количественный анализ.

Ионнообменная хроматография

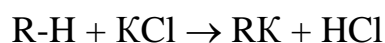
Ионнообменная хроматография основана на реакции ионного обмена между ионогенными группами ионита и анализируемого электролита.

Ионитами называют высокомолекулярные соединения, содержащие в боковой цепи ионогенные группы.

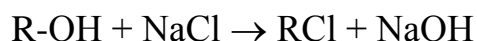
В зависимости от природы ионогенных групп, иониты подразделяются на:

1. **Катиониты** – иониты, обменивающие протоны на катион электролита. Например, катионит универсальный КУ-2 – в котором ионогенной группой является сульфогидрильная группа (SO_3H).
2. **Аниониты** – иониты, обменивающие ион гидроксила на **анион** электролита. Например, АВ-17 в боковой цепи содержит группу триметил аммония $(\text{CH}_3)_3\text{NOH}$.

При пропускании через колонку, наполненную катионитом, раствора электролита, из колонки вытекает кислота. При этом идет следующая реакция:



При пропускании через колонку, наполненную анионитом, раствора электролита, из колонки вытекает щелочь.



Элюат, вытекший из катионита, титруют алкалиметрически и вычисляют массу электролита.

Ионнообменная хроматография является универсальным методом и применяется при количественном определении сильных электролитов.

Иониты применяются также для опреснения морской воды.

Мерой работоспособности ионита является *удельная ёмкость катионита*.

Число миллиграмм эквивалентов катиона, удерживаемое одним граммом сухого катионита, называют удельной ёмкостью катионита.

Для определения ёмкости катионита 1 г сухого катионита заливают 100 мл 0,1 н раствора хлорида кальция, перемешивают, смывают из колонки элюат до нейтральной реакции и 25 мл аликвоты элюата титруют раствором щелочи точной нормальности, используя индикатор метилоранж. Вычисление удельной ёмкости проводят по формуле:

$$E = 4NKV \cdot 1000 / Q (100 - W) \quad \text{мг} \cdot \text{экв} / \text{г}$$

где NKV – нормальность щелочи (N), поправочный коэффициент (K) и объем щелочи (V).

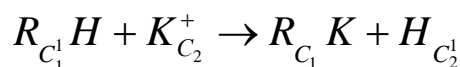
Q – масса сухого катионита,

W – влажность катионита, вычисляемая по формуле $W = (Q_{\text{влаж.}} - Q_{\text{сух.}}) 100 / Q_{\text{влаж.}}$

$Q_{\text{влаж.}}$ и $Q_{\text{сух.}}$ – соответственно массы влажного и сухого катионита.

Восстановление работоспособности (регенерацию) катионита проводят обработкой катионита 4% раствором соляной кислоты с последующим промыванием его водой до нейтральной среды.

Применив закон действующих масс к реакции ионного обмена:



Получим выражение константы:

$$K_p = C_1 \cdot C_2^1 / C_1^1 \cdot C_2$$

где C_1 и C_1^1 – концентрация ионогенных групп, замещающих протон,

C_2 и C_2^1 – общая и удержанная ионитом концентрация катиона.

Если $K_p = 1$ сорбируемость вытесняемого иона водорода и катиона одинаковы, то обмен не происходит. При $K_p > 1$ ионный обмен эффективен, а при $K_p < 1$ сорбируемость катиона меньше, чем протона, поэтому ионный

обмен невозможен. Чем больше разница констант ионного обмена разделяемых ионов, тем эффективнее их разделение.

Лабораторная работа

Определение массы Na_2SO_4 в контрольном растворе методом ионнообменной хроматографии

В начале работы проверяют среду элюата, вытекающего из колонки, наполненной набухшим катионитом КУ-2.

Удостоверившись в нейтральности среды элюата, в колонку с ионитом добавляют 10 см³ аликвотной части исследуемого раствора Na_2SO_4 . Скорость элюирования регулируют винтовым зажимом и устанавливают скорость – капля в секунду. Элюат собирают в колбу для титрования. Через некоторое время, проверив среду в капле элюата, наблюдают покраснение индикаторной бумаги как следствие обмена катиона электролита на протон ионита.

Колонку промывают до нейтральной среды и собранный элюат титруют раствором щелочи точной нормальности.

Массу электролита рассчитывают по формуле:

$$m_{Na_2SO_4} = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot \mathcal{E}_{Na_2SO_4}}{1000} \text{ г/см}^3$$

Контрольные вопросы

1. Сущность и основные понятия хроматографического метода.
2. Виды хроматографических методов:
 - а) по механизму разделения компонентов смеси;
 - б) по технике эксперимента;
 - в) по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фазы.
3. Сущность тонкослойной хроматографии, ее применение при качественном и количественном анализе.

4. Сущность осадочной и пиковой хроматографии и применение в анализе.
5. Сущность и применение ионообменной хроматографии.
6. Иониты и их разновидности.
7. Емкость катионита.
8. Регенерация катионита.

Ситуационные задачи

1. Рассчитайте по результату лабораторной работы массу Na_2SO_4 , содержащуюся в 500 мл контрольного раствора.
2. Предскажите среду элюата при пропускании морской воды через:
а) катионит, б) анионит, в) при пропуске элюата, вытекшего из катионит через колонку с анионитом.

Литература

1. 374-377
2. 402-446.
3. 261-278.
4. 242-251.

**Укажите последовательность работы определения
массы Na_2SO_4 по ионообменной хроматографии
(блиц-игра)**

№	Действия	I группа	II группа	Оценка перепод.	
				I	II
1.	Промыть колонку до нейтральной среды				
2.	Расчет массовой доли Na_2SO_4 в навеске				
3.	Элюирование исследуемого раствора до установления нейтральной среды элюата				
4.	Заправить колонку аликвотным объемом исследуемого раствора				
5.	Определить pH элюата				
6.	Отрегулировать оптимальную скорость элюирования				
7.	Алкалиметрическое титрование элюата, вытекшего из колонки				